

MnFe₂O₄ Hybridmaterialien als Grundlage für Magnetisch-Aktive Elastomere (MAE)

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von
Piotr Konrad Wagner, Dipl.-Chem.

2018

Referent: Prof. Dr. Robert H. Schuster

Korreferent: Prof. Dr. Ulrich Giese

Korreferent: Prof. Dr. Armin Feldhoff

Tag der Promotion: 11.09.2018

I was taught that the way of progress was neither swift nor easy.

Maria Skłodowska-Curie

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Robert H. Schuster bedanken, für die Möglichkeit meine Dissertation unter Seiner Aufsicht am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. anfertigen zu dürfen. Außerdem danke ich Ihm für die sehr interessante Aufgabenstellung, sowie die zahlreichen motivierenden Worte und exzellente Betreuung während meiner Arbeit. Für die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Herrn Prof. Dr. Armin Feldhoff. Darüber hinaus danke ich Dr. Ulrich Giese für den Vorsitz an der Promotionskommission, und für die kontinuierliche und übergreifende Unterstützung in allen Bereichen als verantwortlicher Abteilungsleiter und Institutsleiter. Für die Übernahme des Amtes als Prüfer danke ich Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro. Ebenso möchte ich Prof. Dr. Krzysztof Matyjaszewski danken für die Einladung zur wissenschaftlichen Zusammenarbeit als temporäres Mitglied Seiner Forschungsgruppe an der Carnegie Mellon University in Pittsburgh, USA.

Darüber hinaus danke ich allen Projektpartnern für den kreativen Austausch, der mich in meiner Arbeit ständig vorangebracht hat.

Des Weiteren, danke ich Herrn Dr. Thomas Alshuth. Seine innovativen Ideen, nicht nur im Bereich der Elastomerphysik, haben dazu beigetragen diese Arbeit auf den richtigen Weg zu leiten.

Ebenso gilt mein großer Dank Timo, Jenny, Stefan und Mircea. Unser nicht nur auf naturwissenschaftliche Themen beschränkter Austausch hat uns zusammengeschweißt. Besonders danke ich Timo für die gemeinsame Zeit am DIK die uns stark geprägt hatte.

Vielen Dank an Ben und Dominik die mir während meiner Zeit in Pittsburgh immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ferner danke ich dem Kollegen aus DIK und CMU für die stetige Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima. Weiterhin danke ich allen, die mich bei meinen Messungen und Untersuchungen unterstützt haben.

Für die Korrektur und die zahlreichen Verbesserungsvorschläge danke ich Anna Otte, Vera Meyer und Xenia Riemer.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung während des gesamten Studiums und der Promotion bedanken.

Kurzzusammenfassung

Unerwünschte Schwingungen, die in einer Vielzahl technischer Systeme auftreten, wie bei Fahrzeugen, Maschinen, Antriebsaggregaten, Brücken oder erdbebenbedingt bei Hochhäusern, werden nach dem Stand der Technik vermindert, indem über elastische oder viskoelastische Elemente eine Entkopplung oder eine Tilgung erreicht oder die Werkstoffdämpfung genutzt wird. Bei Elastomerbauteilen hängt der Erfolg der Schwingungsreduzierung wesentlich von der Zusammensetzung der Elastomere wie auch von der Konstruktion des Dämpfungselementes ab. Die eingesetzten passiven Dämpfungssysteme haben den entscheidenden Nachteil, lediglich in eng begrenzten Frequenzbändern ihre Funktion zu erfüllen, wobei außerhalb dieser Frequenzbänder deutliche Abstriche in der Funktion in Kauf genommen werden müssen. Da jedoch überwiegend wechselnde Betriebs- bzw. Schwingungserregungsbedingungen auftreten, kommt der Entwicklung einer sensorischen Erfassung der Schwingungserregung, als auch der kontinuierlich schaltbaren Adaption der schwingungsreduzierenden Systeme höchste Bedeutung zu. Kernziel der Arbeit ist die Entwicklung von Systemen zur Sensorik von Schwingungs- und Verformungsprozessen sowie von adaptiven Systemen zur Schwingungsreduktion auf der Grundlage maßgeschneiderter, funktionaler Elastomere mit orientiert eingebetteten magnetischen Mikro- und Nanopartikeln.

Dabei wurden magnetisch aktive Kompositmatrizen, unter anderem mit anisotropen Eigenschaften entwickelt in dem in ein Elastomersystem anorganische Partikel eingebunden wurden. Die Entwicklung neuartiger Magnetisch-Aktiver Elastomere (MAE) mit anisotropen Materialeigenschaften wird angestrebt. Um eine gute Verträglichkeit der Partikel mit der Polymermatrix sicherzustellen und die ausgeprägte Agglomerationstendenz zu unterdrücken, wurden verschiedene Methoden zur Oberflächenfunktionalisierung der magnetischen Materialien untersucht. Dies umfasst unter anderen das „*grafting from*“ Verfahren mittels Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), welches besonders gut geeignet ist, maßgeschneiderte Polymerstrukturen zu erzeugen. Zum Abschluss wurden die viskoelastischen Eigenschaften der MAE im modulierbaren Magnetfeld untersucht. Mittels so hergestellten MAE wurden die mechanisch-dynamischen Eigenschaften via Modulation des äußeren Magnetfeldes aktiv gesteuert. Zusätzlich wurde der Einfluss der anisotrop ausgerichteten Partikel, innerhalb der elastomeren Matrix, auf den Schalteffekt, mittels viskoelastischer Untersuchungen erforscht.

SCHLAGWÖRTER: Nanotechnologie, Nanopartikel, Superparamagnetismus, magnetisch-aktive Elastomere, schaltbare Elastomere, ATRP.

Abstract

Elastic or viscoelastic elements are often employed to reduce vibrations which appear in mechanical systems such as cars, bridges and machinery. The quality of this vibration damping effect depends directly on the elastomer compound and the construction of the material. Passive damping systems function only in defined frequency ranges. The applications of these systems are limited to a short damping frequency range for each elastomer material. Alternating wave motion conditions occur in most machinery and hence elastomer materials should exhibit an active change of internal damping.

To reduce the full range of working frequency, hydraulic mounts are used as adaptive systems for the reduction of vibrations. These systems are complex, difficult to scale down and tend to be very large and heavy. The primary aim of this work is to develop Magneto-Active Elastomers (MAE) which are composite materials consisting of magnetic particles embedded in a polymer matrix. The variation of the magnetic flux density makes it possible to control viscoelastic properties such as stiffness, storage modulus and the damping ratio in the polymer composites. The change in material properties (switching effect) is fast and reversible. The influence of the magnetic field has a direct observable effect on the dipole-dipole interaction between the particles. The material properties are also affected as a consequence of these magnetic interactions. These properties are the focus of much interest in technical damping systems.

For this study, soft magnetic MnFe_2O_4 Micro- and Nanoparticles which exhibit no coercivity and show high magnetic saturation were synthesized. In order to secure good compatibility with the Elastomer Matrix and to suppress the distinct Agglomeration tendency of the particles, several surface modification methods have been employed. This included “*grafting from*” technique via Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), which allows synthesis of custom-tailored Polymer architectures.

The measurements of viscoelastic properties as a function of magnetic flux density of these MAE samples showed that the storage modulus rose the magnetic flux density was increased. In this approach it was possible to develop material that has the capability to actively change and control viscoelastic properties. Additionally, the influence of anisotropic aligned particles (via magnetic flux density while cross-linking) within the elastomeric matrix, had been investigated by measurement of the change in viscoelastic properties.

KEY WORDS: nanoparticles, superparamagnetism, magneto-active elastomers, switchable elastomers, ATRP.

Abkürzungsverzeichnis

APOL	1-Amin-2-propanol
ATRP	engl. <i>Atom Transfer Radical Polymerization</i>
BA	Butylacrylat
BET	Gasadsorption Vermessung nach Brunauer, Emmett und Teller
BiBEP	2-(2-Bromoisobutyryloxy)ethyl)phosphonsäure
CDMSPBiB	1-(chlorodimethylsilyl)-propyl-2-bromoisobutyrate
CRP	engl. <i>Controlled Radical Polymerization</i>
DCM	Dichlormethan
DMAEMA	2-(dimethylamino)ethyl methacrylat
EA	Ethylacrylat
EBiB	Ethyl 2-bromoisobutyrat
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Et ₂ N	Diethylamin
FEG	engl. <i>Field Emission Gun</i>
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HMDZ	Hexamethyldisilazan
HPDE	2-Hydroxyethylphosphonsäuredimethylester
IUPAC	engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Massenmittel der Molmasse
M_z	Zentrifugenmittel der Molmasse (Z-Mittel)
MA	Methylacrylat
MAE	Magnetisch-Aktive Elastomere
MBP	methyl-2-bromopropionat
Me ₆ TREN	Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin
MMA	Methylmethacrylat
MP	Mikropartikel
MW	Molekulargewicht
MWD	Molekulargewichtsverteilung
nm	Nanometer
NMP	Engl. <i>Nitroxide mediated radical polymerization</i>
NMR	engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i>
NP	Nanopartikel
OS	Ölsäure
PDMS	Polydimethylsiloxan

PDMS MCR-12	Polydimethylsiloxan Makromolekül mit monocarbinol als Endgruppe, $M_w=1.000$ g/mol
PDMS MCR-22	Polydimethylsiloxan Makromolekül mit monocarbinol als Endgruppe, $M_w=10.000$ g/mol
phr	engl. <i>parts per hundred rubber</i> ; Massenanteile der einzelnen Bestandteile in Elastomermischung
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine
QD	engl. <i>Quantum Dots</i>
RAFT	engl. <i>Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	engl. <i>revolutions per minute</i> ; Umdrehungen pro Minute
RS	Ricinolsäure
SAM	engl. self-assembled monolayer Selbstorganisierende Monoschichten
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SPR	engl. <i>Surface Plasmon Resonance</i>
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TES	Triethoxyoctylsilan
TEOS	Tetraethoxysilan
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TPMA	Tris(2-pyridylmethyl)amin
μm	Mikrometer
XRPD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation und Zielsetzung.....	2
2	Stand des Wissens.....	6
2.1	Magnetismus	7
2.1.1	Diamagnetismus	10
2.1.2	Paramagnetismus	10
2.1.3	Ferromagnetismus	12
2.1.4	Antiferromagnetismus	14
2.1.5	Ferrimagnetismus	15
2.1.6	Superparamagnetismus.....	15
2.2	Struktur von MnFe_2O_4	16
2.3	Nanopartikel und Nanotechnologie	19
2.4	Syntheseverfahren zur Herstellung von Nanopartikeln.....	20
2.5	Oberflächenmodifizierung von Nanopartikeln.....	24
2.6	Polymere und Polymerisationsverfahren.....	26
2.6.1	Syntheseverfahren zur Herstellung von Polymeren	28
2.6.2	Kontrollierte radikalische Polymerisation via ATRP.....	30
2.6.3	Elastomere Werkstoffe	31
2.7	Magnetorheologischer Effekt und Magnetisch-Aktive Elastomere (MAE).....	32
3	Analytische Charakterisierungsmethoden.....	34
3.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	34
3.2	SQUID-Untersuchungen	35
3.3	Mößbauerspektroskopie	37
3.4	Thermogravimetrie	38
3.5	Adsorptionsmessung	39
3.6	Gel-Permeations-Chromatographie.....	40
3.7	^1H Kernspinresonanzspektroskopie.....	41
3.8	Hochauflösende 3D-Computertomographie.....	42
3.9	Rasterelektronenmikroskopie	44
3.10	Transmissionselektronenmikroskopie	46
3.11	Viskoelastische Untersuchungen.....	47
4	Experimenteller Teil.....	49
4.1	Herstellung von Manganferriten als Pulver.....	49
4.1.1	Synthese von Manganferrit-Mikropartikeln.....	49
4.1.2	Oberflächenfunktionalisierung von Manganferrit-Mikropartikeln	50
4.1.2.1	Funktionalisierung mit langkettigen Carbonsäuren	50
4.1.2.2	Funktionalisierung mit Organyltrialkoxysilanen.....	50
4.1.3	Herstellung von MAE mit Manganferrit-Mikropartikeln	51

4.2	Superparamagnetische Manganferrit Nanopartikel.....	52
4.2.1	Synthese von superparamagnetischen Manganferriten Nanopartikeln	52
4.2.2	Oberflächenfunktionalisierung von Manganferrit-Nanopartikeln.....	53
4.2.2.1	Funktionalisierung mit langkettigen Carbonsäuren	53
4.2.2.2	Funktionalisierung mit Organyltrialkoxysilanen.....	54
4.2.2.3	Funktionalisierung mit 2-Hydroxyethylphosphonsäuredimethylester	54
4.2.2.4	Funktionalisierung mit PDMS Makromolekülen	54
4.2.3	Herstellung von MAE mit Manganferrit-Nanopartikeln.....	56
4.3	ATRP und „grafting from“ der Nanopartikeloberfläche	56
4.3.1	Synthese von ATRP Initiatoren.....	57
4.3.1.1	Verfahren zur ATRP Probenentnahme und Analyse	58
4.3.2	Verfahren zur ATRP Reaktionen in Lösung	59
4.3.3	Verfahren zur ATRP Reaktionen – „grafting from“-Nanopartikel Oberfläche....	60
5	Ergebnisse und Diskussion	61
5.1	Charakterisierung von Manganferrit-Mikropartikeln.....	61
5.1.1	XRPD-Untersuchungen von Manganferrit-Mikropartikeln	62
5.1.2	SQUID-Untersuchungen von Manganferrit-Mikropartikeln.....	65
5.1.3	Mößbauerspektroskopische Untersuchungen von Manganferrit-Mikropartikeln .	68
5.1.4	Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Manganferrit-Mikropartikeln ..	70
5.1.5	Oberflächenfunktionalisierung von Mikropartikeln.....	71
5.2	Charakterisierung von Manganferrit-Nanopartikeln	74
5.2.1	XRPD-Untersuchungen von Manganferrit-Nanopartikeln	74
5.2.2	SQUID-Untersuchungen von Manganferrit-Nanopartikeln.....	75
5.2.3	Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Manganferrit-Nanopartikeln....	76
5.2.4	Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln	78
5.3	Nanopartikel Modifizierung via „grafting from“-ATRP Mechanismus.....	80
5.3.1	ATRP Testpolymerisation von Butylacrylat in Lösung aus freien Initiatoren.....	81
5.3.2	ATRP „grafting from“-MnFe ₂ O ₄ Nanopartikeloberfläche aus Ethylacrylat	82
5.3.3	ATRP Testpolymerisation von Methylacrylat in Lösung aus freien Initiatoren...	83
5.3.4	ATRP „grafting from“-MnFe ₂ O ₄ Nanopartikeloberfläche aus Methylacrylat	84
5.3.5	ATRP „grafting from“ MnFe ₂ O ₄ Nanopartikeloberfläche aus Methylmethacrylat.....	87
5.3.6	ATRP „grafting from“-MnFe ₂ O ₄ Nanopartikeloberfläche aus Butylacrylat	89
5.4	Charakterisierung von MAE	91
5.4.1	Untersuchung von Manganferrit-Mikropartikeln in medizinischen Weißöl Suspension.....	91
5.4.2	Untersuchung von MAE basierend auf Manganferrit-Mikropartikeln in Silikonkautschuk	94
5.4.2.1	Computertomographische Untersuchung von MAE basierend auf mit Ölsäure funktionalisierten Manganferrit-Mikropartikeln	95
5.4.2.2	Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf unfunktionalisierten Manganferrit-Mikropartikeln in Silikonkautschuk	97

5.4.2.3	Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit Ölsäure funktionalisierten Manganferrit-Mikropartikeln in Silikonkautschuk	99
5.4.2.4	Rheometrische Untersuchung von MAE, basierend auf mit Ricinolsäure funktionalisierten Manganferrit-Mikropartikeln in Silikonkautschuk	100
5.4.2.5	Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit TES funktionalisierten Manganferrit-Mikropartikeln in Silikonkautschuk	101
5.4.2.6	Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit TEOS funktionalisierten Manganferrit-Mikropartikeln in Silikonkautschuk	102
5.4.2.7	Zusammenfassung der rheometrischen Messergebnisse	103
5.4.3	Untersuchung von MAE basierend auf Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk	104
5.4.3.1	Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf unfunktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk.....	104
5.4.3.2	Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit TEOS funktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk.....	105
5.4.3.3	Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit Ölsäure funktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk.....	106
5.4.3.4	Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit Ricinolsäure funktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk.....	107
5.4.3.5	Rheometrische Untersuchung von MAE, basierend auf mit HPDE funktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk.....	108
5.4.3.6	Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit PDMS MRC-12 funktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk.....	109
5.4.3.7	Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit PDMS MRC-22 funktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk.....	110
5.4.3.8	Zusammenfassung der rheometrischen Messergebnisse	111
6	Zusammenfassung und Ausblick	114
7	Literaturverzeichnis.....	119
8	Anhang	128
8.1	Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen	128
8.2	Lebenslauf	130

1 Einleitung

Technische Anforderungen an die elastomeren Werkstoffe steigen jedes Jahr in Rahmen des allgemein vorankommenden technologischen Fortschrittes. Diese Entwicklung stellt eine Herausforderung für die Forscher und Entwickler in der Kautschuktechnologie dar. Im Bereich der Vibrationsdämpfung können konventionelle elastomere Werkstoffe nur einen bestimmten Frequenzbereich tilgen. Mithilfe von magnetisch-aktiven Elastomeren, die eine aktive Änderung der physikalischen Eigenschaften mittels Magnetfeld ermöglichen, ist es möglich den Frequenzbereich der Vibrationstilgung signifikant zu erweitern.

Elastomere, besitzen einmalige physikalische Eigenschaften, bestimmt durch die chemische Struktur und den molekularen Aufbau des Werkstoffes. Elastomere Werkstoffe zeigen bei einem einmaligen mechanischen Belastung und Entlastung-Zyklus, eine reversible Rückkehr in die Ursprungsform [1]. Die Flexibilität der Elastomere wird durch den kettenartigen Aufbau der Moleküle (Polymere) verursacht, die eine viel höhere Molekülbeweglichkeit aufweisen, verglichen mit anderen Werkstoffen. Gleichzeitig, die während der Vulkanisation aufgebaute kovalente Verbindungen resultiert in einer Netzwerkstruktur, welche die vorliegenden Polymerketten miteinander verbindet.

Elastomere werden hauptsächlich im Bereich der Reifenherstellung, Dichtungsanwendungen, Klebstoffen und flexiblen Dämpfungs- und Isolationsbauteilen verwendet. Die Bedeutung von Elastomeren wird verdeutlicht durch den Wert des für das Jahr 2020 projizierten weltweiten Umsatzes von ungefähr \$56 Billionen [2]. Andauernd wird im Bereich der Polymer- und Kautschukwissenschaften daran gearbeitet das Spektrum von all die positiven Eigenschaften diese Werkstoffe zu erweitern. So wird zum Beispiel seit dem Jahr 2000 an dem Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. in Hannover an innovativen Magnetisch-Aktiven Elastomeren (MAE) geforscht [3-7].

MAE [8-11] bieten eine einmalige Möglichkeit das Anwendungsspektrum von Elastomeren im technischen Bereich signifikant zu erweitern. Das Zusammenspiel von elastischen Eigenschaften eines vernetzten polymeren Netzwerkes mit der Schaltbarkeit der Orientierung vom magnetisch-aktiven Partikeln hat großes Potenzial bei der Neuentwicklung von intelligenten Systemen, z.B. für Dämpfungsanlagen, Aktuatoren oder Vibrations-Sensorik [12]. Hintergrund ist, dass homogen dispergierte magnetische Partikel sich im Elastomeren, unter Einfluss eines äußeren magnetischen Feldes entlang der Feldlinien orientieren. In Folge dessen, wird eine mechanische Spannung im Kompositmaterial erzeugt. Auf diese Weise werden Eigenschaften wie Steifigkeit, Speichermodul oder Dämpfung durch die Intensität und die räumliche Ausrichtung des magnetischen Feldes aktiv gesteuert.

In einem elastomeren Materialie stehen die Lebensdauer und die mechanischen Eigenschaften im direkten Zusammenhang mit der Homogenität der Dispersion und der Distribution von Zusatzstoffen in der elastomeren Matrix. Auch beim MAE ist dies ein wesentlicher Aspekt, welcher einen direkten Einfluss auf den Schalteffekt hat. Die Nanopartikel haben aufgrund ihres sehr hohen Oberfläche zu Volumen Verhältnisses, eine verstärkte Tendenz zu Agglomeration [13-16]. Um dieses Phänomen so gering wie möglich zu halten werden verschiedene Verfahren eingesetzt. Im Wesentlichen wird die Nanopartikeloberfläche so verändert, dass die Anziehungskräfte zwischen den Nanopartikeln reduziert werden, und die Wechselwirkung zur umgebenden polymeren Matrix erhöht wird. [17]. Dieses Phänomen ist in der Kautschuktechnologie bekannt und um ihm entgegenzuwirken wurden Verfahren entwickelt wie z.B. Silanisierung u.a. der Silica Nanopartikel [18]. Auf diese Art und Weise lassen sich die Anziehungskräfte zwischen den Partikeln wesentlich reduzieren und damit erhöht sich die Homogenität der Dispersion im Elastomer. Ein anderes Verfahren das sich sehr gut eignet um eine langzeitstabile Funktionalisierung zu generieren beruht auf einer direkten Polymerisation von der Partikeloberfläche ausgehend, mittels der sogenannten *grafting from* Methode [19].

Je besser die Dispersion der Partikel im Elastomer ist, desto besser sind die Eigenschaften der MAE [12]. Um dies zu erreichen, müssen die Partikel chemisch modifiziert werden. In den vergangenen Jahren wurden auf diesem Gebiet zahlreiche Untersuchungen von Matyjaszewski (Pittsburgh) vorgenommen und veröffentlicht [20, 21]. Aktuellere Arbeiten beschäftigen sich mit funktionalisierten magnetischen Nanopartikeln für biomedizinische Anwendungen [19].

1.1 Motivation und Zielsetzung

Zur Herstellung von magnetisch-aktiven Elastomeren sollen magnetische Partikel synthetisiert mit unterschiedlichen Größenbereichen (Nano- und Mikropartikel) auf Basis von Manganferriten synthetisiert werden. Die spinellbasierte Anordnung der Moleküle im Kristallgitter zeichnet sich durch hervorragende Superparamagnetische (beim Nanopartikeln) bzw. weichmagnetischen Eigenschaften (bei Mikropartikeln) mit hoher Sättigungsmagnetisierung aus.

Um überhaupt MAE herstellen zu können, sind magnetische Partikel erforderlich. Für diesen Zweck wurden MnFe_2O_4 (Manganferrite) Partikel auf Basis des Kopräzipitationsverfahrens synthetisiert [22-27]. Diese Synthesemethode ermöglicht Modifizierungen der Herstellungsparameter von Partikeln. Dies steht im direkten Zusammenhang mit verschiedenen Aspekte der Partikeleigenschaften wie z.B. die magnetischen Eigenschaften (Ferrimagnetismus vs. Superparamagnetismus) [28], der

Partikelgröße (Nanopartikel und Mikropartikel) und der Phasenmorphologie (kristallographische Struktur) welche analytisch bestimmt und miteinander verglichen werden. Am Ende wurden die Partikel auf deren Wirksamkeit im MAE evaluiert. Die Koprezipitationssynthese ermöglicht ein unkompliziertes Scale-Up des Verfahrens und führt somit zu einer Erhöhung der Menge an synthetisierten Partikeln, die notwendig für die Herstellung von MAE sind.

Die anorganische Oberfläche der MnFe_2O_4 Partikel ist inkompatibel mit der organomolekül-basierten Struktur der Elastomere. In Ergebnis kommt es zur verstärkten Agglomeration der Partikel in der Polymermatrix, was in einer inhomogenen Verteilung und Distribution der Partikel resultiert. Dies führt zur Fehlfunktion und im besten Fall zur deutlich verkürzten Lebensdauer und eingeschränkten Leistung der Werkstoffe. Mittels Oberflächenfunktionalisierung von unterschiedlichen Organomolekülen wird die Oberfläche der Partikel an die der Polymermatrix angepasst. Damit wird eine homogene Dispersion und Distribution der aktiven Füllstoffe innerhalb der Polymermatrix erreicht mit einer stark reduzierten Anzahl an Partikelagglomeraten. Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit ist die Herstellung von einer dichten Polymerhülle, die eine komplette Oberflächenbelegung der superparamagnetischen Nanopartikel anstrebt. Mittels „*grafting from*“-Methodik sollen mithilfe von kontrollierter (lebender) radikalischer Polymerisation via ATRP Verfahren Polymerketten von der Oberfläche der Nanopartikel ausgehend ausgebildet werden. So hergestellte Nanokomposite können Agglomerationsverhalten der Nanopartikel mittels der dichteren Oberflächenabschirmung auf ein Minimum herabsenken. Hier wird das Partikel in einer sehr dichten Polymerschicht eingeschlossen. In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Herstellung dieses Hybridsystems mithilfe von Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) [29-31]. Diese Methode ermöglicht den Einsatz verschiedener Monomere: polare und unpolare, wasserlösliche und wasserunlösliche. Damit lassen sich unter anderem Polymere mit gezielt entwickelten chemischen und physikalischen Eigenschaften synthetisieren. So hergestellte Hybridpartikel zeichnen sich auch dadurch aus, dass sie in einer sehr dichten Polymerhülle eingeschlossen sind. Dabei sollten die magnetischen Eigenschaften der Partikel nicht beeinträchtigt werden [32]. Der Schwerpunkt lag darauf die 1995 von Matyjaszewski vorgestellte Methode der Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP) via „*grafting from*“ zur langzeitstabilen Nanopartikelfunktionalisierung anzuwenden [4-5].

Auf Basis von Mikro- und Nano-Manganferriten wurden, im Rahmen dieser Arbeit, magnetische Elastomere produziert. Als polymerer Grundstoff wurde Silikonkautschuk verwendet. Aufgrund der höheren Bindungsenergie von Si-O (444 kJ/mol), im Vergleich zu C-O (339 kJ/mol) oder C-C (348 kJ/mol), bietet Silikonkautschuk einen besseren Schutz vor oxidativen Alterungsvorgängen. Um zusätzlichen Alterungsschutz vor Ionendiffusion aus dem anorganischen Partikeln in der Kautschukmatrix und um

gleichzeitig bessere Dispersion und Distribution in dem Kautschuk zu erreichen, wurden verschiedene Oberflächenmodifizierungen vorgenommen, inkl. „*grafting from*“ mittels ATRP. MAE wurden jeweils mit und ohne von einem Magnetfeld induzierte Partikelausrichtung vernetzt, um die Unterschiede in physikalischen Eigenschaften miteinander vergleichen zu können.

Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit besteht darin, dass die magnetischen Partikel in der Elastomermatrix so dispergiert werden, dass kaum Agglomerate entstehen. So hergestellte MAE sollten die mechanisch-dynamischen Eigenschaften (u.a. Dämpfung, Speichermodul und Steifigkeit) mittels äußeren Magnetfelds aktiv und umgekehrt [33] steuern lassen. Antizipiert wird ein Vergleich von physikalisch-mechanischen Eigenschaften zwischen anisotropen und unausgerichteten Elastomerproben. Diese intelligenten Systeme wecken ein großes Interesse seitens der Industrie. Von der praktischen Erprobungen im Bereich der aktiven Vibrationsdämpfung von Hubschraubersitzen berichtet Hiemenz *et al.* [34] in seiner Veröffentlichung.

Das Hauptziel dieser Dissertation ist die Entwicklung einer magnetisch aktiven Kompositmatrix mit anisotropischen Eigenschaften. Dabei sollen in ein Elastomersystem anorganische Partikel eingebunden werden. Die Entwicklung neuartiger MAE mit anisotropischen Materialeigenschaften wird angestrebt. Das Augenmerk wird auf ein besseres Verständnis der Eigenschaften der elastischen Deformationsverhalten der Elastomere im Zusammenspiel mit der magnetisch-aktiven Manganferritnetzwerkstruktur innerhalb der Polymerstruktur gelegt.

Der Lösungsweg (siehe Abbildung 1) beinhaltet fünf Hauptschritte die zur Zielsetzung der Herstellung und Quantifizierung der MAE führen. Als erstes sollen magnetische Partikel mit unterschiedlichen Partikelgrößen naßchemisch synthetisiert werden. Dies beinhaltet ferrimagnetische MnFe_2O_4 Mikropartikel und die vorwiegend superparamagnetischen MnFe_2O_4 Nanopartikel. Um die Partikel mit bestmöglichen magnetischen Eigenschaften zu identifizieren, ist ein breites Spektrum an analytischen Charakterisierungsmethoden zu verwenden, wie unter anderem XPRD, SQUID, Mößbauerspektroskopie und mikroskopische Verfahren wie TEM- und REM-Analysen.

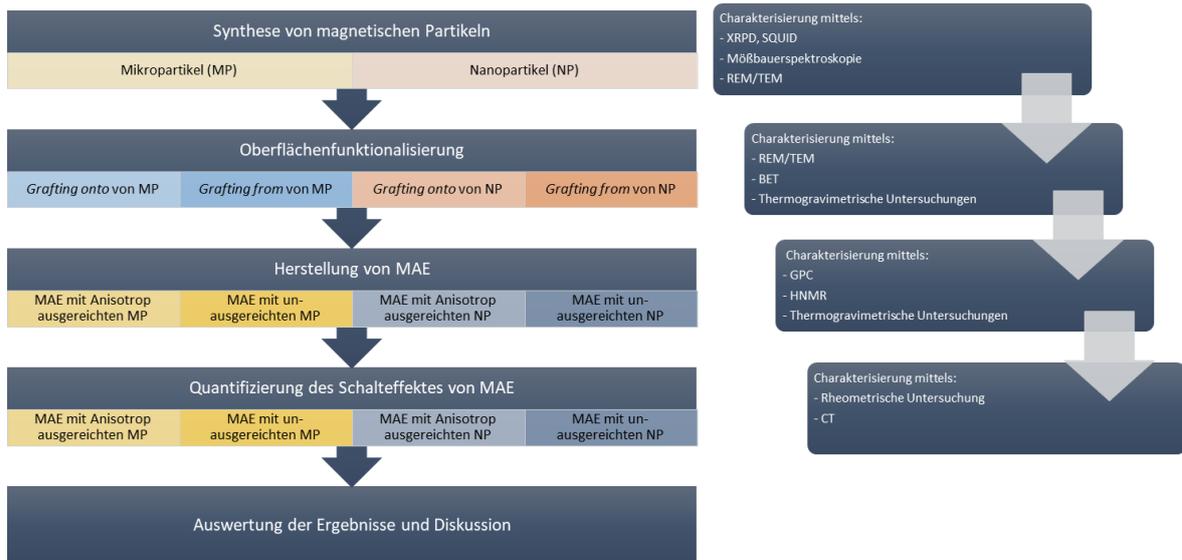


Abbildung 1 Schematische Darstellung des Lösungsweges dieser Arbeit

Im weiteren Schritt soll der magnetische Effekt und die Schaltbarkeit der mechanischen Eigenschaften untersucht werden und zum Schluss mit analytischen Charakterisierungsmethoden quantifiziert werden.

2 Stand des Wissens

Dieser Teil der Arbeit beschreibt die theoretischen Grundlagen und verschafft Überblick über den Forschungsstand. Besonders wird hierbei auf Magnetismus, Struktur der MnFe_2O_4 und die Synthese der Mikro- und Nanopartikel eingegangen. Zusätzlich werden auf verschiedene Methoden der Oberflächenfunktionalisierung behandelt mittels unterschiedlichen Organomolekülen. Dabei wird die Oberfläche der Partikel an die der Polymermatrix angepasst.

Zunächst werden Nanopartikel in einem Bottom-Up Vorgang hergestellt. Dabei sollen die Ausgangskemikalien und der Syntheseweg einen späteren Scale-Up für industrielle Anwendungen ermöglichen. Eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz solcher Nanopartikel im industriellen Maßstab, ist eine möglichst enge Partikelgrößenverteilung zu erreichen und sollte durch gezielte Variation der Reaktionsbedingungen während der Partikelsynthese erzielt werden. Die Oberfläche der Nanopartikel soll eine spätere Funktionalisierung ermöglichen, damit ein Kern-Schale-System eine bessere Dispersion und Distribution der Partikel in der Polymermatrix ermöglicht. Des Weiteren sollen die Partikel damit vor Korrosion (Degradation der Kristallstruktur) geschützt werden. Die ausgewählte Beschichtungsmethode soll außerdem eine spätere Ausbildung von festen kovalenten Bindungen mit der Elastomermatrix ermöglichen.

Eines der besonderen Merkmale der Nanopartikel ist die viel größere spezifische Oberfläche und eine hohe Oberflächenenergie, die zu Agglomeration führt. Es gibt mechanische oder physikalische Verfahren, wie Ultraschallbadbehandlung, um diesem Verhalten entgegenzuwirken. Diese sind aber von kurzer Wirkungsdauer. Um dauerhaft der Agglomerationsneigung der Partikel entgegenzuwirken, bieten die chemischen „grafting from“ und „grafting onto“-Oberflächenbehandlungsmethoden effizientere und effektivere Alternativen zu physikalischen/mechanischen Verfahren. Ein weiterer positiver Einfluss der chemischen Oberflächenfunktionalisierung ist die viel bessere Dispersion und Distribution der Partikel innerhalb der Polymermatrix.

Im dritten Teilschritt dieser Arbeit soll die Vernetzung der MAE und die Quantifizierung der Homogenität der Kompositwerkstoffe verfolgt werden. Kritischer Aspekt dabei wird die effektive Unterbindung der Agglomerationsneigung der Nanopartikel sein. Im Weiteren wird das Augenmerk auf den Vergleich der Partikel Verteilung in den MAE Proben, die konventionell ohne Einfluss des anisotropen Magnetfeldes vernetzt werden, mit denen die in einem homogenen Magnet ausgerichtet vernetzt werden, gelegt.

Zur Überprüfung der Zielsetzungen werden mehrere Untersuchungsmethoden von Bedeutung sein. Zunächst sollen die hergestellten Nanopartikel in Bezug auf deren

Größenverteilung (XRPD, TEM, REM), Porosität (BET), Funktionalisierungsgrad (TGA, GPC, $^1\text{H NMR}$) und magnetischen Eigenschaften (SQUID, Mößbauer Spektroskopie) charakterisiert werden. Nach der erfolgreichen Einbettung der Nanopartikel in der Matrix erfolgt die Untersuchung des Dispersionsgrades (REM, TEM, industrielle Computertomographie). Dabei soll eine mögliche Vorzugsrichtung der Nanopartikel für die angestrebte Anisotropie des Materials systematisch untersucht werden. Zum Schluss folgen rheometrische Untersuchungen der MAE die den Einfluss des Magnetfeldes auf die Änderung der physikalischen Eigenschaften des Kompositmaterials quantifizieren.

2.1 Magnetismus

Der magnetische Effekt und magnetische Materialien im Allgemeinen haben die Menschheit schon immer fasziniert. Schon im antiken Griechenland waren einzigartige Eigenschaften von einem ganz bestimmten Eisenerz bekannt, das wir heute unter den Namen Magnetit kennen [35]. Die einzelnen Stücke dieses Eisenoxides hatten sich entweder angezogen oder gegenseitig abgestoßen, abhängig davon wie diese zueinander orientiert waren. Wenn das Material sich frei bewegen konnte, schien es in eine ganz bestimmte Richtung zu zeigen, nämlich entlang der Nord-Süd Achse. All diese Eigenschaften konnten durch mechanischen Kontakt mit metallischen Eisen, an dieses auch übertragen werden. Andere Metalle aber, wie z.B. Gold und Silber, schienen gegen diesen Einfluss inert zu sein.

Im Jahr 1296 entstand die erste wissenschaftliche Überlieferung von Experimenten mit Magneten [35, 36]. So beschrieb Peter der Pilger von Maricourt in seinem Werk „Epistola“ die Bewegung der Kompassnadel, und postulierte die Existenz der Magnetpole. Auf das erste Werk der modernen Wissenschaft musste man bis ins 16te Jahrhundert warten. William Gilbert, Physiker am Hofe von Königin Elisabeth I, beschrieb im Werk “On the Magnet, Magnetic Bodies also, and on the Great Magnet the Earth, a New Physiology, Demonstrated by Many Arguments and Experiments” Ergebnisse seiner Versuche. Die wichtigste Erkenntnis seiner Arbeit bestand darin, dass er als erster postulierte, dass die Erde selbst magnetisch ist.

Die Entdeckung des Elektrons im 19ten Jahrhundert ermöglichte dem dänischen Wissenschaftler Hans Christian Ørsted bahnbrechende Fortschritte im Bereich des Elektromagnetismus [37]. Während eines Vortrages bemerkte Ørsted, dass die Orientierung der Kompassnadel vom aktiven elektrischen Schaltkreis beeinflusst wird. In Folge postulierte er, dass es einen Zusammenhang zwischen Elektrizität und Magnetismus gibt. Diese Entdeckung zusammen mit dem allgemeinen wissenschaftlichen und technischen Fortschritt ebneten im 20sten Jahrhundert Wissenschaftler wie z.B. Weiss, Bohr, Heisenberg, Pauli und Dirac den modernen Magnetismus zu beschreiben.

Basierend auf den Zusammenhang zum elektrostatischen Phänomen, kann Magnetismus als Wechselwirkung zwischen magnetischen Polen p_1 und p_2 in dem Abstand r zueinander [38-41] beschrieben werden. Diese Relation ist analog zum Coulomb-Gesetz, das die Kraft zwischen zwei Punktladungen oder kugelsymmetrisch verteilten elektrischen Ladungen beschreibt.

$$F = \frac{p_1 p_2}{4\pi\mu_0 r^2} \quad (2.1)$$

Der Betrag der Kraft F ist proportional zum Produkt der beiden Ladungsmengen (p_1 und p_2) und umgekehrt proportional zur magnetischen Feldkonstante μ_0 und dem Quadrat des Abstandes der Kugelmittelpunkte r . Um diese Aussage zu vervollständigen kann man auch sagen, dass das angelegte magnetische Feld H_0 , welches den magnetischen Pol erzeugt, die Kraft F ausübt, welche proportional mit der Stärke p des magnetischen Feldes H_0 zunimmt [40].

$$F = p H_0 \quad (2.2)$$

Elektrische und magnetische Phänomene sind eng miteinander verknüpft und beeinflussen sich gegenseitig. Es gibt aber wesentliche Unterschiede. In Abbildung 2 sind zwei Punktladungen zu erkennen (rechts) mit den entsprechend schematisch dargestellten elektrischen Feldlinien die sich von dem Ladungsträgern heraus in der Umgebung radial konzentrisch ausbreiten. Der Verlauf dieser elektrischen Felder wird von der Gegenladung beeinflusst. Der untere Teil dieser Abbildung zeigt den Kreisstrom (Stromverlauf von links nach rechts) mit den markierten Durchstoßpunkten (in der Ebene).

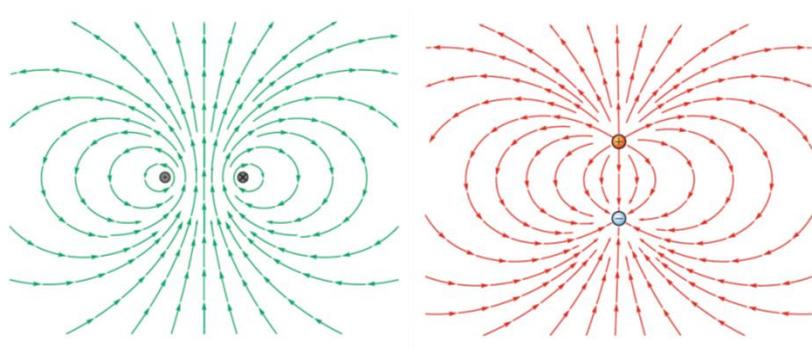


Abbildung 2 Gegenüberstellung von magnetischen Feldlinien (linkes Bild) mit Verlauf der elektrischen (rechtes Bild) [41]

Beide Feldarten verlaufen konzentrisch, jedoch sind die Unterschiede wesentlich bei den kleineren Abständen zwischen den Polen. Um die Magnetfeldstärke H zu definieren, welche vom stromführenden Leiter verursacht wird, kann auch die magnetische Induktion oder Kraftflussdichte B beschrieben werden. Diese sind proportional zueinander.

$$B = \mu_0 H \quad (2.3)$$

Zu berücksichtigen ist aber die Tatsache, dass die Materie im Magnetfeld eine andere Kraftflussdichte im Vergleich zum Vakuum hat. Diese Gleichung übertragen auf einen Körper im homogenen Magnetfeld wird ergänzt durch die Magnetisierung M :

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.4)$$

Die beiden Vektoren M und H sind generell zueinander proportional (nicht aber bei fehlender magnetischer Anisotropie [42]). Damit gelten für die isotropen Stoffe:

$$M = \chi H \quad (2.5)$$

Dabei ist χ eine dimensionslose Konstante, die als magnetische Suszeptibilität bezeichnet wird und steht im Zusammenhang zur magnetischen Permeabilitätszahl μ_R .

$$\mu_R = 1 + \chi \quad (2.6)$$

Diese Zahl stellt das Verhältnis zwischen Kraftflussdichte innerhalb und außerhalb der Materie her.

$$\mu_R = \frac{B_{\text{innen}}}{B_{\text{außen}}} \quad (2.7)$$

Dabei legen diese beiden Größen die Grundlage für die Klassifizierung der Stoffe anhand der nichtkooperativen magnetischen Erscheinungen wie Diamagnetismus und Paramagnetismus (siehe Abbildung 3).

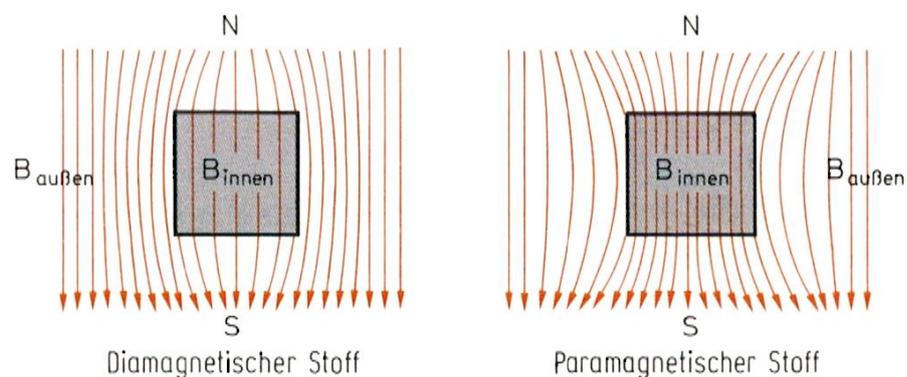


Abbildung 3 Schematische Darstellung des Verhaltens von diamagnetischen und paramagnetischen Stoffen unter Einfluss von äußeren Magnetfeld[43]

Die Untersuchungen zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität und die dazugehörigen Rückschlüsse auf den Zusammenhang mit der Elektronenkonfiguration von

verschieden Stoffen wurden von Physik Professor Paul Langevin erstellt. Seine Arbeit war auch Grundlage für die Entstehung des entsprechenden Gebietes der Naturwissenschaften [44].

2.1.1 Diamagnetismus

Diamagnetismus ist ein Effekt der zuerst von Sebald Justinus Brugman beschrieben wurde [45]. Der Niederländer beobachtete, dass Bismut- und Antimon- Erze von magnetischen Kräften abgestoßen werden. Er hat aber aufgrund der schwachen Ausprägung dieser Beobachtung keine weiteren Untersuchungen unternommen. Nach heutigem Stand des Wissens wird Diamagnetismus durch den quantenmechanischen Effekt erzeugt, der bei allen Stoffen, deren Atome, Ionen oder Moleküle vollständig besetzte Schalen oder Unterschalen aufweisen, vorhanden ist. Laut Definition ist die magnetische Suszeptibilität bei diamagnetischen Materialien $\chi < 0$ aufzuweisen. Diese Eigenschaft resultiert in einer Abstoßung der äußeren Magnetfelder. Dabei werden durch die vollständig besetzten Schalen aus dem Inneren der Materialien, die magnetischen Kräfte, wie auf Abbildung 3 (links) schematisch dargestellt, abgestoßen.

2.1.2 Paramagnetismus

Viele Stoffe werden im Gegensatz zu Diamagneten ins Magnetfeld hineingezogen. Dieses Phänomen, welches wir als „Paramagnetismus“ bezeichnen, wurde ursprünglich als „Magnetismus“ beschrieben. Erst im Dezember 1845 hatte William Whewell in einem Brief an Michael Faraday zum ersten Mal den Begriff „Paramagnetismus“ formuliert [45]. Atome die über ungepaarte Elektronen in den Schalen oder Unterschalen verfügen, haben ein permanentes magnetisches Moment. Daraus resultiert $\chi > 0$, das unabhängig vom äußeren Magnetfeld ist. Zu beachten ist aber, dass ohne Einfluss des äußeren Feldes, die magnetischen Momente statistisch verteilt sind und im Ergebnis heben sich diese gegenseitig auf. Damit wirkt das Material magnetisch neutral. Erst durch die Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld, erfolgt eine Neuorientierung der magnetischen Momente des Stoffes entlang des Magnetfeldvektors.

Auf der mikroskopischen Ebene hat die Entstehung des Paramagnetismus zwei Hauptursachen. Zum Einen wird dieser durch die Rotation des Elektrons um seine Achse hervorgerufen, wodurch ein Spinmoment erzeugt wird. Zum Anderen wird dieser ergänzt durch das Kreisen der Elektronen um den Atomkern und dem daraus resultierenden Bahndrehmoment.

Weiterhin, verfügt die paramagnetische Materie über isolierte Zentren mit ungepaarten Elektronen. Diese verursachen bei sinkenden Temperaturen eine Zunahme der

Suszeptibilitätswerte. Dabei sind die Dipole unter dem Einfluss des äußeren Magnetfelds bestrebt sich mit deren Moment-Drehachse entlang des Feldvektors zu orientieren. Diesem energetisch günstigen Zustand wirkt der stärkere thermodynamische Einfluss der steigenden Temperatur entgegen. Damit beeinflusst die Zunahme der Entropie diese abgestimmte Orientierung der Moment-Drehachse der Dipole negativ. Dieser Zusammenhang wurde 1895 von Pierre Curie beschrieben [46]. Dabei hat er beobachtet, dass die magnetische Suszeptibilität χ_{para} von paramagnetischer Materie im umgekehrten proportionalen Verhältnis zur absoluten Temperatur T steht.

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \quad (2.8)$$

C stellt dabei die substanzspezifische Konstante dar. Dieses Gesetz hat keine absolute Wirkung, und ist auf moderate Magnetfelder und nicht allzu tiefe Temperaturen begrenzt. Damit ist ein erkennbarer Unterschied zwischen Diamagnetismus und Paramagnetismus gegeben. Die χ_{dia} ist ein temperaturunabhängiges Phänomen das dem χ_{para} reziprok proportional zur absoluten Temperatur steht (siehe Gleichung (2.8)).

Der französische Wissenschaftler Pierre Weiss hat in seiner Forschungsarbeit festgestellt, dass das *Curie-Gesetz* nur für wenige Stoffe anwendbar ist. Er stellte fest, dass die *Curie-Gleichung* (2.8) durch den Parameter Θ korrigiert werden kann [47].

$$\chi_{para} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.9)$$

Dabei wird mit Θ die kooperative Wechselwirkung berücksichtigt, die durch die Ausrichtung der magnetischen Dipole von benachbarten Zentren verursacht wird.

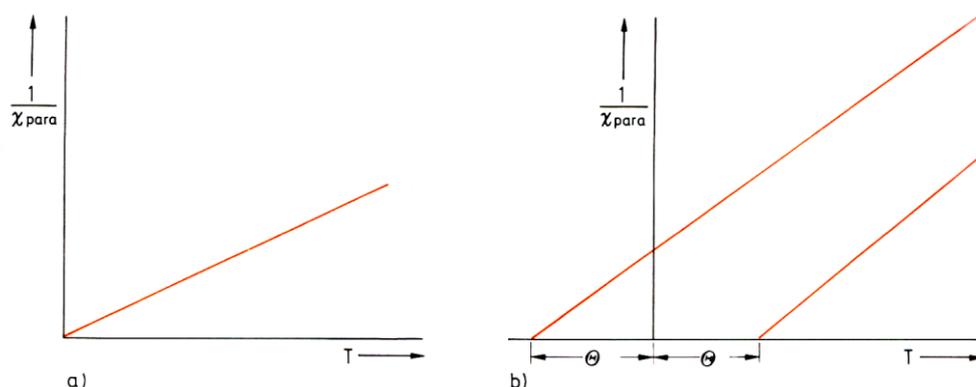


Abbildung 4 Darstellung der Abhängigkeit von Suszeptibilität vs. Temperatur bei a) Curie-Gesetz und b) Curie-Weiss-Gesetz [43]

Die Unterschiede zwischen dem ergänzten *Curie-Weiss-Gesetz* (2.9) und dem *Curie-Gesetz* (2.8) sind graphisch als Diagramm (Abhängigkeit der reziproke Suszeptibilität vs. Temperatur) in Abbildung 4 dargestellt.

2.1.3 Ferromagnetismus

Bei den zuvor beschriebenen magnetischen Phänomenen erfolgt keine kooperative Wechselwirkung zwischen den Atomen, Ionen oder den Molekülen. Beim kooperativem Magnetismus findet bei entsprechend niedrigen Temperaturen ein Übergang von paramagnetischen in 3D orientierten Wechselwirkung statt, wie Ferro-, Ferri, und Antiferromagnetismus. Dieser richtende Effekt von verkuppelten Spins der Dipole resultiert in bevorzugten Orientierungen dieser Spins, verursacht durch die Wechselwirkung von Elektronen mit externen Zentren.

Die Spinkopplung zwischen benachbarten Atomen verursacht ein Phänomen, bei dem sogar ohne Einfluss eines äußeren Magnetfeldes eine konzertierte parallele Ausrichtung der einzelnen Spinmomente entsteht. Diese magnetische anisotrope Ausrichtung der Spins wird durch den thermodynamischen Einfluss verändert. Abbildung 5 erklärt diesen Zusammenhang anhand einer Computer-Simulation von Magnetisierung ohne äußeres Magnetfeld in einem zweidimensionalen *Ising-Modell*. Die Wechselwirkungsenergie E zwischen den benachbarten Spins kann eine Parallele ($-E$) und Antiparallele (E) Ausrichtung annehmen. Bei hohen Temperaturen kann man fast keine organisierte Spinkopplung erkennen. Erst beim Abkühlen bis auf $T = 0,4E/k$ erfolgt eine konzertierte Ausrichtung der Spinmomente in ferromagnetischer Anordnung. Dieser Wert entspricht der *Curie-Temperatur*.

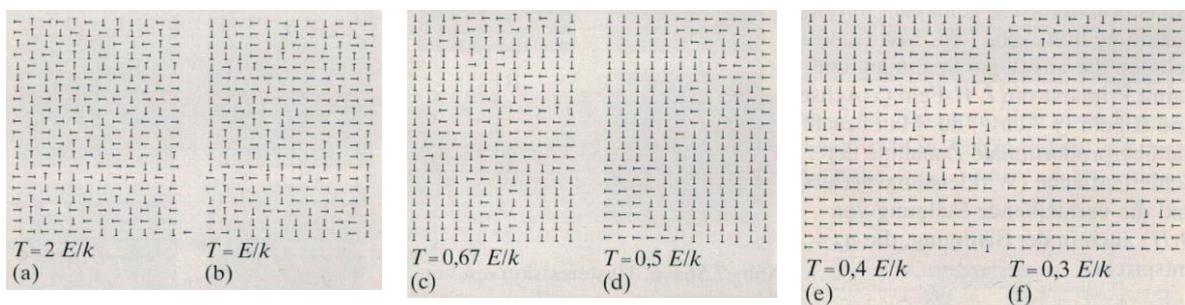


Abbildung 5 Computer-Simulation von spontaner Magnetisierung ohne äußeres Magnetfeld in einem zweidimensionalen *Ising-Modell* bei fallender Temperatur von a bis f [38]

Die Grundlage für die Erklärung des kollektiven 3D Magnetismus wie zum Beispiel Ferromagnetismus, kann auf Basis der quantenmechanischen Theorie von Schrödinger erstellt werden. Heisenberg und Dirac waren die ersten, die eine quantenmechanische Grundlage für diese Art von Magnetismus vorgestellt hatten, das im Werk „Zur Theorie des Ferromagnetismus“ [48-50] zusammengefasst wurde. Beide Wissenschaftler haben festgestellt, dass quantenmechanische Phänomene existieren die darauf hinweisen, dass tatsächlich wirksame Wechselwirkungen zwischen Elektronenspins mit übereinstimmender Wellenfunktion der Orbitale existieren.

Ferromagnetische Materie ist in ihrer gesamten Fläche nicht einheitlich magnetisch ausgerichtet. Die Gesamtausrichtung mittelt sich aus sogenannten Weisschen-Bereichen. Dabei erfolgt laut der *Bitter-Methode* eine Drehung der Magnetisierung in der Ebene der Wand [51]. Hierfür hatte er für den Nachweis eine ferromagnetische Probe mit einer kolloidalen Lösung ferromagnetischer Teilchen (z.B. Magnetit Fe_3O_4) beschichtet. Es sammelten sich dabei Teilchen an Stellen mit hohen großen Gradienten des Streufeldes, die sogenannten *Bloch-Wände* [52].

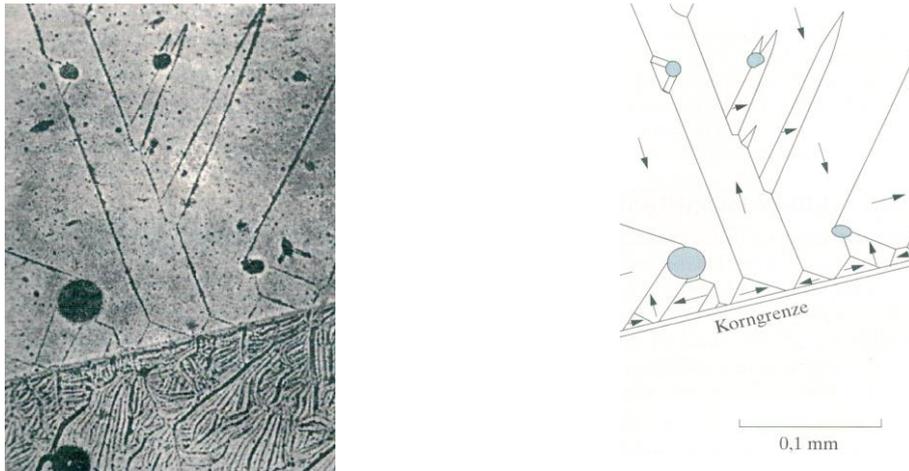


Abbildung 6 Bitter-Streifen auf der Oberfläche von Siliciumeisen beschreiben die Drehung der Magnetisierung in der Ebene der Wand. Grau dargestellt sind Orte der Setzung von Kolloidalen Magnetit an dem Bitter-Streifen [38]

Unter dem Lichtmikroskop können diese Bereichswände an den Stellen der Ansammlung der Teilchen beobachtet werden (Abbildung 6).

Ferromagnetika (ferromagnetische und ferrimagnetische Stoffe) weisen eine Hysterese-Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte von der magnetischen Feldstärke auf.

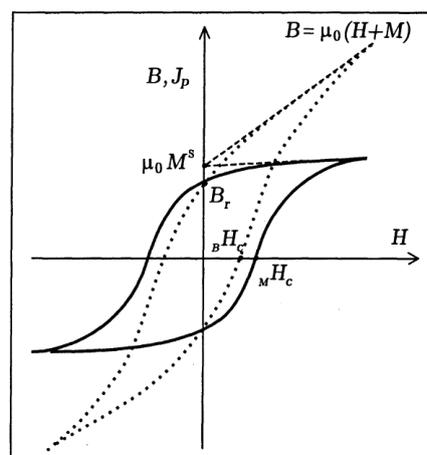


Abbildung 7 Hysterese-Schleife von ferromagnetischen und ferrimagnetischen Stoffen. $B(H)$ stellt die Induktionskurve in Zusammenhang zu Magnetisierung $M(H)$ dar [42]

Unter dem Einfluss vom äußeren magnetischen Feldern kommt es zur Ausrichtung der Weisschen Bezirke entlang des Feldes. Bei steigender Feldstärke $B(H)$ gelangt das

Material an die Grenze der Magnetisierung M^S (Sättigungsmagnetisierung; Abbildung 7). Dabei wird eine maximal erreichbare Spinausrichtung erzeugt. Fällt die Feldstärke auf den Nullwert sinkt die Magnetisierung und erreicht den Punkt der sogenannten Remanenzmagnetisierung (B_r). Dieser Zustand wird bei hartmagnetischen Materialien als Permanentmagnetisierung beschrieben.

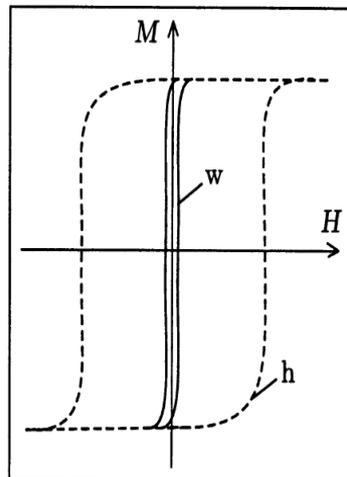


Abbildung 8 Hysterese-Schleifen für magnetisch hartes (h) und weiches (w) Ferromagnetika [42]

Im Gegensatz zu hartmagnetischen Werkstoffen, weisen weichmagnetische Materialien einen Hysterese-Abfall, eine rasche Ummagnetisierung, auf. Dies wird durch den schmalen und flachen Verlauf der Hysterese-Linien hervorgebracht (Abbildung 8).

2.1.4 Antiferromagnetismus

Louis Néel hat feststellen können, dass bestimmte Magnetika bei fallenden Temperaturen eine einmalige diamagnetische Ordnung aufweisen. Unterhalb eines bestimmten Umschlagpunktes (*Néel Temperatur*), kommt es zur spontanen Ordnung von benachbarten magnetischen Spins in der untersuchten Materie, wobei die Sättigung der Ausrichtung bei 0-K erreicht wird. Dieses, von den Elektronenspins verursachte Phänomen, erzeugt die antiparallele Kopplung gleich großer Momente in den einzelnen *Weisschen Bezirken*. Néel stellte fest, dass dieser antiferromagnetischer Effekt sich phänomenologisch dem Ferromagnetismus zuordnen lässt. Dabei stehen in kubisch- oder tetragonal innen-zentrierten Gittern, die Dipole aller Ionen in dem Ecken eines Gittersystems, antiparallel zu Dipolen der innen-zentrierten Ionen.

Antiferromagnetische Stoffe weisen einen Teil der atomaren Spins, die untereinander eine parallele Ausrichtung besitzen, auf. Nur der restliche Teil weist eine antiparallele Ausrichtung auf. In ferromagnetischen Stoffen gestaltet sich die Ausrichtung anders. Dabei sind die Elektronenspins in einem *Weisschen Bezirk* parallel ausgerichtet, wobei die Wechselwirkung zwischen verschiedenen *Weisschen Bezirken* nicht parallel ist. Nur bei

dem Antiferromagnetismus überlappen die verschiedenen *Weisschen Bezirke* und bilden eine Untergitterstruktur. Viele Fälle weisen auf, dass die Antiferromagneten zwei Untergitterebenen antiparallel zueinander ausgerichtet sind.

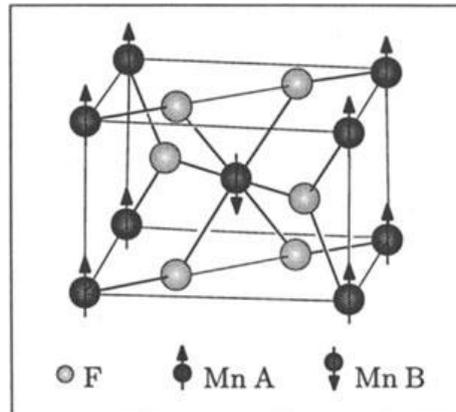


Abbildung 9 Spinstruktur eines Antiferromagneten [42]

Oberhalb der *Néel Temperatur* steigt die temperaturbedingte Zunahme der Entropie. Im Ergebnis kollabiert die antiparallele Moment-Kopplung und damit deren Parallelstellung.

2.1.5 Ferrimagnetismus

Ferrimagnetische und antiferromagnetische Materialien besitzen zwei zueinander entgegengerichtete Untergitter. Ferrimagnetismus weist ein messbares magnetisches Gesamtmoment auf, anders als bei Antiferromagnetismus, der kein messbares Gesamtmagnetfeld aufweist (der Gesamtmoment ist gleich Null). Dieser ferrimagnetische Effekt wurde unter anderem bei Spinellen beobachtet, die zwei Untergitterstrukturen aufweisen, bestehend aus Kationen in Tetraeder- und Oktaederlücken, die ein Gesamtmoment ungleich Null ergeben. Es ist ein vergleichbarer Mechanismus wie bei Ferromagneten, die aber keinen zueinander entgegengesetzten Moment des Untergitters besitzen.

2.1.6 Superparamagnetismus

In dem „Nature“-Artikel „Spontaneous and induced magnetisation in ferromagnetic bodies“ [2], haben im Jahr 1930 die Wissenschaftler Frenkel und Dorfman als erste berichtet, dass kolloidale ferromagnetische Partikel keine messbare magnetische Hysterese aufweisen. Bei der Ergebnisbetrachtung wurde richtig angenommen, dass unterhalb einer kritischen Partikelgröße die Partikel als Einzeldomäne fungieren. Dabei sollte dieser Partikelgrößenbereich unterhalb dem der Weisschen Bezirke liegen und mindestens 10^3 atomaren Zentren besitzen.

Die Magnetisierung von den Einzeldomänen-Partikeln weist auf der atomaren Ebene ein identisches Verhalten wie Paramagnetismus auf. Der Unterschied liegt im stärkeren Moment und der höheren Suszeptibilität [28]. Die Bezeichnung für das magnetische Verhalten von kolloidalen Ferromagneten als Superparamagnetismus, ist eine logische Konsequenz.

Ursprungskräfte des Superparamagnetismus werden in dem meisten Fällen von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hervorgerufen. Superparamagnetische Eigenschaften können über zwei Effekte beeinflusst und verstärkt werden. Zum einen die Vergrößerung der Entfernung zwischen Nanopartikeln, und zum anderen die Verringerung des magnetischen Momentes. Letzter Effekt kann durch die Verkleinerung des Partikeldurchmessers, oder durch Auswahl von Materialien mit niedriger Sättigungsmagnetisierung erreicht werden [53].

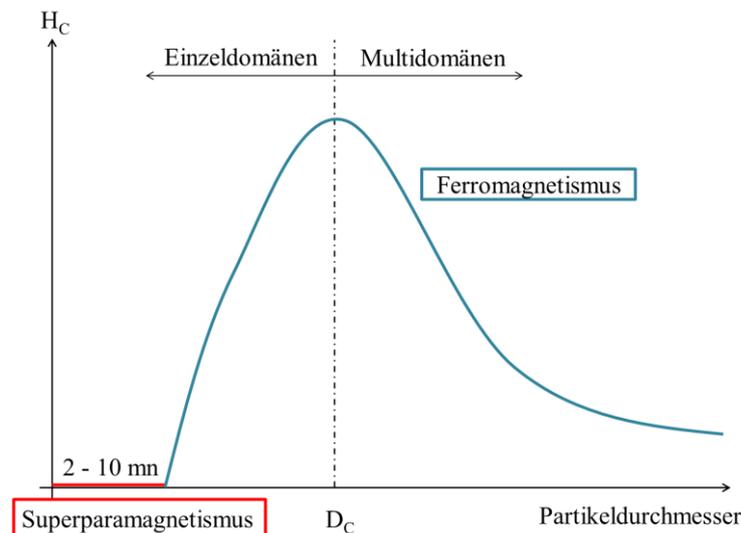


Abbildung 10 Superparamagnetismus tritt nur bei einem entsprechend kleinen Radius der Nanopartikel auf

Diese Nanopartikel fungieren nur dann als Einzeldomänen, wenn der Partikeldurchmesser klein genug ist und gleichzeitig die benötigte Energie, um dieses Partikel in ein Multidomänen/System zu verändern, entsprechend höher ist. Die entsprechende Ausrichtung der Magnetisierung hat keine permanente Ausrichtung. Daher führt eine Änderung des magnetischen Vektors, nicht gleichzeitig zur Bewegung des Nanopartikels, wie es sonst bei ferromagnetischen Materialien der Fall ist [54].

2.2 Struktur von MnFe_2O_4

Ferrite sind Materialien die im technischen Bereich meistens als Permanentmagneten verwendet werden. Deren am meisten verbreitetes Derivat ist Hämatit, das aus Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) als deren Hauptbestandteil aufgebaut ist. Aufgrund der hervorragenden

magnetischen Eigenschaften ist aber Magnetit (Fe_3O_4) von größerer Bedeutung in industriellen Anwendungen. Wird die Magnetit Fe_3O_4 -Kristallstruktur durch den Austausch von Eisenionen gegen ein anderes Metallion manipuliert, kommt es zur Bildung neuartigen magnetischen Materialien die entweder weichmagnetische oder hartmagnetische Eigenschaften aufweisen.

Die Kristallstruktur von Manganferrit basiert auf oxidischem Spinell dessen Ursprung auf das Mineral *Spinell* (MgAl_2O_4) zurückzuführen ist. Erst die genauen kristallographischen Untersuchungen aus dem 19. Jahrhundert haben eine genaue Aufklärung der Struktur ermöglicht. Der Sauerstoff ist verantwortlich für die kubische Grundstruktur. Das Verhältnis Metall : Sauerstoff liegt bei 3 : 4 (2-3 wertige Spinelle). Die Summenformel wird allgemein als AB_2X_4 beschrieben, wobei A und B Metallkationen sind und X Sauerstoffanionen (Diamantstruktur). In *normalen* Spinell (Inversionsgrad $I=0$) füllen die Metallkationen A die Tetraederlücken, Kationen B füllen die Oktaederlücken auf und abgekürzt als $[\text{A}]^{\text{tet}}[\text{B}_2]^{\text{okt}}\text{O}_4$. Bei den *inversen* Spinellen (Inversionsgrad $I=1$) besetzt die Hälfte der B-Ionen die Tetraederlücken und die verbleibenden B-Ionen und die A-Ionen besetzen die Oktaederlücken - $[\text{B}]^{\text{tet}}[\text{A,B}]^{\text{okt}}\text{O}_4$. Es sind auch verschiedene Mischstrukturen als *intermediäre* Spinelle bezeichnet, wo die A- und B-Ionen die verfügbaren Plätze fehlbesetzt werden (Inversionsgrad I liegt zw. 0 und 1) [55].

Manganferrit ist ein *normaler* Spinell und kommt in der Natur als Mineral *Jakobsit* vor. Dieser kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (227) [56] mit je 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 11).

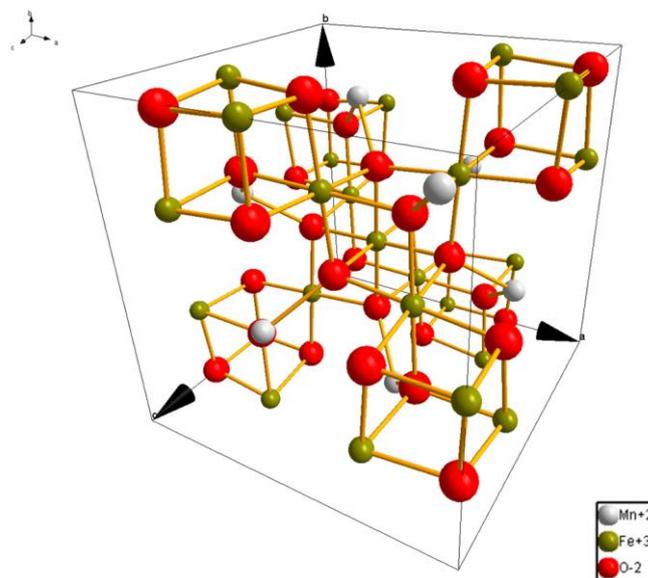


Abbildung 11 Kristallstruktur von Manganferrit

In der Abbildung 12 ist das Phasendiagramm des Systems $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ dargestellt. Die rot gestrichelte Linie zeigt die Zusammensetzung die erforderlich ist, um MnFe_2O_4 Spinell zu synthetisieren.

Aus dem Diagramm geht klar hervor, dass erst oberhalb von Temperaturen von 1150 °C ein geordnetes Spinell-Kristallgitter erreicht werden kann. Dies hat für die Herstellung zur Folge, dass das Mischoxid-Material gegläht werden muss. Es kommt auch zu Sintervorgängen und verstärktem Kristallwachstum. Als Resultat werden größere Partikel erzeugt die im Mikrometer Bereich liegen oder noch größer.

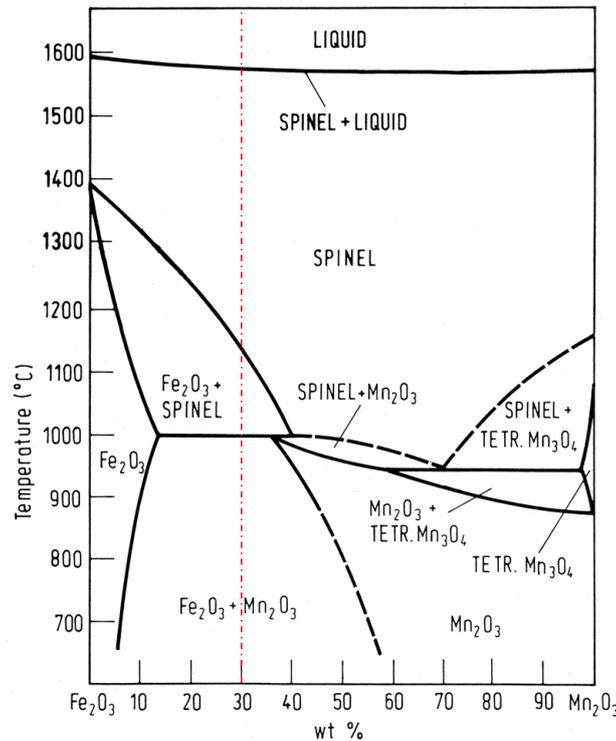


Abbildung 12 Phasendiagramm von Mangan- und Eisen-oxiden [57]

Eine weitere Erhöhung der Glühtemperatur ist unerwünscht. Erstens, wird damit das Kristallwachstum beschleunigt, daher steigt der Kristallitdurchmesser. Größere Partikel lassen sich weniger gut innerhalb der Polymermatrix verteilen. Es könnte zu Inhomogenitäten der Dispersion und Distribution des magnetischen Füllstoffs innerhalb der Polymermatrix kommen. Dies kann sogar zur Fehlfunktion der MAE oder zur Inkonsistenz/Reproduzierbarkeit des magnetischen Schalteffektes führen. Durch Einsatz von größeren Partikeln wird eine homogene Verteilung der Partikel in der Kautschukmatrix deutlich erschwert (unter anderen wegen Sedimentation und Phasenseparation). Zum anderen kommt es mit steigenden Temperatur beim Glühen zur Umwandlung weiterer Phasen und am Ende zur Degradation der Spinellstruktur (MnFe_2O_4 (ccp) \rightarrow $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_4$ \rightarrow $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$ (hcp)). In dieser Arbeit, wurden die Syntheseparameter für die Herstellung von Manganferrit Partikel entsprechend optimiert, um alle relevanten Aspekte, jedoch im speziellen die Eignung für die MAE, zu berücksichtigen.

2.3 Nanopartikel und Nanotechnologie

Richard Feynman hatte in einem Vortrag „There’s plenty of room at the bottom“ als erster Grundzüge eines Konzeptes vorgestellt, das später der Nanomaterialien und Nanotechnologie zugrunde lag [58]. Er argumentierte, dass Informationen, die in 24 Bänden der „*Encyclopaedia Britannica*“ entalten sind, in der Zukunft auf eine Nadelspitze passen würden. Nanopartikel sind Verbunde von wenigen bis mehreren tausend Atomen oder Molekülen, deren Radius etwa zwischen 1 – 100nm liegt (Der Begriff „*Nano*“ leitet sich aus dem Griechischen „*nanos*“ für Zwerg ab).

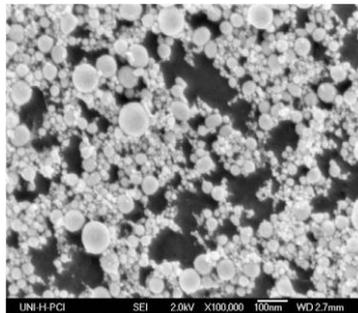


Abbildung 13 Elektronenmikrograph von Platin-Iridium Nanopartikeln ($Pt_{0,9}Ir_{0,1}$) mittels Laserablation in flüssigen Medien (Top-Down Verfahren)[59]

In den letzten Jahrzehnten wurden rasante Fortschritte in der Nanotechnologie erzielt. Es zeigte sich, dass Nanopartikel ganz andere physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen, als es bei den kompakten Festkörpern (*Bulk*) der Fall ist, da der Beitrag ihrer hohen spezifischen Oberfläche zum Teil ungeahnte Effekte hervorruft. Nanoteilchen besitzen spezielle optische Eigenschaften welche durch Wechselwirkungen zwischen den Π -Orbitalen und elektromagnetischer Strahlung des Lichts verursacht werden, die sogenannte Blauverschiebung (*Blueshift*) von der Oberflächenplasmonenresonanz (*Surface Plasmon Resonance - SPR*). Unterschiedliche Nanopartikel haben eine bestimmte Färbung, 20 nm Durchmesser Goldpartikel sind rot, Silberpartikel sind gelb-grau, Nano-Platinum und Nano-Palladium ist schwarz [60]. Diese Eigenschaften weichen stark von der Färbung der jeweiligen kompakten Festkörper dieser Metalle ab.

Veränderte elektrische und magnetische Eigenschaften lassen sich quantenmechanisch mit dem einfachen Modell *Teilchen im Kasten* (*Particle in a box*) beschreiben. Dabei werden diese Nanomaterialien als *Quantenpunkte* (*Quantum Dots - QD*) bezeichnet [61].

Eine viel größere spezifische Oberfläche bewirkt auch eine höhere chemische Reaktivität sowie thermodynamische Eigenschaften (Brown'sche Molekularbewegung). Wegen anderer Masse-Volumen-Verhältnisse kommt es zum relativen Anstieg der Wirkung von Van der Waals-Kräften. Aus der viel höheren spezifischen Oberfläche von Nanopartikeln

resultiert, dass die Fläche per Mol umgekehrt proportional zum Nanopartikeldurchmesser steigt [62, 63].

Diese Eigenschaften ermöglichen die Entwicklung neuartiger Materialien die in den folgenden Bereichen gezielte Anwendung finden:

- Hochtemperatur Supraleiter – Mit optimierten elektrischen Eigenschaften steigert die Sprungtemperatur bei einer Supraleiter mit abnehmendem Partikelradius [64],
- Elektrischen Leitungen mit optimierter Hitzebeständigkeit verbessern die thermischen Eigenschaften – Bei metallischen Nanopartikeln mit Radius kleiner 10 nm, liegt der Schmelzpunkt niedriger als bei entsprechenden kompakten Metallen [65],
- Verstärkung von Materialiencompounds. – Mit verstärkten mechanischen und tribologischen Eigenschaften wird das mechanische Verhalten bei kleineren Volumenanteilen verbessert [66, 67],
- Neuartige Katalysatoren – Reaktivität bestimmter Materialien lässt sich steigern, wie zum Beispiel Pd-Au Nanopartikeln mit erhöhter Selektivität [68],
- Therapie via maßgeschneiderter *Drug Delivery*, Bildgebungsverfahren, wie Magnetresonanztomographie (MRT), und Diagnostik [69, 70].

2.4 Syntheseverfahren zur Herstellung von Nanopartikeln

Nanomaterialien werden schon seit geraumer Zeit großtechnisch synthetisiert. Der Herstellungsprozess von nanoskaligem Ruß (Carbon Black) wurde von *J. K. Wright* schon 1864 auf großtechnischer Ebene vorgestellt [71]. Pigmente auf Basis von Siliziumdioxid (SiO_2) und Titandioxid (TiO_2) werden seit den 1942ern mithilfe von Hochtemperaturprozesse im industriellen Maßstab hergestellt. Zur Herstellung von Nanopartikeln wird zwischen *Top-Down* und *Bottom-Up* Verfahren unterschieden (siehe Abbildung 14). Bei den *Top-Down* Verfahren handelt es sich meistens um mechanische Vorgänge bei denen ein makroskopisches Ausgangsmaterial in nanoskaliges zerkleinert wird. Der große Nachteil dieser Methode ist die Komplexität des meist mehrstufigen Herstellungsvorgangs. Dabei werden meistens die Ausgangsmaterialien in mehreren Schritten zerkleinert damit immer kleinere Partikeldurchmesser erhalten werden. Die meistens angewendete Methode ist ein mechanisches Verfahren, wie Kugelmahlen [72-74]. Eine andere Technik ist Lithographie. Dabei kommen Maskierungschemikalien in den zugeordneten Bereichen zum Einsatz. Darauf folgende Lichteinstrahlung (meistens UV) bettet entsprechende Muster in den unmaskierten Bereichen ein [75, 76]. Ein weiteres Verfahren ist die Laserablation, bei der Nanopartikel (siehe Abbildung 13) aus der behandelten Metalloberfläche mithilfe eines hochenergetischen Laserstrahls herausgeschlagen und in einer Flüssigkeit angereichert werden. Vorteil dieser Methode ist,

dass nahezu alle beliebigen Metall-NP hergestellt werden können [77, 78]. Der große Nachteil von *Top-Down* Synthesemethoden ist, dass durch den Energieeintrag die molekulare Struktur gestört oder im Extremfall zerstört wird. So kann langes Kugelmahlen zur vollständigen Amorphisierung eines kristallinen Feststoffes führen.

Beim *Bottom-Up* Verfahren werden durch gesteuerte Synthesereaktionen molekulare Vorstufen hergestellt, aus denen Nanopartikel aufgebaut werden. Der erkennbare Vorteil dieser Synthesen ist die Flexibilität und die Möglichkeit zur Bestimmung der antizipierten Eigenschaften (z.B. Größe der Nanopartikel). Die Entwicklung von nichtwässriger Sol-Gel Synthesemethoden und Fällungsprozessen ermöglicht eine Herstellung von Nanopartikeln aus anderen Materialien als SiO_2 .

Eine *Bottom-Up* Herstellungsmethode, die im industriellen Maßstab verwendet wird, ist die Partikelsynthese mittels reduzierenden Flammenpyrolyse zur Erzeugung von Siliziumdioxid, Titandioxid oder Zinkoxid [79]. Grass [80, 81] und Herrmann [82] *et al.* haben diese zur Herstellung von magnetischen Nanopartikeln angewendet. Dabei werden metallorganische Precursoren aus der Lösung (z.B. Tetrahydrofuran) aufgesprüht und gleichzeitig in einem Verbrennungsvorgang reduziert. Dabei lassen sich verschiedene metallische (Co, Fe) Nanopartikel erzeugen, die *in situ* mit einer Graphenschale versehen sind. So erzeugte Graphenschichten dienen als Schutz vor Oxidation und gleichzeitig bieten sie die Möglichkeit einer Funktionalisierung des Kern-Schale-Nanopartikel Systems durch eine C-C Knüpfung. Nachteile dieser Methode liegen in der relativ breiten Größenverteilung der Partikel und der sehr aufwendigen und komplizierten Apparaturen.

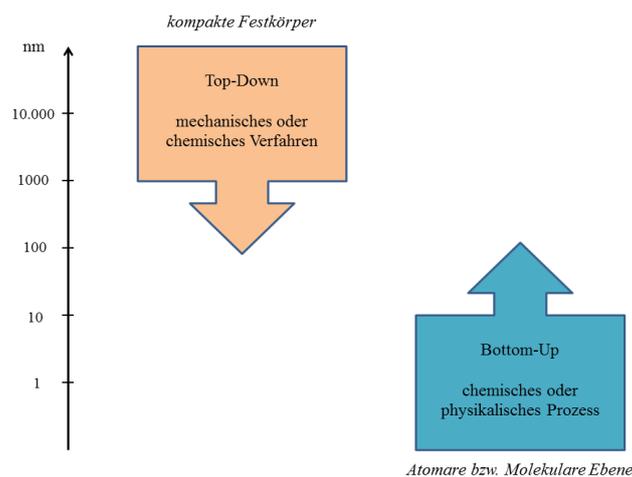


Abbildung 14 Konventionelles Top-Down Verfahren zur Herstellung von Nanomaterialien basiert auf der Reduktion der Größe von kompakten Festkörpern. In dem Bottom-up Prozess werden aus Atomen bzw. Molekül Blöcke gebildet, die sich dann zu entsprechenden Nanomaterialien formen

Die mit Abstand am meisten verbreitete und gut untersuchte Methode zur Herstellung von oxydischen Nanopartikeln ist das Sol-Gel-Verfahren. Bei dieser nasschemischen Methode werden Vorstufen (wie z. B. Alkoxide) in eine Lösung gebracht (Sol), auf molekularer

Ebene homogen durchmischt und durch eine chemische Reaktion in eine viskose Masse umgewandelt (Gel). Ende der 1930er Jahre hat man festgestellt, dass Organosilane unter Abgabe der organischen Seitengruppen untereinander polymerisieren. So wurden in einer Niedrigtemperaturreaktion Monomere in Gel umgewandelt. All diese Erkenntnisse waren aber nicht ausreichend um homogene, einheitlich gleich große, Partikel herstellen zu können. Erst 1968 haben Stöber *et al.* [35, 45] herausgefunden, dass die Geschwindigkeit der Hydrolysevorgänge durch Zugabe von Ammoniak kontrolliert werden kann. Das war das erste Mal, dass SiO₂ Partikel hergestellt wurden, deren Größenabweichung unter 5% blieb. Die Stöber-Synthese verläuft 2-stufig. Zuerst startet die Substitutionsreaktion in der Tetraethylsilikat (TEOS) durch Wasser hydrolysiert und Ethanol gebildet wird, gefolgt von einer Kondensationsreaktion, in der die Kieselsäure, gesteuert von Ammoniak, zu sphärischem Silica-NP polymerisiert.

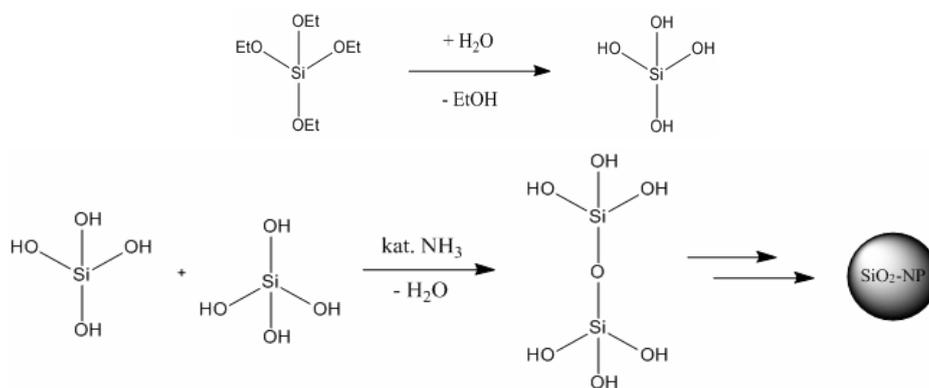


Abbildung 15 Stöber-Synthese verläuft 2-stufig

Das Sol-Gel Herstellungsverfahren ist relativ kostspielig. Kleinste Abweichungen der Prozessparameter, wie pH-Wert, Temperatur oder Rührgeschwindigkeit, können zu Störungen des Reaktionsgleichgewichts und damit zu unterschiedlichen Produkten führen.

In den letzten Jahren wurde die nichtwässrige Sol-Gel Synthese vorgestellt, die unter anderen von Niederberger und Bilecka *et al.* [83, 84] beschrieben wurde. Diese Methode ist in der Regel robuster und beständiger verglichen mit dem konventionellen Sol-Gel Verfahren. Dabei wird durch die thermische Dekomposition von Zirkonium Isopropoxid ZrO₂ monodisperse, Nanopartikel synthetisiert. Auch andere Agenzien wie Aluminium-(2-propylat) und Titan-(2-propylat) können eingesetzt werden, um die jeweiligen oxydische Partikel zu produzieren [85].

Koprezipitationsverfahren bauen auf dem gleichen Prinzip wie die Sol-Gel-Synthese auf. In dieser Arbeit angewendete MnFe₂O₄ Nanopartikel wurden gemäß der sogenannten Koprezipitationssynthese hergestellt [86]. Dabei wurden die jeweiligen Metallsalze in eine Lösung gebracht und anschließend unter Temperatureinwirkung wurde Natronlauge hinzu getropft. Es erfolgt eine sofortige Keimbildung die im nächsten Schritt zu Nanopartikeln heranwachsen.

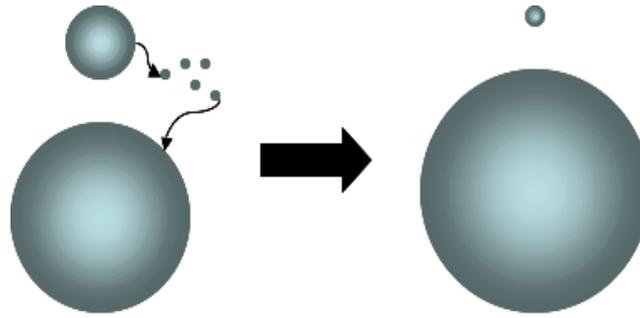


Abbildung 16 Partikelwachstum von Kolloiden via Kopräzipitation

Das Partikelwachstum folgt den thermodynamischen Gesetzen. Der Dampfdruck bzw. Konzentrationsunterschied in einem geschlossenen System wird ausgeglichen, indem ein Materiestrom von den kleinen zu den großen Kolloiden fließt. Folglich schrumpfen die Kleinen, die Großen aber wachsen weiter heran. Dies entspricht dem bekannten Prinzip, dass ein feines Pulver löslicher sein muss als ein grobes, ebenso wie kleine Tröpfchen einen größeren Dampfdruck haben als große (Gibbs-Thomson-Effekt) [87]. Anschließend folgte die Partikelreifung, und Aufbereitung, um die Rückstände an NaCl zu entfernen.

Die Nanopartikelfällung wird laut der Theorie von Lamer und Dinegard *et al.* [88] in der Regel durch drei wichtige Mikroprozesse bestimmt, wie Keimbildung, Partikelwachstum und Agglomeration, Alterung und Reifung der gebildeten Nanopartikel (siehe Abbildung 17).

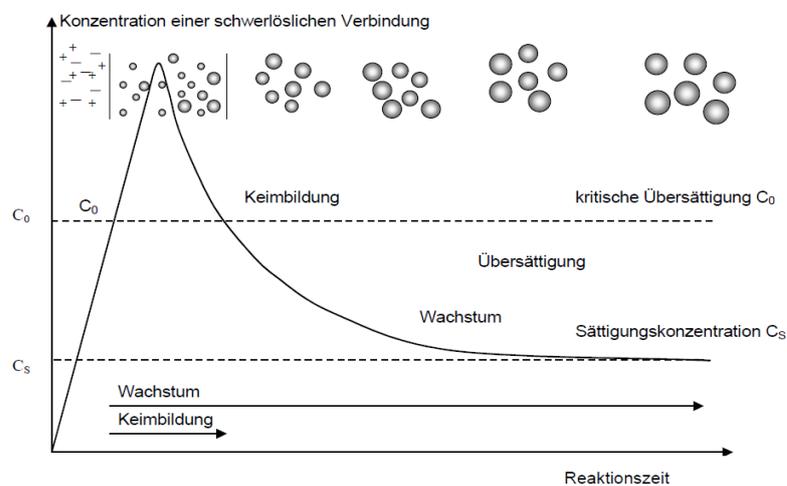


Abbildung 17 Nanopartikelfällung laut der Theorie von Lamer und Dinegard *et al.* [88]

Die Kopräzipitation ist eine reproduzierbare und vielseitig angewendete Synthesemethode die Möglichkeiten bietet maßgeschneiderte Nanopartikel herzustellen. Die Änderung der Syntheseparameter, wie z.B. durch verwendete Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration und Zugabegeschwindigkeit der Metallsalze, ermöglicht eine gezielte Einstellung der Nanopartikelgröße.

Es gibt viele Beispiele für die Herstellung von Nanopartikeln via Koprezipitation. Chen *et al.* [22] synthetisierte superparamagnetische MgFe_2O_4 Partikel mit relativ niedriger Magnetisierung von bis zu 5 emu/g. Eine Steigerung der Magnetisierung bis auf 50 oder sogar 60 emu/g kann mithilfe von Kobaltferriten erreicht werden, wie von Chinnasamy *et al.* [23] und Kim *et al.* [24] berichtet. Ähnlich gute Magnetisierungswerte können auch mit superparamagnetischem MnFe_2O_4 [25] erreicht werden, ohne dabei das gesundheitlich schädliche Kobalt zu verwenden. Eine signifikante Steigerung der magnetischen Eigenschaften von Manganferriten haben Pereira *et al.* [26] vorgestellt. Dabei ließ sich durch den Einsatz von verschiedenen Alkanolaminen im Vergleich zu anderen Synthesemethoden die Kristallinität der magnetischen Partikel steigern, was auch die Spitzenwerte in der Magnetisierung erklärt.

2.5 Oberflächenmodifizierung von Nanopartikeln

Wie schon erwähnt, weisen Nanopartikel, verglichen mit kompakten Materialien, viele Besonderheiten in deren Eigenschaften auf. Einer dieser Faktoren ist die viel höhere Oberfläche bezogen auf das Gesamtvolumen [89]. Diese resultiert in einer höheren Oberflächenenergie, die oft zu starker Agglomeration führt. Dieser Effekt wird durch die fehlenden Stabilisierungskräfte der von Nanopartikel umschließenden Ionenwolke verursacht. Mittels Zetapotentialmessung lässt sich die Langzeitstabilität der Nanopartikelsuspensionen quantifizieren [90]. Erfolgt in einer Suspension ein Zetapotential in der Nähe vom *Point of Zero Charge* (zw. 0 und $\pm 5\text{mV}$), kommt es zur autonomen Koagulation.

Es gibt mechanische oder physikalische Verfahren um dieser Tendenz entgegen zu wirken, wie zum Beispiel mithilfe von Ultraschallbehandlung [91]. Allerdings bietet eine solche Methode keinen dauerhaften Schutz vor Agglomeration. Ein anderer Aspekt ist die Luftempfindlichkeit der meistens metallischen Nanopartikel (wie z.B. Eisenpartikel), wobei in der Regel eine fortlaufende Oxidation stattfindet [92].

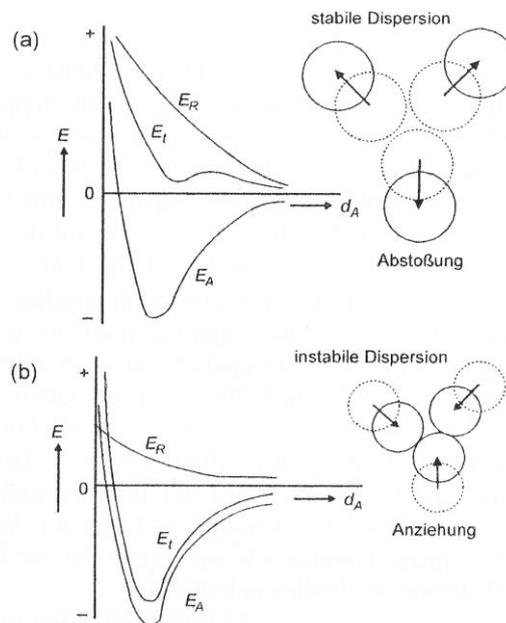


Abbildung 18 Verlauf der potentiellen Energie aufgetragen gegen den Abstand zwischen Partikeln in (a) stabilen Dispersion und (b) instabilen Dispersion (E_R repulsive Kräfte, E_A attraktive Kräfte, E_I Gesamtenergiekurve, d_A Abstand zw. den Partikeln) [90]

Um all diesen Effekten entgegen zu treten, wurden verschiedene physikalische und chemische Oberflächenmodifizierungsmethoden entwickelt. Dabei ermöglichen diese Verfahren die Einführung von bestimmten Funktion, wie zum Beispiel die Hydrophobierung von Oberflächen [93].

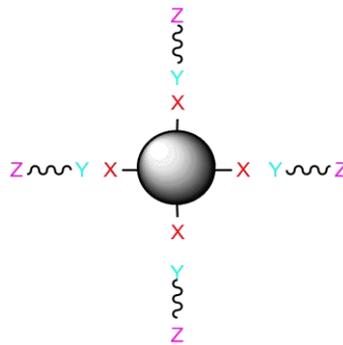


Abbildung 19 Schematische Darstellung der Oberflächenmodifizierung von Nanopartikeln. Partikeloberfläche verfügt über chemische Gruppen X (meistens OH), die z. B. via SAM an Y Ankergruppen knüpfen. Auf diese Art und Weise verfügen Nanopartikel über eine neue funktionelle Gruppe Z

Hierzu wird auf unterschiedliche Effekte zurückgegriffen, um mithilfe von bi-funktionellen Agenzien eine Koordinierung zur Nanopartikeloberfläche zu erzeugen (Abbildung 19). Diese Koordinierung basiert auf der Tatsache, dass meist oxydische Nanopartikel OH-Gruppen an deren Oberfläche aufweisen, die als Anlaufstelle für die Oberflächenmodifizierung dienen [16]. Selbstorganisierende Monoschichten (SAM) ist ein Oberbegriff für das selbstorganisatorische Verhalten von organischen Molekülen an metallischen oder metall-oxidischen Oberflächen. Die treibende Kraft hinter diesem chemisorptiven Vorgang ist die Tatsache, dass organische Gruppen die freie Energie an der Grenzfläche des Substrats senken. Dadurch ist die Bindungsenergie höher als bei

Langmuir-Blodgett-Filmen [94], die durch physiosorptive Kräfte gesteuert sind. Diese organischen Verbindungen sind gewöhnlich linear aufgebaut. An einem Ende befindet sich dabei eine Ankergruppe an die das Substrat adsorbiert wird, während am anderen Ende funktionelle Gruppen angebracht sind, welche nach außen hin gerichtet sind und als physikalisches und elektrostatisches Hindernis zum Schutz vor Aggregation dienen [95].

Um die Nanopartikeloberflächen mittels chemischer Modifizierungen zu beschichten, stehen einige Methoden zur Verfügung. Eine Technik basiert auf der bereits genannten Stöber-Synthese. Dabei wird mittels Aufkondensationsreaktion eine Endgruppenmodifizierung mit Trialkoxysilane vorgenommen [18]. Diese Methodik, bei der Agenzien an Nanopartikel gekoppelt werden, wird als „*grafting onto*“ bezeichnet [96]. Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Agenzien mit hohem Molekulargewicht, wie Polymere, aufgrund von sterischer Behinderung nur schwer an die Nanopartikeloberfläche anknüpfen können [97-99]. In den meisten Fällen resultiert dann auch eine relativ niedrige Dichte der Oberflächenfunktionalisierung [100-105].

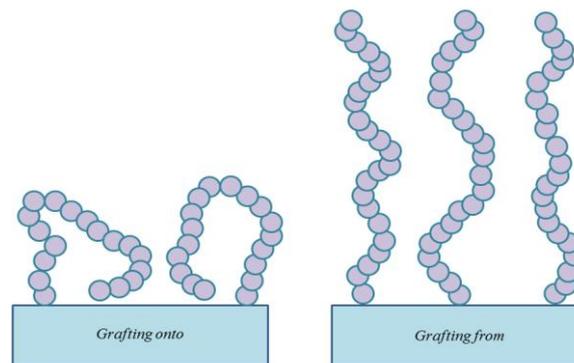


Abbildung 20 Schematische Darstellung von Polymerkettenkonformation bei „*grafting onto*“ und „*grafting from*“

Eine effiziente Alternative bietet das „*grafting from*“-Verfahren [106]. Dabei werden im ersten Schritt Initiatormoleküle mithilfe von Ankergruppen an die Nanopartikeloberflächen geknüpft. Erst dann erfolgt die „*grafting from*“-Polymerisation, die aus dem Monomeren antizipierte polymolekulare Strukturen ausbildet. In Abbildung 20 sind die Vorteile dieser Methode hervorgebracht, die eine viel dichtere Abdeckung der Oberfläche erzeugt, als es bei dem „*grafting onto*“ der Fall ist.

2.6 Polymere und Polymerisationsverfahren

Neben den magnetischen Partikeln ist die elastomere Matrix ein essenzieller Hauptbestandteil von MAE. Erst das Zusammenspiel dieser beiden Komponenten in einer vernetzten Polymermatrix, ermöglicht eine aktive Schaltbarkeit des Systems im

magnetischen Feld. Elastisch verformbare Polymere waren immer ein wichtiger Faktor bei der technologischen Entwicklung der Menschheit [107, 108]. Schon die Urmenschen wussten die Vorteile von natürlichen Produkten auf Basis von Polymeren wie Holz, Fell, Wolle, Harze für sich zu Nutze zu machen. Ohne Papyrus und Pergament wäre uns griechische Epik nicht bekannt, ohne Holz und Harz, die für die Herstellung von Streichinstrumente essenziell sind, wären die Werke von Chopin niemals entstanden. Aber erst die Entwicklung in der modernen Wissenschaft hat einen Fortschritt ermöglicht, der zur Entwicklung von Polymeren mit maßgeschneiderten Eigenschaften führt, variabel angepasst an das Anwendungsgebiet. Dabei haben viele positive Eigenschaften von Polymeren eine entscheidende Rolle bei der weltweiten Verbreitung dieser Werkstoffe beigetragen, wie zum Beispiel Kosteneffektivität, Gewichtseinsparung, korrosionssichere und einfache Verarbeitung, verglichen zu metallischen Werkstoffen. Dieser Trend hat dazu geführt, dass Mittlerweile über 50% der Chemiker in den USA in Bereichen der Polymerindustrie arbeiten [109].

Polymere werden aus Monomeren synthetisiert. Monomere bestehen aus Molekülen die eine oder mehrere polymerisationsfähige Gruppen (Funktionalitäten) verfügen. Polymere an sich werden als Makromoleküle bezeichnet, die aus signifikanter Zahl N von einzelnen viel kleineren Molekülen aufgebaut sind, die in Polymerisationsverfahren miteinander chemisch vernetzt werden. Diese Molekülketten bestehen aus hunderten, tausenden, oder mehreren $10^X N$ Monomeren, die miteinander verlinkt sind. Oligomere sind Polymere mit einer viel kleinen Monomerzahl N die zwischen 2 und 10 liegt.

Im Laufe der Entwicklung von Polymerchemie hat sich eine Klassifizierung von Polymeren etabliert, die zwischen Kondensations- und Additionsreaktionen unterscheidet. Diese Methodik diversifiziert die Polymere anhand von Unterschieden in Komposition und Struktur. Die letzten wissenschaftlichen Erkenntnisse in Bereich der Reaktionsmechanismen haben jedoch zum Umdenken geführt. Damit wurde eine neue Klassifizierung in Kettenwachstums- und Stufenreaktionen eingeführt. Viele von den Kondensationsreaktionen sind Stufenreaktionen und genauso viele Additionsreaktionen können als Kettenwachstumsreaktionen eingestuft werden. Diese Tatsache führt oft zu Verwechslungen, weil diese Begriffe eben nicht immer austauschbar sind [110-114].

Genauso undurchsichtig und unsystematisch war in den Anfängen der Polymerchemie die Nomenklatur für Polymere, die über mehrere historisch gewachsene Namensgebungssysteme verfügte. Um dieser Nomenklatur eine Systematik zu verleihen veröffentlicht die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) seit 1970 eine Empfehlung Namens *Nomenclature of regular single-strand organic polymers*, die in regelmäßigen zeitlichen Abständen an den neusten Stand der Wissenschaft angepasst wird [115].

2.6.1 Syntheseverfahren zur Herstellung von Polymeren

Wie schon im letzten Kapitel betont, werden in der modernen Polymerchemie Polymerisationsverfahren basierend auf dem Reaktionsmechanismus klassifiziert. Stufenreaktionen verlaufen meistens als Reaktion zwischen unterschiedlichen Funktionalitäten, wie z. B. Isocyanatgruppe mit Hydroxygruppe.

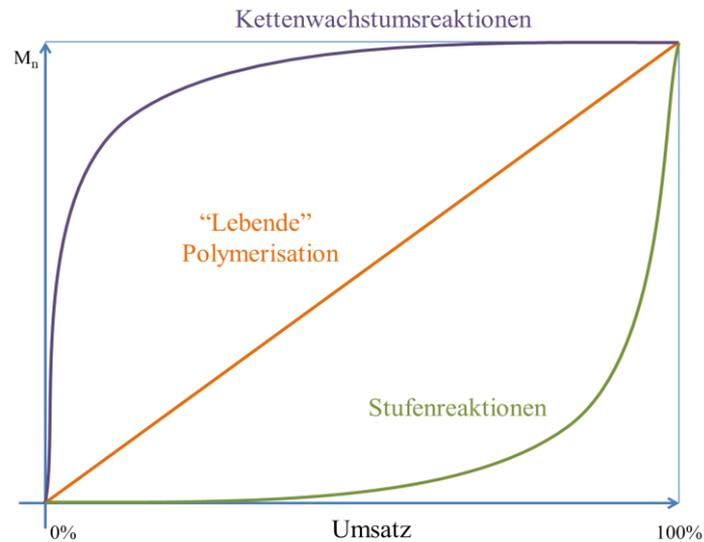


Abbildung 21 Verlauf von Umsatzkurve aufgetragen vs. M_n bei Kettenwachstumsreaktionen, „Lebenden“ Polymerisation (z. B. ATRP) und Stufenreaktionen

Dies ist es der Fall bei der Synthese von Polyurethanen, wo unterschiedliche Isocyanatkomponente mit Alkoholen oder Polyolen reagieren. Mittels dieser Verfahren lassen sich auch andere Materialien herstellen, wie Polyamide und Polyester. Stufenreaktionen zeichnen sich durch einen relativ langsamen Anstieg im Molekulargewicht des Polymers aus (siehe Abbildung 21). Dabei erfolgt schrittweise ein Wachstum der Kette bei dem zuerst Dimere, Trimere und Tetramere gebildet werden, die dann weiter miteinander, unter Ausbildung einer immer längeren Polymerkette, reagieren [116-118].

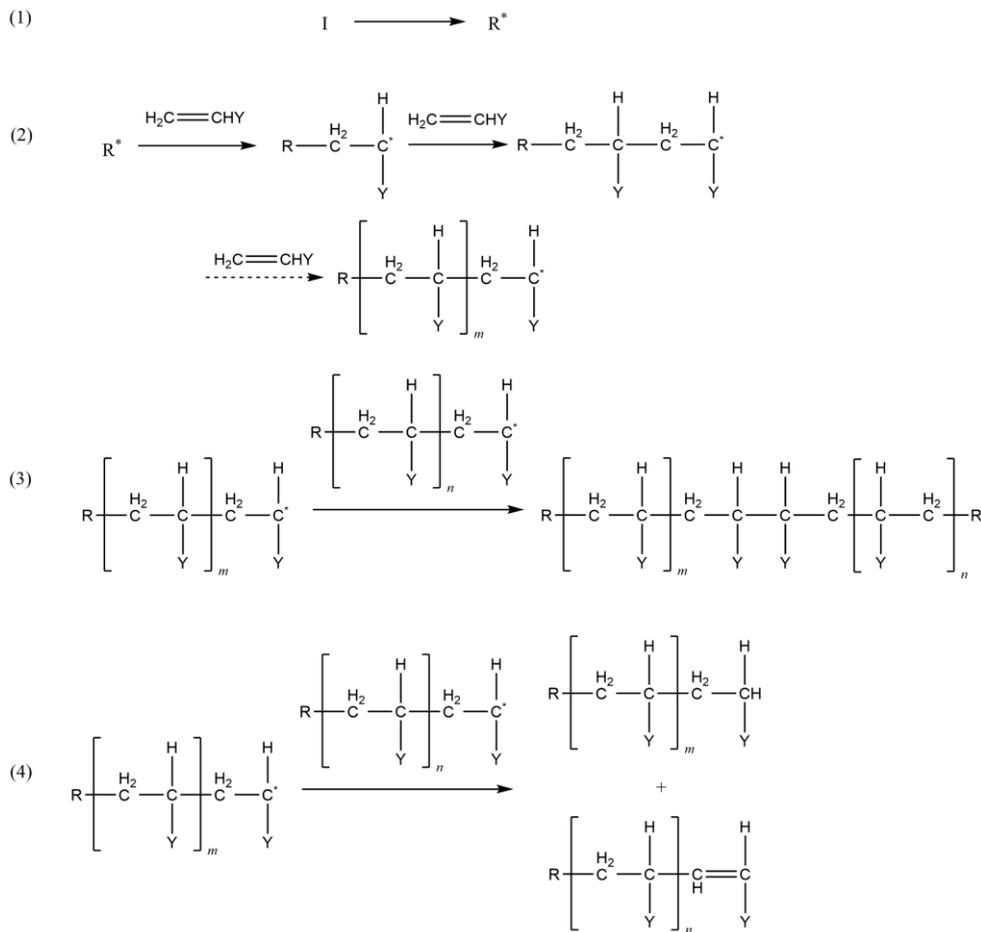


Abbildung 22 Reaktionsschritte bei der Kettenwachstumsreaktion; Initiierung (1), Kettenwachstum (2), Kombination (3) und Disproportionierung (4)

Kettenwachstumsreaktionen verfolgen einen anderen Reaktionsmechanismus, wobei meist ungesättigte Monomere miteinander reagieren. Urheber dieses Kettenwachstums ist ein reaktives Zentrum (R^*) das aus dem *Initiator* I hervorgeht. Als Initiatoren können freie Radikale, Anionen oder Kationen fungieren. Freie Radikale werden üblicherweise aus Peroxiden oder Azoverbindungen gebildet, die unter Einfluss von äußeren Bedingungen wie Temperatur oder Strahlung zerfallen. Die nächsten Schritte sind das Kettenwachstum (Abbildung 22), gefolgt vom Kettenabbruch, der entweder als Kombination oder als Disproportionierung erfolgen kann. Anders als bei Stufenreaktionen erfolgt bei Kettenreaktionen eine schnelle Ausbildung von hochmolekularen Polymeren. Dabei verändert sich das Molekulargewicht des Polymers unwesentlich im Verlauf der Reaktionen, bei der aber gleichzeitig der Umsatz des Monomers zum Polymer mit der Laufzeit der Reaktion steigt.

Unterschiedliche Mechanismen der Kettenwachstumsreaktionen und Stufenreaktionen können mittels grundverschiedenen Verlaufs der Umsatzkurve beim fortlaufenden Umsatz der Reaktion verdeutlicht (Abbildung 21). Zum Beginn der Kettenwachstumsreaktionen kommt es zum rapiden Anstieg des Molekulargewichts, gefolgt von anhaltenden Phase im Laufe dessen bleibt das Molekulargewicht unverändert. Grundlegend anderes

Reaktionsmechanismus verfolgen die Stufenreaktionen. Nach der Initiierung werden die einzelne Monomere an die immer länger werdende Kette addiert. Dabei können zwei Ketten miteinander reagieren unter Ausbildung einer längeren Kette, die allerdings nicht weiterreagieren kann. „Lebende“ Polymerisationen ermöglichen Kontrolle des Molekulargewichtes unter Einhaltung enger Verteilung. Charakteristisch für diesen Reaktionsmechanismus ist ein linearer Anstieg der Umsatzkurve, der durch die Abwesenheit der Abbruchreaktion bedingt wird.

Monomere die mittels Kettenwachstumsreaktion polymerisiert werden können, sollten über Carbonylgruppe bzw. über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung verfügen. Erst durch den Zerfall dieser Bindungen kann eine Knüpfung am Monomer erfolgen. Dabei eignen sich als Monomere viele organische Verbindungen wie Alkyle, Aryle, Halogene, Alkoxy, Ester oder Nitrile [119].

2.6.2 Kontrollierte radikalische Polymerisation via ATRP

Klassische radikalische Polymerisation bietet nur in sehr begrenzten Rahmen Kontrolle über die Molekulargewichtsverteilung und die Konstitution, wie es in der anionischen Polymerisation der Fall ist. Im Ergebnis ist die Synthese von Blockcopolymeren via sequentielle Monomeraddition ausgeschlossen. Dabei stehen nur wenige Kontrollinstrumente zur Verfügung, die konstitutionelle Repetiereinheiten oder die Taktizität der Anordnungen im Makromolekül steuern könnten. Die einzigen verfügbaren Mechanismen zur Steuerung der Polymerisation sind Eingriffe in die Initiation, den Kettenabbruch und die kinetischen Eigenschaften. Diese stehen dann direkt mit der Polymerisationsbeschaffenheit in einem Zusammenhang [120].

Kontrollierte radikalische Polymerisation (*engl.* Controlled Radical Polymerization - CRP) bietet eine Möglichkeit durch die Verschiebung im Reaktionsgleichgewicht vom radikalischen Kettenwachstum (Aktivierung), hin zu Übertragungsreaktionen (Deaktivierung) zu gelangen und so die Molmasse gezielt zu steuern [121].

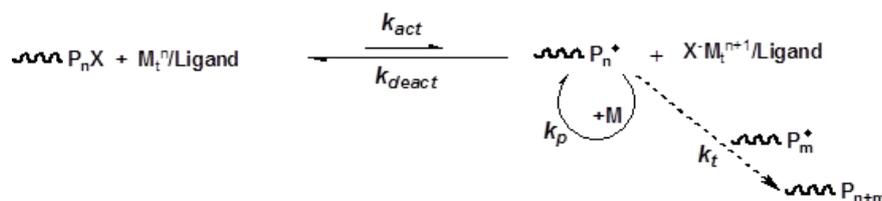


Abbildung 23 Schematische Darstellung von CRP am Beispiel vom ATRP Mechanismus

Laut des aktuellen Standes der Forschung sind vier Arten von Aktivierungs-/Deaktivierungsverfahren bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation bekannt:

- Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs (RAFT) [122, 123],

- Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP) [124, 125],
- Iod Kettenübertragungs Polymerisation [126, 127],
- Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) [128] (in dieser Arbeit angewendet).

Bei dem ATRP-Verfahren wird mittels Einführung eines Redoxreaktionssystems zwischen Cu(I) und Cu(II) (Aktivierung/Deaktivierung) ein Ungleichgewicht erzeugt. Dabei übernimmt die höherwertige Kupfer Spezies (M_t^{n+1}) das Halogen Atom (X), mit der Folge, dass das Polymer (P_n) mittels Radikalübertragung aktiviert wird und damit das Kettenwachstum erst ermöglicht (siehe Abbildung 23). Aufgrund von Sauerstoffausschluss ist das Gleichgewicht gestört und Cu(II) wird viel schneller reduziert (verglichen mit der Aktivierung/Oxidation), was in der Entstehung von einer inaktiven Spezies (P_nX) resultiert. Dadurch kommt es zum abrupten Kettenabbruch. Diese Redox Sequenzen wiederholen sich schnell (mehrfach innerhalb von einer Sekunde) in jeder Polymerkette, was in linear verlaufenden und gut kontrollierbarem Kettenwachstum resultiert, verglichen mit dem exponentiellen Wachstum bei der klassischen radikalischen Polymerisation [128] (siehe Abbildung 21). Für die ATRP Polymerisation eignen sich Monomere die über eine stabilisierende Gruppe verfügen, die den Radikalzustand des Polymers stabilisieren und damit das Kettenwachstum sicherstellen. Meistens werden Monomere Styrole, Acrylonitrile, (Meth-)Acrylate, und (Meth-)Acrylamide genutzt.

2.6.3 Elastomere Werkstoffe

Bauteile, also einzelne abgegrenzte Teile, die weitgehend aus festen Materialien bestehen, fungieren als Fertigteile, die aus Materialgruppen zusammengesetzt sind. Diese werden als Werkstoffe bezeichnet [129]. Werkstoffe, die in Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, bestehen aus magnetisch-aktiven Hybridmaterialien (Kompositmaterialien) [130, 131] auf Basis von Elastomeren. Definition für Elastomere laut *IUPAC* veranlasst dazu einen kleinsten Gemeinsamen zu adressieren und damit bezeichnet man Elastomere als Polymere mit gummiartigen Eigenschaften [132]. Die deutsche *DIN Norm 7724* geht einen Schritt weiter und ordnet Elastomere als Gruppe von hochmolekularen, organischen und in der Regel synthetisch hergestellten Werkstoffen ein [133]. Dabei wird das Endprodukt Elastomer in einem Vernetzungsverfahren (Vulkanisation) aus den Basismaterialien, die als Kautschuke oder Polymere bezeichnet werden, erzeugt. Dabei werden diese Kautschuke mit Vernetzungschemikalien und anderen Additiven vermengt, und meistens unter Temperatureinwirkung aus dem flüssigen Zustand in die gewünschte Form gebracht (unwiederkehrbare Kopplung) [109]. Eine Besonderheit der Elastomerwerkstoffe ist ihre niedrige Steifigkeit, hohe Dehnbarkeit und Elastizität, mit gleichzeitig auftretender relativ geringer Härte. Die Elastizität ist auf die hohe Verformbarkeit des Polymernetzwerkes zurückzuführen. Dabei sind die Kettenelemente gegeneinander so stark dehnbar, dass sich die Moleküle zu einem sogenannten Polymerknäuel umwandeln. Es kommt dabei zur einer

zufälligen Drehbewegung in alle verfügbaren Richtungen entlang der Kette. Die statistische Verteilung der einzelnen Ketten der Atome rum um das Molekül entspricht dem Gauß-Verteilungsgesetz. Die grundlegende physikalische Eigenschaft der Elastomere, wird mittels Steifigkeitsmessung des Materials mittels Elastizitätsmodul E beschrieben. Dieses fungiert als Funktion von Deformation (Dehnung) ε gegen Spannung σ (2.10).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2.10)$$

Die meisten Elastomere wie zum Beispiel die SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk) Werkstoffe, weisen E-Module in Bereich von mehreren MPa auf, was einen 10^5 -fach kleinerer Wert ist, als bei Stahl [134]. Ursprung dieser Eigenschaft liegt in der Art und Weise wie die Energiespeicherung während der Verformung erfolgt. Während der Deformation von Metallen, erfolgt eine Veränderung der Atomabstände und verursacht im Ergebnis Neuordnung der inneren Energie. Diese Steifigkeit und das meist irreversible Verhalten wird als energieelastische Verformung klassifiziert.

Energieübertragung bei idealen elastomeren Werkstoffen erfolgt nach einem anderen Mechanismus. Chemisch vernetzte Polymerketten können rotatorische und translatorische Bewegungen durchführen und damit die zum Verformen benötigte Energie in Form von Entropie speichern. Bei Entlastung kehren die Polymerketten in die ursprüngliche, thermodynamisch günstigere Konformation zurück. Das Verformungsverhalten ist bei Elastomeren reversibel und wird als Entropieelastizität bezeichnet [135].

2.7 Magnetorheologischer Effekt und Magnetisch-Aktive Elastomere (MAE)

Der magnetorheologische Effekt beschreibt ein schaltbares Verhalten von magnetischen Partikeln in Suspensionen (Wasser oder Öl). Der Mechanismus beruht auf den Unterschieden in der Magnetfeldstärke, entlang der magnetisierten Fläche. Dabei neigen die magnetischen Partikel dazu sich entlang der maximalen Magnetfeldstärke anzuordnen. Flüssigkeiten lassen sich leichter magnetisieren als Luft, was zur besseren Magnetfeldausbreitung innerhalb der magnetorheologischen Suspension führt. Dabei steigen physikalische Eigenschaften wie Viskosität an. Der Prozess kann mittels der magnetischen Feldstärke aktiv gesteuert werden. Dabei wird die Suspension magnetischen Kräften ausgesetzt (mittels Elektromagneten). Dabei ordnen sich die magnetischen Partikel entlang der Magnetfeldlinien an und bilden anisotropisch ausgerichtete Aggregate [136] (siehe Abbildung 24). Bei steigender Magnetfeldstärke kommt es zur Überschreitung der

Sättigungsmagnetisierung der Partikel und im Ergebnis wird das Viskositätsmaximum erreicht, das nicht überschritten werden kann. Durch diesen Prozess erreicht das System Eigenschaften eines nicht-newtonschen Fluides und verhält sich als starrer Festkörper [137-140]. Dieses Verhalten beruht auf einem starken Agglomerationsverhalten der Partikel aufgrund von magnetischen Wechselwirkungen [138, 141].

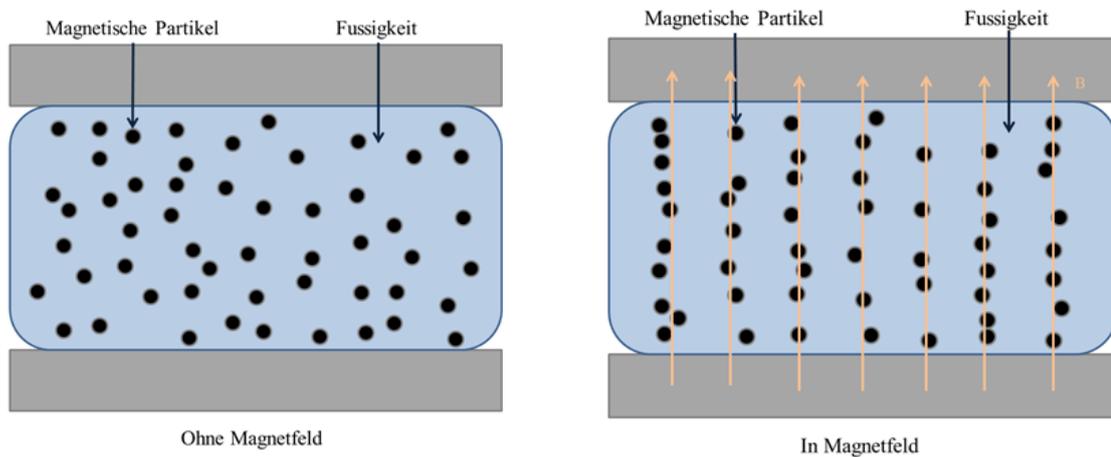


Abbildung 24 Schematische Darstellung von dem schaltbaren Magnetorheologischen Effekt

Ein ähnliches Prinzip der Schaltbarkeit von physikalischen Eigenschaften wie bei magnetorheologischen Flüssigkeiten, findet Verwendung bei Magnetisch-Aktiven Elastomeren (MAE), wobei die Matrix kein Fluid, sondern ein Elastomerwerkstoff ist. Zur Herstellung werden magnetische Partikel bis zum Erreichen einer homogenen Dispersion mit dem Kautschuk vermischt und dieser chemisch vernetzt. Um zusätzlich eine Vorzugsausrichtung der Partikel Anisotropie zu erreichen, sollte die Vulkanisation des Werkstoffs unter Einfluss eines äußeren Magnetfeldes erfolgen. Hierbei kommt es aufgrund der magnetischen Wechselwirkungen zur Migration und einer Anordnung der Partikel entlang der Feldlinien. So entstehen säulenartige Strukturen, die durch die Vernetzung auch dauerhaft räumlich fixiert werden können. So produzierte Werkstoffe weisen in den meisten Fällen, unter Einwirkung des Magnetfeldes, eine schaltbare Veränderung der physikalischen Eigenschaften auf [142].

Am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) wird seit geraumer Zeit an der Erforschung von MAE gearbeitet. Denisa Bellušová untersuchte mit Bariumferrit ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) gefüllte Elastomere. Dabei lag das Augenmerk auf Erforschung der Dispersion und Distribution der magnetischen Füllstoffe und der Kompatibilität mit der Kautschukmatrix [143]. Timo Steinke ergründete die Synthese und die Oberflächenfunktionalisierung von Magnetit-Nanopartikeln. Anschließend ermittelte es die Leistungsfähigkeit der viskoelastischen Eigenschaften dieser Nanomaterialien in MAE [5, 7]. Arbeiten von Jennifer McIntyre zeigten die Ursachen für das dynamische Verhalten der MAE unter mechanischer Belastung [6].

3 Analytische Charakterisierungsmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Eigenschaften der untersuchten Materialien mittels instrumenteller Methoden qualitativ und quantitativ untersucht. Sie liefern Informationen über die chemische Zusammensetzung der Substanzproben [144]. Die Kristallmorphologie und Zusammensetzung der hergestellten Partikel wurden mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie Untersuchungen bestimmt. Ergebnisse aus Mößbauerspektroskopie und *Superconducting QUantum Interference Device* - SQUID-Untersuchungen haben Aufschluss über Art der magnetischen Kräfte der Manganferrite geliefert. Informationen über die Aktivität der Oberflächen, Funktionalisierung und den Bedeckungsgrad der Nanopartikel wurden mittels Adsorptionsmessungen, Thermogravimetrie, Gelpermeationschromatographie und Kernspinresonanzspektroskopie erhalten. Computertomographische Untersuchungen in Verbindung mit elektronenmikroskopisch erstellten Aufnahmen lieferten eine visuelle Darstellung über die anisotropische Anordnung der Partikel entlang der Magnetfeldlinien. Die viskoelastischen Eigenschaften der magnetischen Komposite und die Quantifizierung der Schätzbarkeit erfolgte mithilfe eines Anton Paar Rheometers, das mit einer magnetischen Zelle ausgestattet war, welche die aktive Steuerung der Magnetisierungstärke, während der Messung, ermöglichte.

3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Röntgen-Pulverdiffraktometrie (engl. X-Ray Powder Diffraction - XRPD) ist eine Methode zur Bestimmung der Gitterstruktur der polykristallinen Materialien. Die am Kristall reflektierten elektromagnetischen Wellen wiesen bestimmte Muster auf. Dieser spezifische Aufdruck bringt Erkenntnisse über die Gitterstrukturen als Diffraktogramm (oder Beugungsdiagramm).



Abbildung 25 Abbildung des Röntgen-Pulverdiffraktometers Bruker D8 Advance

Bei XRPD Untersuchungen werden parallele, monochromatische Röntgenstrahlen an den Netzebenen reflektiert. Genauer gesagt, Wellen zw. 1 pm und 10 nm Länge (im atomaren

Bereich) treffen auf Flächen, die von bestimmten angeordneten Atomen strukturiert sind. Dabei kommt es zu Interferenzen, ein Teil der Wellen wird gelöscht, andere werden verstärkt (Abbildung 26) und dann als Reflexe registriert. Konstruktive Interferenz erfolgt, wenn die Bragg'sche Gleichung (3.1) erfüllt ist [145].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Dabei ist d der Netzaabstand nm , θ der Einfallswinkel $^\circ$, n ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge und λ die Wellenlänge nm . Aus den registrierten Einfallswinkeln lassen sich Netzebenenabstände bestimmen, die in Verbindung mit den Intensitäten der Signale, als Folge ein charakteristisches Pulverdiffraktogramm entstehen lassen [39].

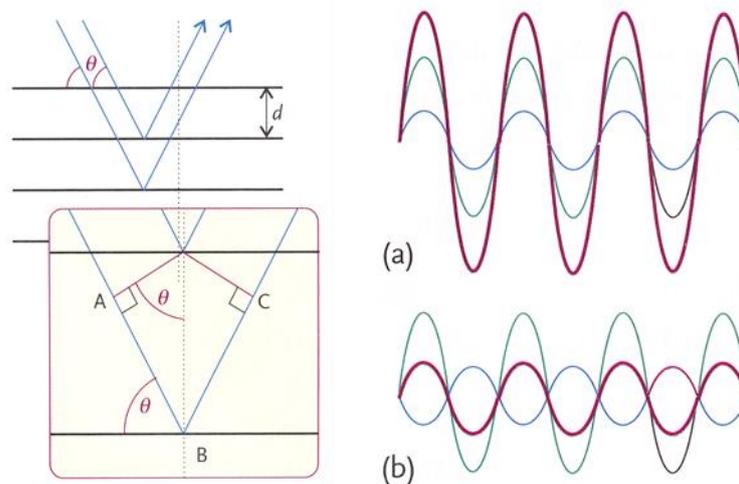


Abbildung 26 Schematische Darstellung von Röntgenstrahlreflexion. Reflexion findet nur dann statt, wenn Abstände $AB+BC$ gleich dem ganzzahligen Vielfachen ($n=2,3\dots$) der Wellenlänge λ entsprechen. Das bedeutet, dass nur konstruktive Interferenz (a) zum Beugungssignal führt, destruktive (b) nicht [39]

In dieser Arbeit wurden aufgenommene Diffraktogramme mit Datenbanken zur Identifizierung und auch zur Quantifizierung von chemischen und gitterstrukturellen Zusammensetzungen der Proben verglichen. Das Gerät ist mit einem beweglichen, elektronischen Bragg-Brentano-Röntgendetektor ausgestattet, der die Messungen bei unterschiedlichen Beugungswinkel vornehmen kann. Die Röntgenstrahlung wurde durch die $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, die anschließend monochromatisiert wird, eingebracht. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit dem Programm EVA. Alle Messungen wurden an dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover am D8 Advance Gerät der Firma Bruker durchgeführt.

3.2 SQUID-Untersuchungen

Brian Josephson hat in Jahr 1962 mit seiner theoretischen Hypothese über Eigenschaften eines Suprastromes durch eine Tunnel-Barriere aufgestellt. Ein Phänomen, welches

heutzutage als Josephson-Effekt bezeichnet wird [146]. Nur zwei Jahre später, 1964, haben Wissenschaftler des *Ford Research Labs*, Robert Jaklevic, John J. Lambe, James Mercereau und Arnold Silver, Annahmen von Josephson zur Erschaffung des Messgerätes Namens *Superconducting QUantum Interference Device* (SQUID) genutzt [147]. Dabei ist das SQUID-Magnetometer bis heute das empfindlichste Gerät zur Quantifizierung magnetischer Kräfte, um etwa 3-4 % genauer als die Faraday-Waage [42].

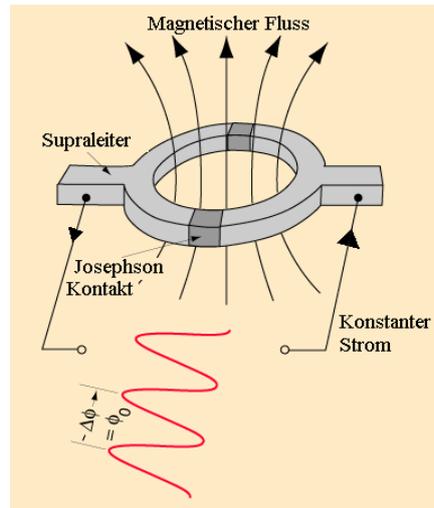


Abbildung 27 Die Änderung des Magnetflusses im Ring erzeugt eine Schwingung der Spannung [148]

In Abbildung 27 ist schematisch die Funktionsweise des SQUID dargestellt. Hierbei wird der supraleitende Ring durch eine sehr dünne Schicht von elektrisch isolierendem Material unterbrochen. Diese Isolierung, die als Josephson-Kontakt bezeichnet wird, ist nicht von permanenter Natur und ermöglicht den Transfer von supraleitendem Elektronenpaaren, die als Cooper-Paare bezeichnet werden. Diese Bauweise ermöglicht, bei Veränderung des äußeren Magnetfeldes, die elektrischen Kreisströme genau zu erfassen, die im Ring angeregt wurden. Es kommt dieser Messmethode zugute, dass der magnetische Fluss im supraleitenden Ring auf das nächstgelegene Vielfache des Flussquantums erhöht oder verringert wird. Die spätere Entwicklung des Josephson-Kontaktes macht es möglich periodische Fluss-Spannungs-Kennlinie (näherungsweise Sinusförmig) des SQUID und die Periode dem magnetischen Flussquantum genau zuzuordnen. Dabei können diese Messdaten zur Erstellung von sehr genauen magnetischen Hysteresekurven verhelfen. Dabei muss die untersuchte Probe zwei Mal vermessen werden, einmal in dem Zero-Field-Cooled-Verfahren, wobei das Untersuchte Material ohne magnetisches Feld mittels Helium-Kühlung auf Temperaturen von nur wenigen Grad Kelvin eingefroren wird. So erzeugte Informationen werden mit Ergebnissen von Field-Cooled-Messungen (Einfrieren unter Magnetfeld-Einfluss) korreliert.

Vor jeder Messung wurde die eigene Suszeptibilität der Halterung bestimmt und anschließend von dem Endergebnis der untersuchten Proben abgezogen. Alle SQUID Untersuchungen wurden mittels Quantum Design MPMS-5S Magnetometer an der

Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Das verwendete Magnetometer war das Quantum Design MPMS-5S, mit einer 5 mm hohen und 2 mm im Radius ausgestatte Probenhalterung auf Kunststoffbasis (PVC).

3.3 Mößbauerspektroskopie

Rudolph Mößbauer entdeckte 1957-1958 ein physikalisches Phänomen (Mößbauer-Effekt) das eine rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen beschreibt. Dabei werden Atomkerne als Sender bzw. Empfänger und rückstoßfrei emittierte und absorbierte γ -Strahlen als transmittierte elektromagnetische Strahlung zwischen den Sender- und Empfängeratomkernen ausgestrahlt [149]. Die Messergebnisse liefern Informationen über die elektronische Umgebung der Kerne und damit über die Bindungsverhältnisse und Molekülsymmetrie, meist in anorganischen Kristallstrukturen.

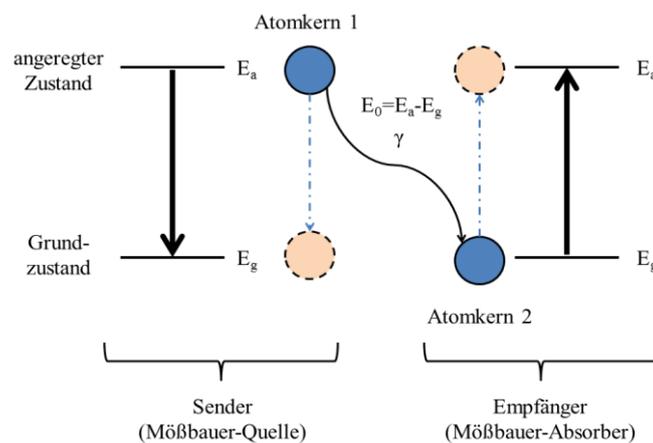


Abbildung 28 Schematische Darstellung der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen

Bis heute wurde bei 36 Elementen der Mößbauer-Effekt nachgewiesen und bei 7 weiteren ist die Kernresonanzabsorption aufgrund von geeigneten kernphysikalischen Eigenschaften von γ -Strahlen möglich. Der Kernresonanzabsorptions-Effekt kommt aufgrund von, durch γ -Strahlen erzeugten Anregung von Atomkernen mit charakteristischen Protonenzahl und Neutronenzahl, zustande (Abbildung 28). Innerhalb von kurzen Zeitintervallen kommt es zur Relaxation des Atomkerns 1, wobei das Energieniveau von E_a (angeregter Zustand) auf E_g (Grundzustand) unter Ausstrahlung eines γ -Quantum fällt, und auf dem sich der im Grundzustand befindende Atomkern 2 trifft, der gleichzeitig in den angeregten Zustand überführt wird.

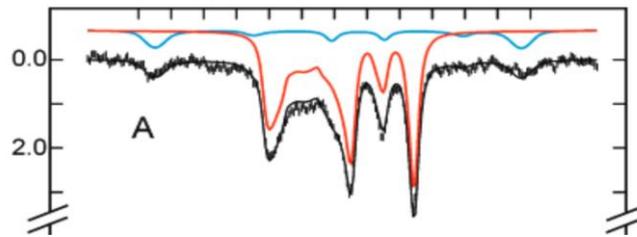


Abbildung 29 Beispiel eines Mößbauerspektrums Oxy-Heme (rot) und Oxy-Myoglobin (blau) [150]

Diese Energiesprünge sind sehr fein und liegen in Bereich von 10^{-9} eV, was eine sehr hohe technische Anforderung an die Detektoren stellte, die nur schwer zu erfüllen sind. Um diese Problematik zu überwinden, wird der verstärkende Doppler-Effekt gemessen, wobei sich die γ -Strahlenquelle während der Messung mit bestimmter Geschwindigkeit im Bereich von einigen mm/s hin und her bewegt [151]. Dabei kann ein Mößbauerspektrum aufgenommen, wie als Beispiel im Abbildung 29 dargestellt.

Als γ -Quelle wurde eine $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ Einheit verwendet. Die Messungen wurden bei 293 K durchgeführt. Mittels des Programmes „Recoil“ wurde die aufgenommene Geschwindigkeitsachse relativ zum ^{57}Fe kalibriert. Die Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen wurden an der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

3.4 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine analytische Methode zur Bestimmung von Massenänderung als Funktion der Zeit oder Temperatur. Dabei haben sich zwei Messverfahren etabliert. Zum einem, werden die sogenannten dynamischen Messungen bei konstanter Heizrate durchgeführt. Zum anderen, werden isotherme Messungen bei einer konstanten Temperatur durchgeführt.

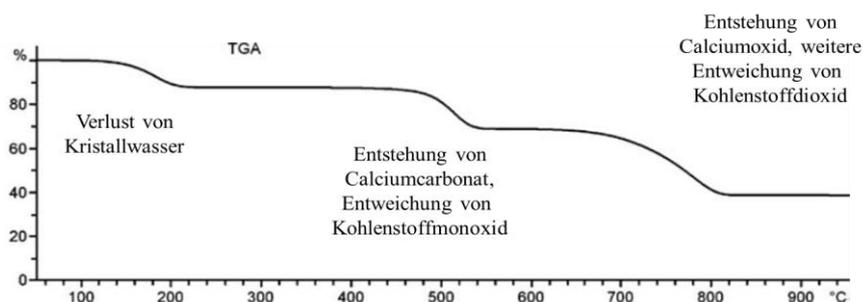


Abbildung 30 Beispiel einer TGA-Kurve anhand der Zersetzung des Calciumoxalat Monohydrates [152]

Eine eingebaute Mikrowaage registriert die Gewichtsänderungen der Probe, die in einem Tiegel lokalisiert ist. Ein wichtiger Aspekt bei der Messung ist auch die Arbeitsatmosphäre die von inerte oder oxidativer Natur frei wählbar ist, und entsprechend an die Ursache der Massenänderung angepasst werden muss. Bei TGA Messungen kommt es zu einem Masseverlust aufgrund von physikalischer (Verdampfung) oder chemischer Zersetzung.

Eine Massezunahme kann durch oxidative Prozesse verursacht werden [152, 153]. Abbildung 30 zeigt als Beispiel die dreistufige Zersetzungskurve von Calciumoxalat Monohydrat, bei der Heizrate von 30 K/min unter Stickstoffatmosphäre. Bei 200°C ist die erste Massenabnahme abgeschlossen, die auf dem Verlust an kristallinen Wasser zurückzuführen ist. Ab circa 450 °C wird Kohlenstoffmonoxid abgespalten und Calciumcarbonat gebildet. Oberhalb von 800°C wird Kohlenstoffdioxid abgespalten und Calciumoxid gebildet [152].

Bei den hier durchgeführten Messungen wurde eine Einwaage von 10-30 mg eingesetzt. Die Messung erfolgte bis 700 °C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Luftzufuhr. Alle TGA Untersuchungen wurden am TGA2950CE-Hi-Res vom Hersteller TA-Instruments durchgeführt. Messergebnisse wurden mittels Software TA Universal Analysis 2000 bearbeitet.

3.5 Adsorptionsmessung

Mikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Oberflächen generell, abhängig vom Basismaterial, kleinere oder größere Fehlstellen, wie zum Beispiel Poren aufweisen, die als Oberflächenrauheit bezeichnet werden.

Um Informationen über die Beschaffenheit wie z.B. Porosität von Oberflächen zu erhalten, können verschiedene analytische oder mikroskopische Messmethoden verwendet werden. Im Laufe der Zeit haben sich Sorptionsmessungen als Messverfahren durchgesetzt. Der Grund ist, dass ein breites Porengrößenspektrum vermessen werden kann. Dies beginnt im Nanometerbereich (von 0,35 nm bis zu > 100 nm), geht über Mikro- und Mesoporen hinüber bis zur Makroporen Größenordnung. Bei der Adsorption werden ein, oder mehrere Stoffe an der Phasengrenze zwischen gasförmigem Adsorptiv (meistens N₂) und der Oberfläche des Feststoffs angereichert. Dabei kann die Menge an Gasmolekülen des Adsorptivs, die von der Substratoberfläche aufgenommen wird, mittels Druckänderung hergeleitet werden. Die Temperatur wird während der Messung konstant gehalten, während der Druck und die Gleichgewichtsbedingungen variiert werden [154, 155].

Die resultierenden Messdaten der Adsorptionsmessungen, müssen entsprechend umgewandelt werden, damit ein brauchbares Ergebnis vorliegen kann. Eine der meist verbreiteten mathematischen Gleichungen, die zu diesen Zweck verwendet werden, ist das BET-Modell, das nach den Autoren Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller benannt wurde [154]. In deren Artikel aus dem Jahr 1938 haben sie postuliert, dass es während der Adsorption zur mehrfachen Belegung des Adsorptivs auf der gemessenen Oberfläche kommen kann, und dass diese Schichten unterschiedliche Energieniveaus

aufweisen (siehe Abbildung 31). Dabei kann es durch einen erniedrigten Sättigungsdampfdruck des Adsorbens bei der Kapillarkondensation zu einer verzögerten Desorption und damit zur Adsorptionshysterese kommen.

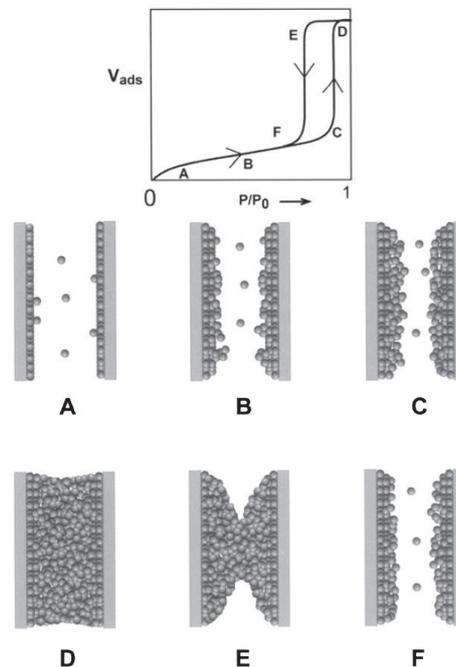


Abbildung 31 Schematische Darstellung von verschiedenen Adsorptionsschichten, von Porenkondensation und von Hysterese in einer einzelnen Zylindrischen Pore [155]

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden am Gassorptionssystem BELSorp max. mittels volumetrischen N_2 Gasadsorption durchgeführt.

3.6 Gel-Permeations-Chromatographie

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ist eine chromatographische Fraktionierungsmethode, bei der gelöste Makromoleküle nach ihrem hydrodynamischen Volumen getrennt werden. Das gemessene hydrodynamische Volumen kann herangezogen werden, um Informationen über die Größenordnung der Polymerketten und deren fraktionelle Verteilung zu erhalten. Gel-Permeations-Chromatographie liefert Informationen über Molekulargewicht (MW), Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) und über die Verzweigung der Polymerketten. Hiermit lassen sich auch unter Umständen Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und das Molekulargewicht der einzelnen Fraktionen von Co-Polymeren ziehen [156].

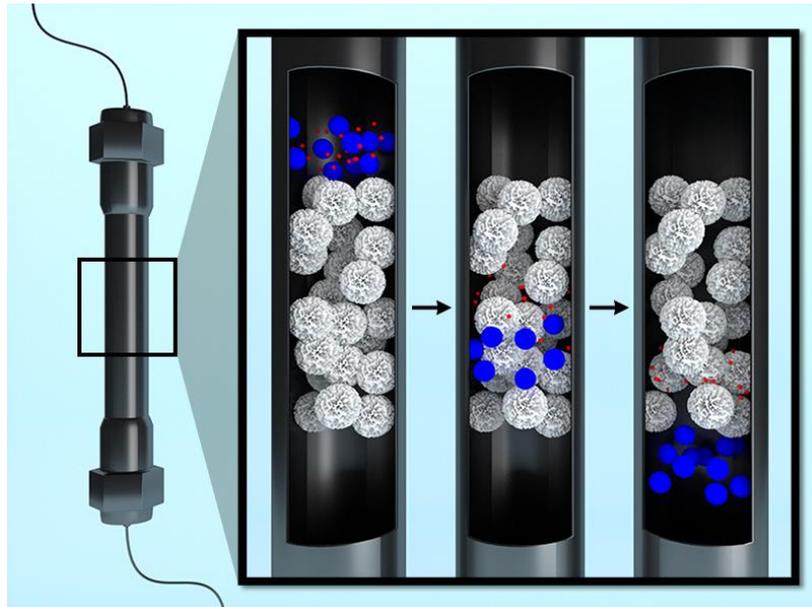


Abbildung 32 Darstellung des Trennvorgangs bei GPC [157]

Die ersten Gel-Permeations-Chromatographie Versuche wurden zur Analyse von Naturprodukten wie Cellulose und Naturkautschuk durchgeführt. Die Gel-Filtrationssäulen wurden mit vernetzten, neutralen Biopolysacchariden (Polydextran-Gel [158]) mit breitem Spektrum an Porengrößen, die als stationäre Phase dienen, verpackt [159, 160]. Das mit Wasser aufgequollene Gel in der Säule wirkt dabei als Molekularsieb (siehe Abbildung 32). Nachdem die untersuchte Probe eingespritzt wurde kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und dem Gel. Dabei wurden die Polymerketten mit dem kleinsten hydrodynamischen Volumen von den Poren am längsten in der Trennsäule aufgehalten. Voluminöse Moleküle gleiten regelrecht durch die Säule durch und werden als erste von dem Detektor entsprechend registriert [161].

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden am ACQUITY Arc System der Firma Waters, ausgestattet mit HSPgel-AQ-Säulen, durchgeführt. Kalibrierung mittels Polystyrol Polymerstandard. Es wurden unterschiedliche Lösungsmittel verwendet, die entsprechend der Polarität der Polymere angepasst waren. Alle Messungen erfolgten an der Carnegie Mellon University (Pittsburgh).

3.7 ^1H Kernspinresonanzspektroskopie

^1H Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) nutzt die Tatsache, dass Atomkerne mit ungeraden Massezahl, einen nuklearen Spin aufweisen und ein magnetisches Moment haben. Jedes Element besitzt ein spezifisches Kernspinmuster, was zur Folge hat, dass NMR-Geräte nur für bestimmtes Isotop abgestimmt sind. Dabei baut ein geladenes Partikel in Bewegung im Atomkern, mit dieser Erregung, ein bestimmtes magnetisches Feld auf. ^1H Kerne (ähnlich auch wie ^{13}C) weisen mit der Kernspinzahl $\frac{1}{2}$ einen unvollständigen

Kernspin auf und verhalten sich damit wie ein Stabmagnet, der ohne den Einfluss eines äußeren Magnetfeldes eine Zufallsausrichtung aufweist. Diese Zufallsorientierung verändert sich durch eine sprunghafte Ausrichtung entlang der Magnetfeldlinien, entweder parallel oder antiparallel zum induzierten Feld. Ziel der ^1H NMR Messung ist es mittels gezielter Einsatzes von elektromagnetischen Feldern sprunghafte Neuordnungen der Kernspins zu stimulieren, wobei es zum Übergang vom niedrigen Energieniveau zum höheren energetischen Zustand kommt. Die Energie die für diesen Sprung von einem Niveau auf ein anderes notwendig ist, kann oft relativ fein und damit schwer zu messen sein. Die Tatsache, dass dieser Energieeintrag mit der Frequenz des Magnetfeldes korreliert, macht es möglich mittels Fourier-Transformation Projektion, diesen Energieeintrag von dem Hintergrundrauschen zu befreien (siehe Abbildung 33) [162].

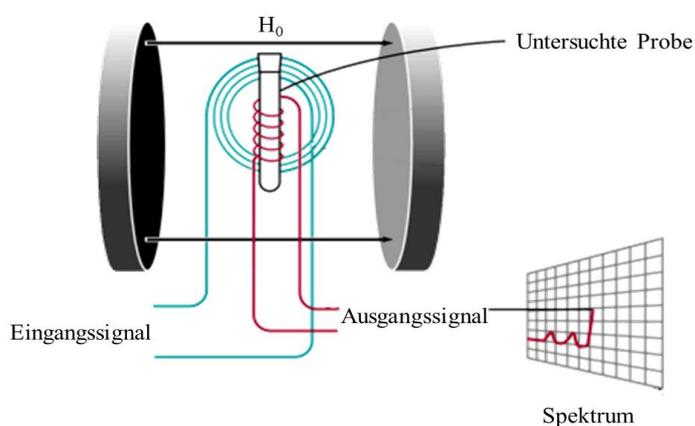


Abbildung 33 Schematische Darstellung der Funktionsweise von ^1H Kernspinresonanzspektroskopie

Neben ^{13}C - ist die ^1H -Kernspinresonanzspektroskopie diejenige, die am meisten angewendet wird [163]. Das liegt hauptsächlich daran, dass die beiden Isotope ein magnetisches Moment besitzen zu dem häufigsten Elementen auf der Erde gehören.

In dieser Arbeit wurde ^1H NMR zur Bestimmung von Konversion des Monomers während der Polymerisationsreaktionen verwendet. Dabei wurde das Integral vom Polymer und Monomer miteinander verglichen. Die Messungen wurden in CDCl_3 am Bruker AM 300 MHz Spektrometer bei 27°C an der Carnegie Mellon University (Pittsburgh) durchgeführt.

3.8 Hochauflösende 3D-Computertomographie

In Laufe der Zeit ist die Röntgentomographie, die z. B. zur konventionelle Aufnahme von Röntgenbildern verwendet wird, an ihre Entwicklungsgrenzen gestoßen. Der entscheidende Nachteil dieser Methode ist die Tatsache, dass keine einzelne Schichten der untersuchten

Körper dargestellt werden konnten. Nur eine Gesamttransmissionsdarstellung des hintereinanderliegenden und in sich überlagernden Bildteils des durchleuchteten Körpers, kann dargestellt werden. Mittels industrieller Computertomographie ist es möglich durch die computergestützte Bildrekonstruktion, die dem Algorithmus der gefilterten Rückprojektion folgt, für jedes Voxel (ein dreidimensionaler Pixel) den Absorptionsgrad zu ermitteln und damit eine Abbildung darzustellen [164, 165]. Aus diesen Rohdaten können dann Schnittbilder erzeugt werden (siehe Abbildung 34) [166, 167]. Erste Prototypen hat der Elektrotechniker Godfrey Hounsfield im Jahr 1969 vorgestellt [168].

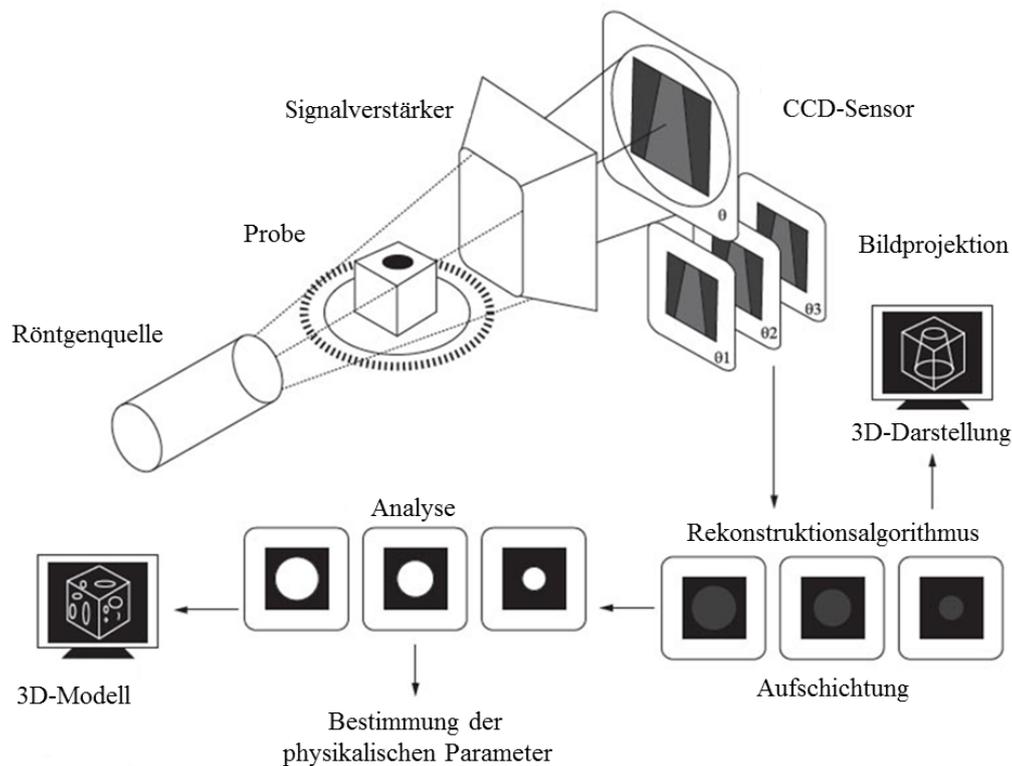


Abbildung 34 Funktionsweise von Industriellen Computertomographie

In den Anfängen der Computertomographie (CT) war diese Technik für die Humanmedizin bestimmt, zur Unterstützung bei der Diagnose von Patienten. Erst ab 1980 wurden erste Geräte als zerstörungsfreie Methode zur Analyse von Materialfehlern eingesetzt. Typische Anwendungsgebiete sind im Bereich der Schadenanalyse und der Qualitätssicherung zu finden, zum Beispiel zur Bestimmung von geometrischen Fehlstellen in Elastomerwerkstoffen, die aufgrund von Dichtekontrasten zwischen den Phasen mittels CT sehr gut zu charakterisieren sind. Dabei wird ein Teil der Strahlung von der untersuchten Materie absorbiert. Der restliche Strahlungsanteil wird von dem CCD-Sensor aufgenommen und resultiert via verschieden Rekonstruktionsalgorithmen und Analysemethoden in der Entstehung von 3D-Modellen. Kommerziell verfügbare Geräte ermöglichen Darstellungen im mm-Auflösungsbereich (Makro-CT), Mikro-CT im mittleren Mikrometer-Bereich und die neusten Anlagen sogar mit Sub-Mikro-CT (oder

Nano-CT genannt), die im Stande sind Details mit bis zu 500 nm Abstand zueinander zu erreichen [169, 170].

Computertomographisch erstellte Bilder in dieser Arbeit wurden mittels Nanotom von GE Phenix X-Ray generiert. Dabei wurden aus 2 mm dicken Elastomerplatten Zylinder mit dem Durchmesser von 5 mm Probekörper herausgestanzt und auf den CT-Probenhaltern befestigt.

3.9 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein analytisches Verfahren zur Untersuchung von Teilchen und Oberflächen. Da bei Lichtmikroskopen das Auflösungsvermögen durch die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts (400-700 nm) begrenzt ist, beträgt die theoretisch maximale Auflösung 200 nm. Eine viel höhere Auflösung ermöglichen Elektronenstrahlen. Durch die Beschleunigungsspannungen der Elektronen von 1-30 kV entstehen Wellen von 0,039 bis 0,007 nm Länge.

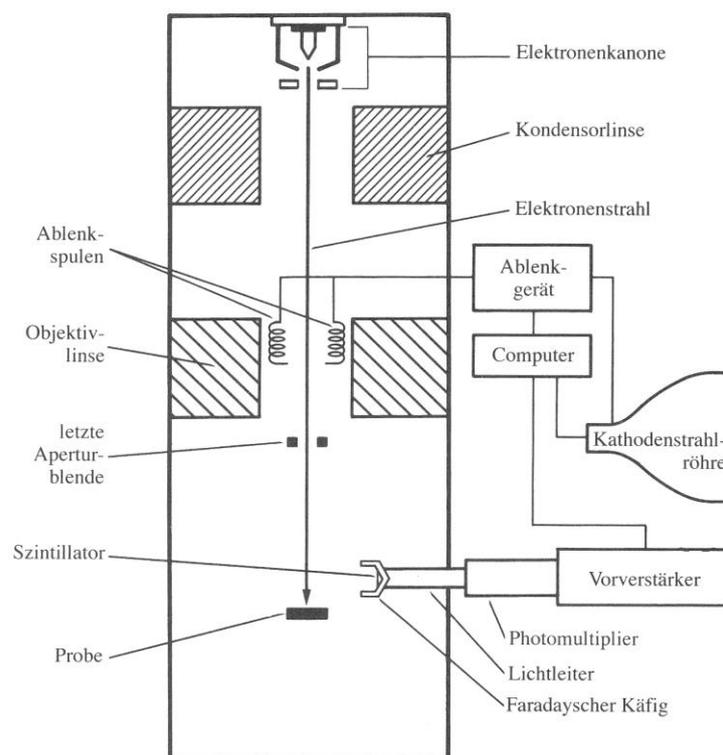


Abbildung 35 Vereinfachte Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops [171]

Der maximal theoretische Vergrößerungsfaktor liegt etwa bei ca. 1.000.000:1. Bei der Rasterelektronenmikroskopie im Vakuum tastet der feingebündelte Elektronenstrahl rasterartig die Objektoberfläche ab. Einzelne Punkte der untersuchten Oberfläche, unter dem Einfluss einer Vielzahl physikalischer Wechselwirkungen, generieren

Elektronendiffusionswolken. Anschließend werden so freigesetzte Elektronen zurückgesendet, von Detektoren registriert und anhand ihrer Intensität ausgewertet. Aus diesen Signalen wird ein Bild erstellt, wobei ein Pixel einem Punkt auf der Probenoberfläche entspricht. Bei einer Messung werden zuerst die Elektronen aus LaB₆, bzw. aus Wolfram bestehende Feldemissionselektroden (engl. Field Emission Gun - FEG) beschleunigt. Danach durchläuft der Elektronenstrahl verschiedene Linsen, Spulen und Blenden, hierbei wird der Strahl gebündelt, um anschließend die zu untersuchende Oberfläche zu erreichen. Am Ende der Reihe stehen verschiedene Detektoren, die es ermöglichen digitale Bilder zu erzeugen [172].

Die meisten REM-Geräte werden nach der Konstruktion von *Everhardt-Thornley* gebaut. Deren Hauptbestandteile sind der *Faradaysche* Käfig und ein Detektor der Sekundär- und Rückstrahlelektronen, die auf einen Szintillator treffen, detektiert. Hier werden Photonen erzeugt, die im Photomultiplier vervielfacht und in ein elektrisches Signal umgewandelt werden.

Eine sehr nützliche Erweiterung des Mikroskops ist ein Detektorsystem für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS). Dank des Prinzips, dass Elektronen aus den inneren Schalen der Atome durch energiereiche Elektronen herausgeschleudert werden können und, dass das daraus resultierende Loch durch kernferne energiereiche Elektronen gefüllt werden kann, kommt es zur Aussendung einer charakteristischen Strahlung im Röntgenbereich. Die Energie dieser Strahlen ist elementcharakteristisch [173].

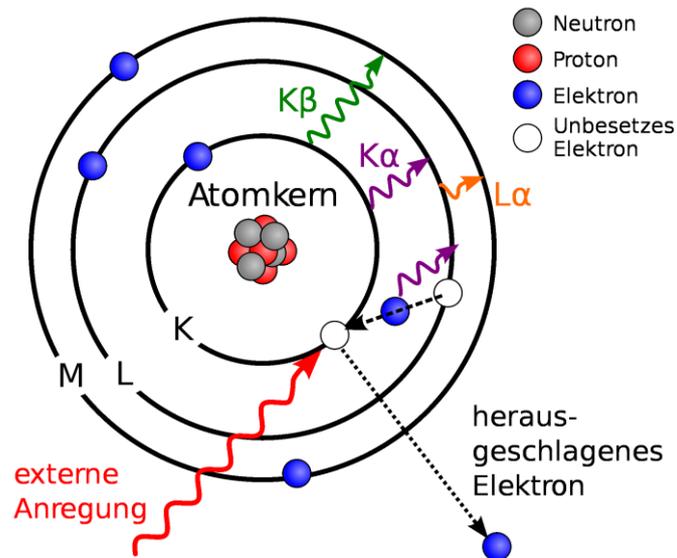


Abbildung 36 Schematische Darstellung der Entstehung von Röntgenstrahlen (EDXS)

Mikrographen, die in Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, wurden am Zeiss EVO-MA10 erstellt. Die Proben wurden mittels Kohlenstoff-Klebe pads auf dem Probenträger befestigt.

3.10 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist das erste Mikroskopieverfahren, welches anstatt von licht-optischen Effekten einen Elektronenstrahl zur Abbildung von Objekten verwendet. Zu den wichtigsten Bauteilen gehören: die Elektronenquelle und das Linsensystem, bestehend aus stromdurchflossenen Spulen, die durch das erzeugte elektromagnetische Feld, den Elektronenstrahl steuern und bündeln können.

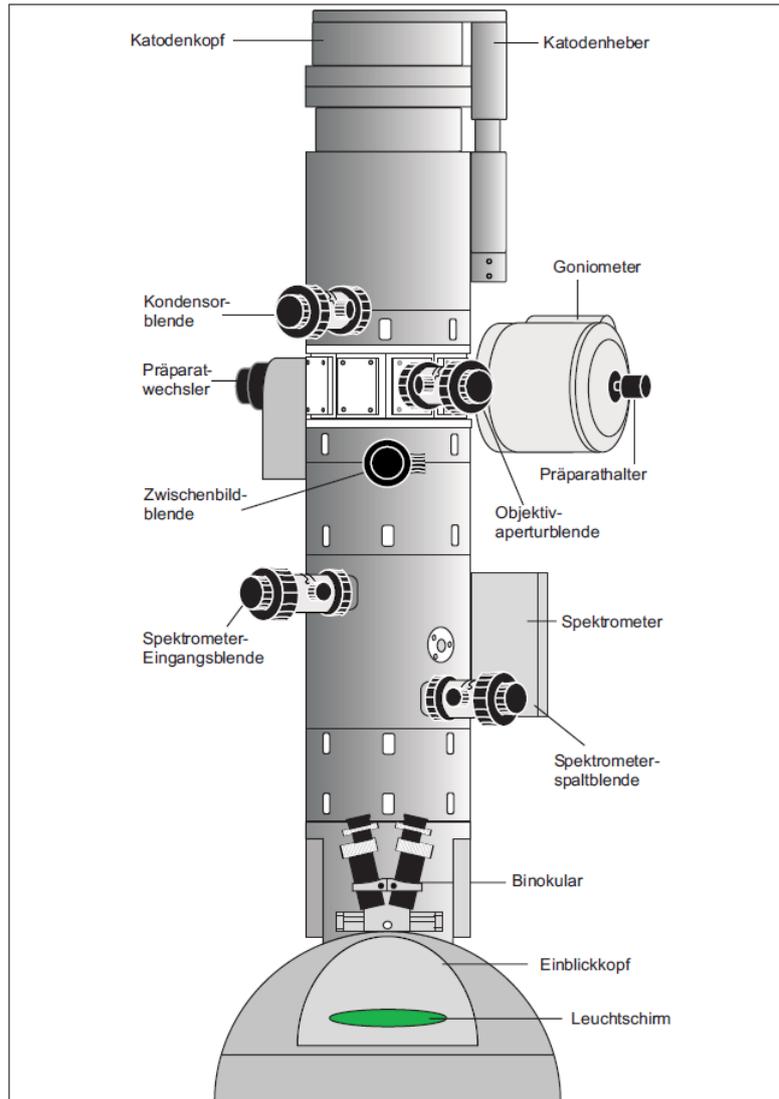


Abbildung 37 Vereinfachte Darstellung von Zeiss Libra 120 Transmissionselektronenmikroskops [174]

Anders als bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM), wo der Elektronenstrahl die Oberfläche der Probe abrastert, wird bei TEM die Probe so präpariert, dass ihre Schichtdicke klein genug ist, um ein Durchstrahlen der Probe mit dem Elektronenstrahl zu gewährleisten. Dabei kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen (hauptsächlich Streuung) zwischen den Elektronen und der Probe. Mithilfe von unterschiedlichen Detektoren werden die negativ geladenen Teilchen aufgenommen und in ein digitales Signal umgewandelt, welches im Anschluss die Bilddarstellung ermöglicht [175, 176].

Alle transmissionselektronenmikroskopischen Ergebnisse dieser Arbeit stammen von Messungen am Libra 120 der Firma Zeiss, ausgestattet mit 120 keV Beschleunigungsspannung. Pulverförmige Proben wurden auf dem 400 mesh Kupfer-Grid aufgetragen. Elastomerproben wurden unter fl. N₂ Kühlung mittels Ultramikrotomie in 50 bis 100 nm dicke Streifen mit einem Diamantmesser geschnitten und auf das 400 mesh Kupfer-Grid aufgetragen.

3.11 Viskoelastische Untersuchungen

Viskoelastische Untersuchungen und im speziellen rheometrische Untersuchungen, die in Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, gehören zur Gruppe von dynamischen Prüfverfahren zur Charakterisierung des Verformungsverhaltens von Elastomeren. Hierzu wurde ein Platte-Platte-Rheometer verwendet, das zusätzlich mit einer magnetischen Messzelle ausgestattet war, was eine rheometrische Messungen im Magnetfeld mit bis zu 1 T Stärke ermöglichte. Die Platten wurden aus magnetisch inerten Titan angefertigt. Die untere Messplatte ist fest verankert, wobei die obere Kammerhälfte mit einer bestimmten Frequenz oszilliert, dies verursacht damit eine Verformung (Scherkräfte) der untersuchten Probe. Aus den bekannten Kenngrößen, wie die geometrische Anordnung der Messeinheit und der Auslenkung der beweglichen Platte, lässt sich die Schergeschwindigkeit bestimmen. Zusätzlich wird das Drehmoment gemessen, was wiederum zur Bestimmung von Viskosität und Schubspannung und anderen Kenngrößen wie Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') genutzt wird [109].

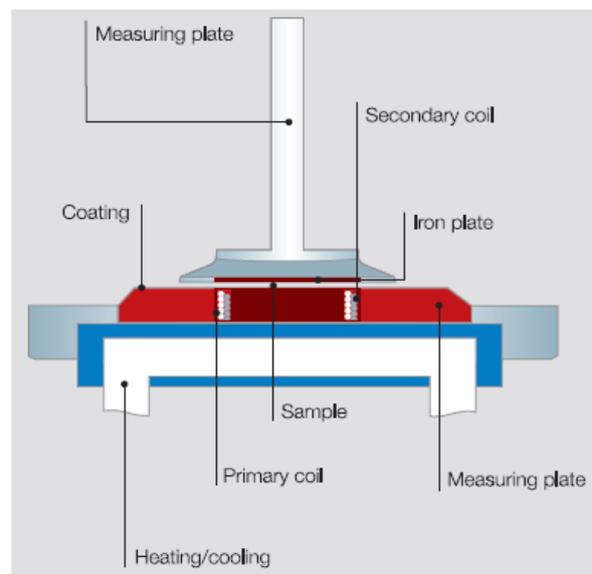


Abbildung 38 Anton Paar Rheometer und die schematische Darstellung der Messzelle [177]

Die rheometrischen Messungen in dieser Arbeit wurden an dem Instrument Physica MCR 501S der Firma Anton Paar durchgeführt. Probekörper wurden aus 2 mm dicken Platten ausgestanzt. Die Diagonale des Kreiszyinders betrug 8 mm.

Um in dieser Arbeit den schalbaren Effekt des Moduls zu quantifizieren wurden Untersuchungen mittels des Anton Paar Rheometers durchgeführt. Diese Messeinheit wurde mit einer magnetischen Zelle ausgerüstet, die rheometrische Untersuchungen unter gesteuerter Magnetfeldstärke ermöglichten. Dabei wurden MAE Proben mittels Scherung belastet. Dabei wurde Ihre Fähigkeit die Energie in Form des Speichermodul (G') zu speichern, genutzt. Zusätzlich wurde Verlustmodul (G'') bestimmt, das dem Verlustanteil der Energie entspricht, welche durch innere Reibung in Wärme umgewandelt wird [4, 178, 179].

4 Experimenteller Teil

In diesen Teil der Arbeit werden alle angewendeten präparativen Methoden beschrieben. Dies beinhaltet die Vorgehensweise bei der Synthese verschiedener Manganferrite und die Oberflächenmodifizierung der Partikel. Erläutert wird auch die Vorgehensweise bei der ATRP. Zuerst durch Anwendung von freier Polymerisation, d.h. die Parameter werden in Lösung übertragen und mithilfe von „grafting from“ werden dann die superparamagnetischen MnFe_2O_4 Nanopartikel mit einem polymeren Film überzogen. Die Vorgehensweise ist mehrstufig und beinhaltet auch eine organo-chemische Synthese von verschiedenen Reagenzien. In diesen Abschnitt wird auch die Vorgehensweise bei der Herstellung von ausgerichteten und unausgerichtetem MAE erläutert.

4.1 Herstellung von Manganferriten als Pulver

Manganferrit Partikel wurden als Basis für die Herstellung von MAE verwendet. Dabei wurden Partikel in unterschiedlicher Größe (Mikropartikel und Nanopartikel) und damit verbundenen Unterschieden in magnetischen Eigenschaften (Ferrimagnetismus und Superparamagnetismus) hergestellt.

4.1.1 Synthese von Manganferrit-Mikropartikeln

Die Mikropartikel wurden in einem zweistufigen Syntheseverfahren hergestellt. Die Synthesevorschrift [180] wurde so modifiziert, dass größere Mengen an Nanomaterial durch eine Fällungsreaktion hergestellt werden können. Dabei wurden 0,5 mol (135,15 g) $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,25 mol (49,47 g) $\text{MnCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser gelöst und auf 40 °C temperiert. Die angesetzte Lösung wurde mit einem KPG-Rührer mit einer Geschwindigkeit von 400 rpm gemischt. Anschließend wurde langsam 5 mol Natronlauge (400 ml) zu getropft bis ein pH-Wert von 11 erreicht wurde. Nach 2 h wurde die Reaktion beendet. NaCl, das als Nebenprodukt bei der Reaktion entsteht, wurde durch zweifaches waschen mit je 1 l destilliertem Wasser aus der Lösung entfernt. Die Nanopartikel, die anschließend in Form eines gefällten Festkörpers vorlagen, wurden mithilfe eines Permanentmagneten am Boden des Glasgefäßes abgesetzt und das überflüssige Wasser abdekantiert. Durch Trocknung (bei 40 °C) unter Vakuum wurde das restliche Wasser entfernt, das in dem Sol gebunden war. Dieser Vorgang dient der Begrenzung der Sintervorgänge, die in der anschließenden Kalzination des Produktes bei 1150 °C erfolgte. In Folge dieses Vorgangs aus sphärischen Nanopartikel sind kubisch strukturierte Kristalle entstanden, von der Größe zwischen 100 nm und mehreren hundert μm , die mittels Elektronenmikroskopie quantifiziert wurde.

4.1.2 Oberflächenfunktionalisierung von Manganferrit-Mikropartikeln

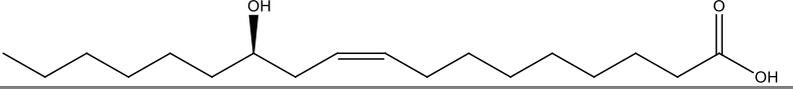
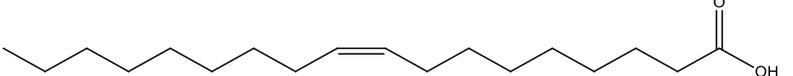
Oxydische Partikel wie Manganferrite besitzen –OH-Gruppen auf der Oberfläche [95]. Dies erschwert eine homogene Dispersion in weniger polaren polymeren Matrices. Zusätzlich, weisen die Partikel in Anwesenheit von unpolaren Lösungsmitteln (wie z.B. hexan) sehr hohe Wechselwirkungen untereinander auf, was als Folge eine hohe Agglomeration verursacht. Um all dem entgegenzuwirken, sollte die Oberfläche der Partikel chemisch modifiziert werden. Dabei kann man verschiedene Verfahren verwenden die im Kapitel 2.5 bereits ausführlich beschrieben wurden.

4.1.2.1 Funktionalisierung mit langkettigen Carbonsäuren

Die $MnFe_2O_4$ Partikel wurden mit Carbonsäuren funktionalisiert. Dies hemmt den Agglomerationsvorgang und ermöglicht damit eine bessere Dispersion der Partikel in der Kautschukmatrix.

Zur Funktionalisierung wurden 5 g Partikel zuerst in destilliertem Wasser gewaschen und anschließend in 50 ml Ethanol (96%, vergällt) überführt. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang in ein Ultraschallbad gestellt, um eine höhere Dispersion zu sichern. Dazu wurde 1 g der Funktionalisierungs-Agenzien hinzugegeben. Die Reaktion wurde 24 h unter ständigem Rühren bei 40°C durchgeführt. Die beschichteten Partikel wurden zweimal mit je 100 ml demineralisiertem Wasser und zweimal mit je 100 ml Ethanol (96%, vergällt) gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Die Partikel wurden einmal mit Ölsäure und einmal mit Ricinolsäure funktionalisiert. Die Struktur der beiden Moleküle ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 Struktur der Funktionellen Gruppe die Partikelmodifizierung

Name	Abkürzung	Chemische Struktur
Ricinolsäure	RS	
Ölsäure	OS	

4.1.2.2 Funktionalisierung mit Organyltrialkoxysilanen

Eine andere Methode zur Oberflächenfunktionalisierung bieten Organyltrialkoxysilane. Die oxydische Natur der Manganferrite stellt eine Möglichkeit dar –OH-Gruppen an die Partikeloberfläche kovalent mit funktionellen Alkoxysilanen zu knüpfen. Dabei wird eine amorphe Siloxanschicht an der Partikeloberfläche angebracht, die als Schirmschild wirkt. Dabei werden die funktionellen Gruppen der Organyltrialkoxysilanen nach außen hin ausgerichtet (Hydrophobierung der Oberfläche), und ist damit abhängig von der chemischen Struktur und Polarität der Umgebungsmatrix (Polar oder Unpolar), bzw.

unterschiedlich miteinander interagieren (homogene Dispersion in unpolaren Lösungsmitteln oder stark ausgebildete Agglomeration in polaren Lösungsmitteln).

Zur Funktionalisierung wurden 5 g Partikel zuerst in destilliertem Wasser gewaschen und anschließend in 50 ml Ethanol (96%, vergällt) überführt. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang in ein Ultraschallbad gestellt, um eine höhere Dispersion zu sichern. Dazu wurde 1 g der Funktionalisierungs-Agenzien hinzugegeben. Die Reaktion wurde 24 h unter ständigem Rühren bei 40°C durchgeführt. Die beschichteten Partikel wurden zweimal mit je 100 ml demineralisiertem Wasser und zweimal mit je 100 ml Ethanol (96%, vergällt) gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Die Partikel wurden mit unterschiedlichen Alkoxysilanen funktionalisiert. Die Struktur der einzelnen Agenzien ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2 Struktur der Funktionellen Gruppe für die Partikelmodifizierung

Name	Abkürzung	Chemische Struktur
Tetraethoxysilan	TEOS	$ \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{EtO} - \text{Si} - \text{OEt} \\ \\ \text{OEt} \end{array} $
Triethoxyoctylsilan	TES	$ \begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{---} \text{Si} \text{---} \text{OEt} \\ \\ \text{---} \text{OEt} \end{array} $

4.1.3 Herstellung von MAE mit Manganferrit-Mikropartikeln

Als Elastomermatrix für die Herstellung von MAE wurde PDMS (Silikonkautschuk) gewählt. Einer der Gründe ist die niedrige Viskosität des Kautschuks vor der Vulkanisation. Zum anderen, findet die Vernetzung bei Raumtemperatur statt (Kaltvernetzung). Dabei wurde das kommerziell verfügbare Elastosil RT-604 der Firma Wacker verwendet. Es besteht aus zwei-Komponenten (A und B). Erst nach dem Vermischen der beiden Komposite wird die platin-katalysierte Vernetzungsreaktion gestartet. Dadurch kann bei der Vulkanisation auf technische Mittel, wie zum Beispiel auf die Vulkanisationspresse, verzichtet. Somit wird der präparative Aufwand so gering wie nur möglich gehalten.

Die MAE Proben wurden nach einem Standardverfahren hergestellt, wobei drei Parameter variiert wurden: die funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche, die Konzentration der Partikel in der Elastomermatrix (50 phr und höher) und ob die Proben im magnetischen Feld vulkanisiert wurden oder nicht. Für die 50 phr Komposite wurden die magnetischen

Partikel zuerst gemörsert und 7 g – 50 phr (14 g für 100phr) in 12,6 g Elastosil RT-604A (Komponente A) mechanisch vermengt. Diese Suspension wurde 30 min in einem Ultraschallbad dispergiert um anschließend in einen Vakuumtrockenschrank gebracht um leichtflüchtige Gase zu entfernen (5 min). Im nächsten Schritt wurden 1,4 g der Komponente Elastosil RT-604B (mit Pt-Katalysator) zugegeben, vermengt und in eine Teflon-Form gegossen (40:40:2 mm – Länge : Breite : Höhe). In letzten Schritt, um ausgerichtete MAE zu erzeugen, wurde die Teflon-Form auf einem NdFeB-Permanentmagneten (1.2 Tesla) platziert. Nach 24 Stunden war die Vernetzung abgeschlossen und das MAE konnte aus der Form entfernt werden. Der Füllgrad der Proben mit magnetischen Partikel lag bei 50, 100 und 200 phr, was jeweils 9, 17,5 und 28% Volumenbruch Anteil entspricht.

4.2 Superparamagnetische Manganferrit Nanopartikel

Zu Beginn der Forschungsarbeiten wurden die Manganferrit-Nanopartikel nach dem Standardverfahren des Kopräzipitationsverfahrens synthetisiert (siehe Kapitel 4.1.1, der erste Schritt bei der Synthese von Mikropartikel). Die magnetischen Eigenschaften dieser Nanopartikel waren nicht zufriedenstellend, wie die ersten SQUID-Messungen ergaben. So hergestelltes Nanomaterial hat mit bloßem Auge kaum messbare Signale auf das magnetische Feld aufgewiesen (beim direkten Kontakt mit einem Permanentmagneten). Anders als es bei den kalzinierten Mikropartikeln der Fall war. Dies hatte zur Folge, dass die Nanopartikel eine sehr schwache Sättigungsmagnetisierung aufwiesen, was in späteren analytischen Untersuchungen nachgewiesen wurde (SQUID Messungen). So synthetisierte Nanopartikel waren wenig geeignet für die Herstellung von MAE Kompositmaterialien.

2012 beschrieben Pereira [26] *et al.* eine modifizierte Synthese von superparamagnetischen Manganferrit-Nanopartikeln. In dieser Methode wird auch das Kopräzipitationsverfahren verwendet. Der entscheidende Unterschied bei der Synthese bezog sich auf den Austausch der verwendeten Base. Anstatt NaOH, wurde ein Alkanolamin (1-Amin-2-propanol - APOL) verwendet. Die hohen Komplexbildungseigenschaften von Alkanolamin gegenüber Metallionen hatten die gewünschten Auswirkungen auf die Kristallstruktur und infolgedessen auch auf die hohe Sättigungsmagnetisierung von so hergestellten Nanopartikeln.

4.2.1 Synthese von superparamagnetischen Manganferriten Nanopartikeln

Die Manganferrit-Nanopartikel wurden in einem zweistufigen Syntheseverfahren nach der Vorschrift von Pereira *et al.* hergestellt. Die Synthesevorschrift wurde so modifiziert, dass

größere Mengen an Nanomaterial während einer Fällungsreaktion hergestellt werden konnten. Dabei wurden 0,2 mol (54,06 g) $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml demineralisiertes H_2O gelöst und auf 50 °C temperiert. In einem anderen Becherglas wurden 0,1 mol (19,79 g) $\text{MnCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ in 90 ml demineralisiertes H_2O gelöst und auch auf 50 °C temperiert. In einem Dreihalskolben (Volumen 1 l) wurden 400 ml von einer 30 molaren 1-Amin-2-propanol (APOL) Lösung auf 100 °C unter Rückfluss erhitzt. Die angesetzte APOL Lösung wurde mit einem KPG-Rührer mit einer Geschwindigkeit von 400 rpm gemischt. Anschließend wurden die beiden Salzlösungen miteinander vermischt und schnell in dem Dreihalskolben mit der Base hinzugegeben und weiter um 2 h bei 100 °C erhitzt. Zum Schluss wurden die Nebenprodukte der Reaktion durch zweifaches Waschen mit je 1 l destilliertem Wasser aus der Lösung entfernt. Die Nanopartikel, die anschließend in Form eines gefällten Bodenkörpers vorlagen, wurden mithilfe eines Permanentmagneten am Boden des Glasgefäßes aufgenommen und das überflüssige Wasser abdekantiert. Durch Trocknung (bei 40 °C) unter Vakuum wurde das restliche Wasser entfernt.

4.2.2 Oberflächenfunktionalisierung von Manganferrit-Nanopartikeln

Wie es auch bei den Mikropartikeln, wurde auch die Oberfläche der Nanopartikel modifiziert. Das Oberfläche-Volumen-Verhältnis hat zur Folge, dass die Van der Waals Kräfte größere Bedeutung haben. In Folge dessen weisen die Nanopartikel ein erhöhtes Agglomerationsverhalten auf, anders als es z. B. bei den Mikropartikeln der Fall ist. Dieser Effekt ist unerwünscht. Um möglich homogene MAE herstellen zu können, sollen die Agglomerate vermieden werden. Aus diesen Grund werden die Nanopartikel direkt nach der Synthese mit verschiedenen Agenzien modifiziert. Die veränderte chemische Struktur auf der Nanopartikeloberfläche wirkt agglomerationshemmend, weil die Abstoßungskräfte zwischen den Nanopartikeln zunehmen.

4.2.2.1 Funktionalisierung mit langkettigen Carbonsäuren

Langkettige Carbonsäuren eignen sich sehr gut, um die Oberfläche von Nanopartikel zu funktionalisieren. Die Carboxylgruppe wird an der Nanopartikel Oberfläche angeknüpft. Dabei wirken die unpolaren Kohlenwasserstoffe stark wasserabweisend. Somit lassen sich so beschichtete Nanopartikel in polaren Lösungsmitteln wie Wasser nicht mehr dispergieren.

Manganferrit-Nanopartikel wurden nach dem gleichen Verfahren funktionalisiert wie es bei den Mikropartikeln der Fall war (siehe Kapitel 4.1.2.1). Auch die verwendeten Chemikalien waren die Selben (siehe Tabelle 1).

4.2.2.2 Funktionalisierung mit Organyltrialkoxysilanen

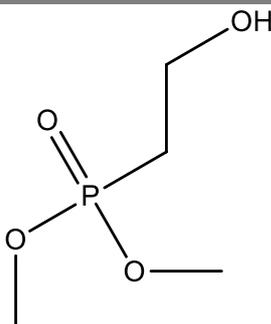
Eine effiziente Methode zur Modifikation von Nanopartikel-Oberflächen bietet die Silanisierung mit Organyltrialkoxysilanen. Dabei wurden die gleichen Agenzien, als auch das gleiche Verfahren verwendet wie bei den Mikropartikeln (siehe Kapitel 4.1.2.2 und Tabelle 2).

4.2.2.3 Funktionalisierung mit 2-Hydroxyethylphosphonsäuredimethylester

Um die Verträglichkeit der PDMS Matrix mit den funktionellen Gruppen zu untersuchen, wurden diverse Agenzien eingesetzt die sich in Ihrer Polarität unterscheiden. In dem vorherigen Kapiteln wurden eher unpolare, bzw. wenig polare, Chemikalien eingesetzt. Das Molekül 2-Hydroxyethylphosphonsäuredimethylester (HPDE) hat eine stark polare Phosphonsäure Gruppe. Diese wird abgeschirmt (bzw. deaktiviert) durch die beiden Ester Gruppen. Dies verhindert, dass die funktionellen Gruppen an die Nanopartikeloberfläche anknüpfen. Die Hydroxylgruppe fungiert als Anker für die Anknüpfung an die Nanopartikeloberfläche.

Zur Funktionalisierung wurden 5 g Partikel zuerst in destilliertem Wasser gewaschen und anschließend in 50 ml Ethanol (96%, vergällt) überführt. Das Gemisch wurde 30 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt, um eine höhere Dispersion zu sichern. Dann wurde 1 g von HPDE hinzugegeben. Die Reaktion wurde über 24 h unter ständigem Rühren bei 40°C durchgeführt. Die beschichteten Partikel wurden zweimal mit je 100 ml demineralisierten Wasser und zweimal mit je 100 ml Ethanol (96%, vergällt) gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Die chemische Struktur von HPDE ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3 Struktur der HPDE funktionellen Gruppen

Name	Abkürzung	Chemische Struktur
2-Hydroxyethylphosphonsäure Dimethylester	HPDE	

4.2.2.4 Funktionalisierung mit PDMS Makromolekülen

Basierend auf den Veröffentlichungen von Li et al. [30] wurden Nanopartikel mit PDMS Makromolekülen beschichtet. Diese werden kommerziell von der Firma Gelest verkauft. Als Basis für die Funktionalisierung der Nanopartikeloberfläche wurden PDMS MCR-12 ($M_w=1.000$ g/mol) und PDMS MCR-22 ($M_w=10.000$ g/mol) mit unterschiedlicher Molmassenverteilung eingesetzt. Dabei sollte der Einfluss der Kettenlänge auf das

Agglomerations- und Dispersionsverhalten von beschichteten Nanopartikeln in der PDMS Matrix untersucht werden. Die chemische Struktur von PDMS-Molekülen ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4 Struktur der funktionellen Gruppen bei den Nanopartikeln.

Name	Abkürzung	Chemische Struktur
Polydimethylsiloxan Makromolekül mit Monocarbinol (=X) als Endgruppe, $M_w=1.000$ g/mol	PDMS MCR-12	
Polydimethylsiloxan Makromolekül mit Monocarbinol (=X) als Endgruppe, $M_w=10.000$ g/mol	PDMS MCR-22	

Beide Polymere besitzen –OH Endgruppen und eignen sich gut für die Oberflächenmodifizierung von oxydischen Nanopartikeln [181]. Die Veröffentlichungen von Raman et al. [182] belegen, dass die Bindung zwischen Phosphorsäure und metallischen (bzw. metalloxydischen) Oberflächen stark ist. Auch der Bedeckungsgrad der Partikeloberfläche mit Phosphorsäure Molekülen, die dabei eine feste (kovalente) Bindung mit der Oberfläche knüpfen, ist stärker ausgeprägt als bei anderen Molekülen, die oft zur Oberflächenfunktionalisierung verwendet werden (e.g. –COOH, –OH). Auf Basis von diesen Ergebnissen wurden die –OH Endgruppen der PDMS Makromolekülen in Phosphorsäure umgewandelt [30, 183]. Im zweiten Schritt erfolgte die Oberflächenfunktionalisierung der Manganferrit Nanopartikel.

Die Synthese von PDMS MCR-12 mit Phosphaten als Endgruppe verläuft nach einer Click-Addition. Zuerst wurden 100 g (0,1 mol) PDMS MCR-12 in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst, in ein 500 ml Rundkolben transferiert, mit einem Septum verschlossen und anschließend auf 0 °C in einem Eiswasserbad abgekühlt. In das Gemisch wurden unter ständigem Rühren hintereinander 51,5 ml (0,5 mol) Et₂N und 46,6 ml (0,5 mol) POCl₃ zugegeben (molares Verhältnis 1:5:5). Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur war die Reaktion abgeschlossen und wurde mithilfe von 200 ml demineralisiertes Wasser gestoppt. Die funktionalisierte PDMS Kette (siehe Abbildung 39) wurde mithilfe von Dichlormethan extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Das restliche Lösungsmittel wurde unter Vakuum entzogen.

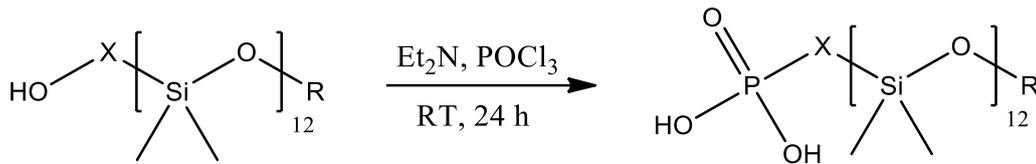


Abbildung 39 Reaktionsmechanismus bei der Funktionalisierung von PDMS Makromolekülen ($X = \text{Monocarbinol}$).

Das modifizierte PDMS-Makromolekül wurde anschließend verwendet um die Nanopartikel zu funktionalisieren. Dabei wurden 5 g Manganferrite, die mit Ölsäure funktionalisiert worden waren, in Chloroform dispergiert. Unter Berücksichtigung der Nanopartikeloberfläche und M_n des PDMS MCR-12 wurde berechnet, dass 14,55 g des Makromoleküls gebraucht werden, um vollständig die 5 g der Nanopartikeln zu bedecken. Auf diese Zahl wurden zusätzlich 50 % Überschuss an PDMS kalkuliert. Dies bedeutet, dass 21.83 g von PDMS verwendet wurden, um 5 g der Nanopartikel zu funktionalisieren. Der Substituentenaustausch erfolgte unter Rückfluss (24 h) bei 61 °C. Das Produkt wurde zweimal in 200 ml Chloroform gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet.

Reaktionen für das PDMS MCR-22 wurden entsprechend an deren Molmassenverteilung von $M_n=10.000$ g/mol angepasst.

4.2.3 Herstellung von MAE mit Manganferrit-Nanopartikeln

Die MAE wurden nach dem gleichen Verfahren hergestellt wie bereits im Kapitel 4.1.3 beschrieben. Da es aber sehr kostenintensiv ist größere Mengen an Nanopartikel zu synthetisieren, wurden nur Komposite mit der Füllmenge von 25 phr (entspricht 5% Volumenbruch), bzw. 50 phr (entspricht 9% Volumenbruch) angefertigt.

4.3 ATRP und „grafting from“ der Nanopartikeloberfläche

Aktuelle Veröffentlichungen [16, 17, 66, 95] berichten über Oberflächenmodifizierung die auf der „grafting from“-Methode basieren. Bei diesen Verfahren werden die Polymerketten (bzw. Polymerbürsten) direkt von der Nanopartikeloberfläche ausgehend polymerisiert (CRP Verfahren). Eine von diesen Methoden ist die ATRP. Dabei werden spezielle Initiatoren angewendet die über eine Ankergruppe verfügen die eine feste Bindung mit der Nanopartikeloberfläche eingeht. Die Endgruppe verfügt über eine Abgangsgruppe (meistens ein Halogen), die eine weitere C-C Knüpfung ermöglicht. So kann eine radikale Polymerisation von der Nanopartikeloberfläche initiiert werden. Anschließend kann die eigentliche ATRP Reaktion starten. Diese Art der Polymerisation ist jedoch präparativ aufwendig, u.a. ist es notwendig unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit zu arbeiten. Die Vorteile liegen aber bei dem breiten Spektrum an

Monomeren die eingesetzt werden können und der Vielfältigkeit in erreichbaren Polymerstrukturen. Der entscheidende Faktor, der für diese Methode spricht, ist die vergleichbar hohe Dichte an Polymerketten, die an der Nanopartikeloberfläche befestigt werden können, verglichen mit bereits genannten Methoden [29, 30, 96].

Bei den systematischen Untersuchungen wurden zuerst die ATRP ohne Nanopartikel durchgeführt, d.h. die Initiator-Moleküle waren frei in der Lösung. Damit sollte die Kinetik dieser Reaktionen besser verstanden werden. Danach wurden Nanopartikel beschichtet. Dabei wurden verschiedene Faktoren variiert, wie die Art des Monomers, Kettenlänge oder die Reaktionsgeschwindigkeit.

4.3.1 Synthese von ATRP Initiatoren

Zur Oberflächenmodifikation mithilfe der „*grafting from*“-Methode wurde ein spezieller Initiator synthetisiert. Dieses Molekül 2-(2-Bromoisobutyryloxy)ethyl)phosphonsäure (BiBEP) besteht aus Phosphorsäure, die als Ankergruppe fungiert (die an die Nanopartikel geknüpft wird) und 2-Bromoisobutyrate, welche die ATRP Reaktion ermöglicht. Bei der Synthese von BiBEP modifizierten Manganferrit-Nanopartikeln nach Dong *et al.* [19] wurde eine zweistufige Methode zur Herstellung von ATRP-Initiator mit Phosphorsäure als Ankergruppe verwendet [182, 184, 185]. Phosphorsäure ist ein weit verbreiteter „*Self-Assembled Monolayers*“ (SAM) und bindet stärker an oxydische Oberflächen als an Carbonsäuregruppen.

Die Synthese verläuft zweistufig [19]. Mittels Click-Chemie wird eine Bindung zwischen Phosphorsäure (mit Methyl geschützten) und der 2-Bromoisobutyrat Gruppe geknüpft (siehe Abbildung 40). 8,9 ml (0.07 mol) 2-Bromoisobutyrylbromid und 10.3 ml (0.07 mol) Triethylamin wurden in 120 ml DCM gelöst. Dieses Gemisch wurde im Eiswasserbad auf 0 °C heruntergekühlt und anschließend tropfenweise 10 g (0.065 mol) Dimethyl(2-hydroxyethyl) Phosphonat dazugegeben. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur wurde das gelöste Produkt von dem gefällten Nebenprodukt durch Filtration entfernt. Danach folgte eine 2-fache Extraktion mit 150 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat Lösung und 100 ml demineralisierter Wasser. Anschließend wurde das Produkt mit wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Das überschüssige Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt.

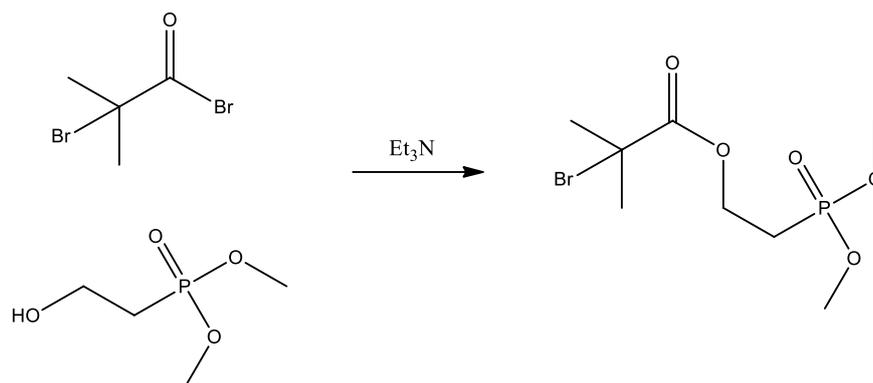


Abbildung 40 Synthese von BiBEP. Erster Schritt.

Das Produkt (0,5 g, 1,7 mmol von Phosphatgruppen) aus der ersten Stufe der Synthese (Dimethyl 2-(2-Bromoisobutyryloxy)ethyl) Phosphonate) wurde in 5 ml DCM aufgelöst und in einen 10 ml Rundkolben transferiert. 1,3 ml (8,5 mmol) Bromotrimethylsilan wurde tropfweise bei Raumtemperatur zugegeben (siehe Mechanismus im Abbildung 41). Nach 12 Stunden Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Anschließend erfolgte eine Methanolyse der Silan-Zwischenstufe (Zugabe von 5 ml Methanol). Nach 12 Stunden wurde das Lösungsmittel unter Vakuum von dem Endprodukt entfernt.

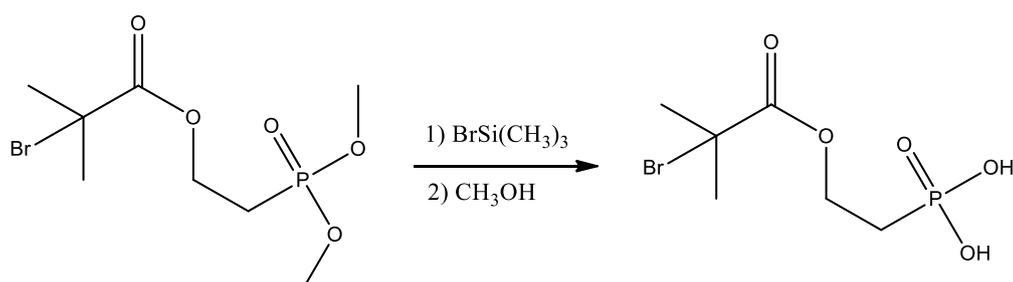


Abbildung 41 Synthese von BiBEP. Zweier Schritt.

Zum Schluss wurde das Syntheseprodukt an die Nanopartikeloberfläche nach dem Verfahren das im Kapitel 4.2.2.1 beschrieben wurde gebunden.

4.3.1.1 Verfahren zur ATRP Probenentnahme und Analyse

Um das Voranschreiten einer ATRP Reaktion zu untersuchen wurden in regelmäßigen zeitlichen Abständen Proben entnommen und analysiert. Bei der „grafting from“-Reaktion ist das Verfahren komplizierter und umständlicher als bei der ATRP mit freiem Initiator, was auf die Anwesenheit von Nanopartikeln zurückzuführen ist. Um die GPC Analyse vom Polymer durchzuführen, mussten die Nanopartikel (in einer Probe, ca. 1 ml Volumen) mithilfe von HF (1 ml, 49 %, aq.) aufgelöst werden. Nach 24 Stunden unter ständigen Rühren waren alle Metalloxide aufgelöst und befanden sich in der wässrigen Phase. Anschließend wurde tropfenweise Ammoniumhydroxid (28 %) dazugegeben, bis pH 8 erreicht wurde. Die organische Phase wurde gesammelt und weiter unter Luftstrom getrocknet.

Das Molekulargewicht und die Molmassenverteilung der Polymere wurde mittels GPC vermessen. Das Gerät war mit einer Waters 515 Pumpe und einem Waters 2414 Differential Refraktometer ausgestattet. Die Trennphase bestand aus PSS (Styrogel 10⁵, 10³, 10² Å) mit THF als Eluent (35 °C, 1 ml/min). Lineare PMMA Standards wurden für die Kalibration verwendet.

Die Konversion des Monomers wurde mittels Gravimetrie bzw. mithilfe von ¹HNMR in CDCl₃ am Bruker AM 300 MHz Spektrometer bei 27 °C bestimmt.

Um die Belegungsdichte von Initiatorgruppen an der Nanopartikeloberfläche zu ermitteln, wurde eine Elementaranalyse von Mid-West Microlab (Indianapolis, IN, USA) durchgeführt. Die Anzahl von Initiatorgruppen pro Nanopartikel wurde nach der folgenden Gleichung berechnet.

$$\text{Anzahl von Initiatorgruppen pro Nanopartikel} = \frac{\text{Anzahl von Br-Atomen}}{\text{Anzahl von Nanopartikel}} \quad (4.1)$$

wo bei Anzahl von Br-Atomen (N_{Br}) ist gleich:

$$N_{Br} = \frac{\text{masse von Br-Atomen (Elementar Analyse)}}{\text{Molekülmasse von Br}} \times \text{Avogardokontante} \quad (4.2)$$

und Anzahl von Nanopartikel (P_N) ist gleich:

$$P_N = \frac{\text{masse von NP (Elementar Analyse)}}{\frac{4\pi(\text{Radius von NP})^3}{3} \times \varphi(\text{NP})} \quad (4.3)$$

4.3.2 Verfahren zur ATRP Reaktionen in Lösung

Eine standardisierte ATRP Reaktion wurde unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Der wichtigste Grund dafür liegt darin, dass der eingesetzte Cu(I) Katalysator sehr empfindlich ist und im Kontakt mit Sauerstoff unkontrolliert zu Cu(II) umgewandelt wird. Im Labormaßstab wurden alle Reaktionen mithilfe der Schlenkapparatur durchgeführt. Zur Durchführung der Reaktionen wurden zuerst alle Chemikalien (u.a. Monomer, Lösungsmittel, Ligand, Cu(II) und Initiator) in den Schlenk Kolben transferiert. Erst nachdem der komplette Sauerstoff mithilfe eines Stickstoffstroms verdrängt wurde, wurde das Cu(I) hinzugegeben. Dabei wurde der komplette Reaktionskolben mit fl. Stickstoff eingefroren und mit gasförmigen Stickstoff durchflutet. Anschließend wurde das System aufgetaut und gleichzeitig mithilfe einer Vakuumpumpe evakuiert. Von diesem Moment an wurde die Reaktion initiiert.

Viele Chemikalien mussten vorher synthetisiert bzw. gereinigt werden. So wurden Butylacrylat (BA), Methylacrylat (MA), Methylmethacrylat (MMA), 2-(dimethylamino)ethyl methacrylat (DMAEMA) Monomere direkt vor dem Reaktionsbeginn durch eine basische Silicasäule filtriert, damit u.a. der Inhibitor entfernt wird. Cu(I) Halogenide wurden durch wiederholtes waschen mit Essigsäure und Diethylether, Filtration und Trocknung gereinigt. Diese Metallionen wurden unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin (Me₆TREN) wurde nach der Methode von Xia *et al.* [186] synthetisiert. Restliche Chemikalien wie Ethyl 2-bromoisobutyrat (EbiB) und N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) wurden käuflich erworben.

4.3.3 Verfahren zur ATRP Reaktionen – „*grafting from*“-Nanopartikel Oberfläche

Im Allgemeinen wurden die Polymerisationsreaktionen von der Nanopartikel Oberfläche nach dem Standardverfahren der ATRP durchgeführt (siehe Kapitel 4.3.1). Dabei wurden zuerst die Initiatoren synthetisiert. Diese Moleküle verfügen über spezielle Ankergruppen die eine feste Bindung mit der Nanopartikeloberfläche eingehen.

5 Ergebnisse und Diskussion

Um das Ziel dieser Arbeit zu erreichen, nämlich die Herstellung und die Analyse von Magnetisch Aktiven Elastomere, wurde ein breites Spektrum an Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurde systematisch vorgegangen.

Nach der Herstellung, wurden die Mikro- und Nanopartikel analytisch charakterisiert. Dabei wurde die morphologische Beschaffenheit mittels REM und TEM untersucht. Die Kristallstruktur wurde mithilfe von Röntgen Pulver Diffraktometrie (XRPD) analysiert. Die magnetischen Eigenschaften und der exakte Verlauf der magnetischen Hysteresekurven wurden mit einem Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) und der Mössbauer Spektroskopie bestimmt.

Um die homogene Verteilung von den Manganferriten in der Kautschukmatrix zu erreichen, wurde das magnetische Material mithilfe von verschiedenen chemischen Agenzien funktionalisiert (Kapitel 4.1.2 und 4.2.2). Des Weiteren, werden MnFe_2O_4 Nanopartikel mithilfe der ATRP „grafting from“-Methode funktionalisiert. So werden neuartige core-shell Systeme synthetisiert, die aus einem magnetischen Kern und einer Polymerschale bestehen. Mittels Thermogravimetrie wurde dann der Anteil an organischen Gruppen an den Partikeloberflächen bestimmt. BET-Messungen ermöglichten die Bestimmung der BET-Oberfläche in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Im nächsten Schritt wurden MAEs hergestellt. Dabei wird eine Fülle an Parameter variiert, wie die Füllmenge an Manganferriten, Art der Oberflächenfunktionalisierung, aber auch die räumliche Ausrichtung (mithilfe von äußeren magnetischen Feldern). Die mechanisch-dynamischen Eigenschaften wurden mithilfe des Anton-Paar Rheometers bestimmt. Dabei wurden bei jeder Art der MAE, Speichermodul und Verlustmodul quantifiziert. Diese veränderten sich während der Messung, abhängig von der Stärke des geschalteten magnetischen Feldes. Aus der Differenz der Eigenschaften des Kompositmaterials im magnetisierten und nicht magnetisierten Zustand, ergibt sich der Schalteffekt. Diese Größe ermöglicht den direkten Vergleich der Effektivität unterschiedlicher MAEs.

5.1 Charakterisierung von Manganferrit-Mikropartikeln

Mithilfe von verschiedenen analytischen Methoden wurden Manganferrit-Mikropartikel untersucht, die mit im Kalzinierungsprozess ausgefallenen Nanopartikeln hergestellt wurden. Zuerst wurde die Kristallstruktur genau untersucht. Ergebnisse dieser Analyse, unter Berücksichtigung des Phasenumwandlungsverhaltens, hatten direkte Folgen für die späteren magnetischen Eigenschaften der Partikel. Mößbauerspektroskopie und SQUID

Messungen erlaubten die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Partikel. Verschiedene mikroskopische Untersuchungen geben Einblicke in die morphologische Beschaffenheit und BET-Messungen und lieferten genaue Informationen über die spezifische Oberfläche der Mikropartikel.

5.1.1 XRPD-Untersuchungen von Manganferrit-Mikropartikeln

Um die magnetischen Eigenschaften von Manganferriten zu verstehen, wurde unter anderem mittels XRPD-Untersuchungen die Kristallstruktur untersucht. Dabei wurde das vermessene Spektrum mit den Referenzdaten verglichen. Die Literaturrecherche ergab eine Fülle an Veröffentlichungen die sich mit der Kristallstruktur von MnFe_2O_4 beschäftigen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die JCPDS-Datei, Nummer: 01-073-3820 als Referenz verwendet. Diese Daten basieren auf der Arbeit von Antic *et al.* [187]. Grundwerte sind in der Tabelle 5 aufgeführt. Die Kristallstruktur der Spinelle wurde schon ausführlich im Kapitel 2.2 beschrieben.

Tabelle 5 Grundwerte aus JCPDS-Datei 01-073-3820

ICSD Nummer	170910
Zeitschrift	The Journal of Physical Chemistry B
Autoren	Antic, B., Kremenovic, A., Nikolic, A.S., Stoiljkovic, M.
Konstanten	$A=8,4983 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $V=613,76 \text{ \AA}^3$, $D=4,992 \text{ g/cm}^3$, $Z=8$
Raumgruppe	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (227), kubisch-flächenzentriert

Um die Indizierung der vermessenen Reflexe zu ermöglichen, wurden die Referenzangaben in Tabelle 6 aufgeführt. Die 2Θ -Werte wurden nach der Bragg'schen Gleichung errechnet.

Tabelle 6 Auszug von Reflexen und Miller'sche Indizes aus der JCPDS-Datei 01-073-3820

2Θ (°)	I	h	k	l
18,07	200	1	1	1
29,71	322	2	2	0
34,99	999	3	1	1
36,60	89	2	2	2
42,52	205	4	0	0
46,54	1	3	3	1
52,73	74	4	2	2
56,20	290	5	1	1
60,77	318	4	4	0
65,89	1	4	4	2
69,96	20	6	2	0
72,94	58	5	3	3
73,92	30	6	2	2
77,80	16	4	4	4

2θ (°)	I	h	k	l
80,68	7	7	1	1
85,42	23	6	4	2
88,25	69	7	3	1
92,96	25	8	0	0
95,79	1	7	3	3
96,74	1	6	4	4
100,55	10	8	2	2
103,44	36	7	5	1
104,41	10	6	6	2
108,33	12	8	4	0
111,34	2	9	1	1
112,35	1	8	4	2
116,49	2	6	6	4
119,69	27	9	3	1
125,27	42	8	4	4
128,81	1	9	3	3
135,15	9	8	6	2
139,31	31	9	5	1
140,77	9	10	2	2

Zuerst wurde der Einfluss der Synthesetemperatur auf die Kristallstruktur der Partikel untersucht. Wie im Kapitel 4.1.1 beschrieben, verläuft die Synthese der Mikropartikel mehrstufig. Zuerst wurden via Kopräzitation die nur wenig magnetisierbaren Nanopartikel hergestellt. Das hat damit zu tun, dass unter Normalbedingungen die Spinellstruktur erst oberhalb von 1150 °C erreicht werden kann (siehe Abbildung 12). Dabei wurden verschiedene Proben synthetisiert und kristallographisch charakterisiert (siehe Abbildung 42). Zuerst wurde das Produkt der Kopräzitation untersucht. Dabei wurde die Temperatur während des Synthesevorganges zwischen 50 °C und 80 °C, in 10 °C schritten variiert. Die Spektren der Diffraktogramme für 50 °C, 60 °C und 70 °C (lilla, cyan und blaue Basislinie) zeigen ausschließlich eine ungeordnete, amorphe Struktur. Es sind keine Reflexe erkennbar, die auf eine systematisch strukturierte räumliche Ausrichtung der Atome hinweisen. Einfache Versuche zur Magnetisierbarkeit der Partikel mit einem Permanentmagneten zeigten keine erkennbare Reaktion von Nanopartikel, auf ein äußeres magnetisches Feld. Erst ab 80 °C (grüne Basislinie) sind einzelne Reflexe erkennbar. Dies zeigen aber nicht die gewünschte Spinellstruktur von Manganferrit, sondern die von Fe₂O₃. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Informationen aus dem Phasendiagramm wobei in diesen Syntheseparametern eine Mn₂O₃ – Fe₂O₃ Mischoxid Struktur vorkommt. Zusätzlich sind die einzelnen Reflexe relativ breit. Dies ist ein Hinweis dafür, dass es sich um Nanopartikel handelt [32]. Laut der Scherrer-Gleichung, je kleiner der Mittelwert des Kristallitdurchmessers ist, desto stärker ist die Verbreiterung der Röntgenreflexe (breiter der einzelnen Reflexe steigt). Erst nachdem das gefällte

Nanomaterial im nächsten Schritt zwei Stunden lang bei 1150°C gegläht wurde, konnten einzelnen Reflexe der Manganferrite erkannt werden (rote Basislinie). Die sechs intensivsten Reflexe mit den dazugehörigen räumlichen Indizes wurden in Abbildung 42 entsprechend gekennzeichnet.

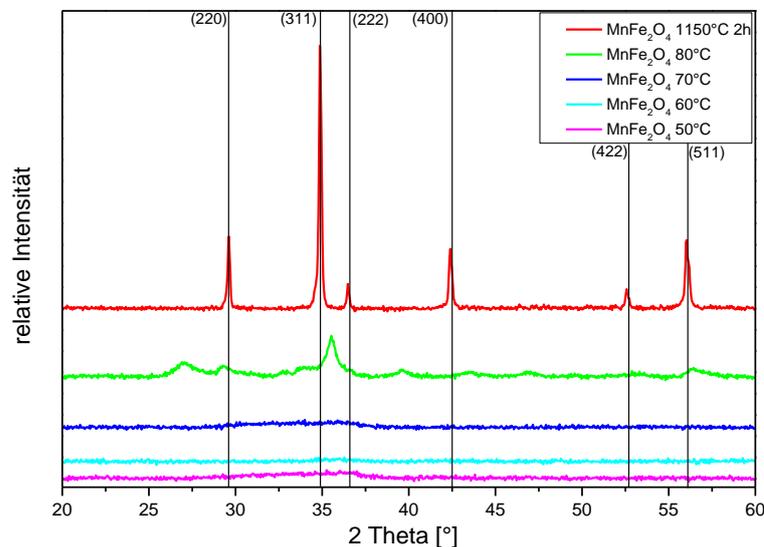


Abbildung 42 Röntgen-Diffraktogramme von Manganferriten bei unterschiedlichen Syntheseparametern

Zusätzlich wurde durch die geringe Breite der einzelnen Reflexe bei der geglähten Probe ein Unterschied zu den nicht geglähten Proben deutlich. Daraus folgt, dass die Kristallitgröße deutlich gestiegen ist. Weitere elektronenmikroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass es sich dabei um Mikropartikel handelt.

Auf der Grundlage der neu gewonnen Erkenntnissen wurde eine weitere Messreihe mittels XRPD vermessen (siehe Abbildung 43). In dem ersten Schritt wurden die Salze wie gewohnt gefällt. Danach erfolgte eine Variation der Kalzinationszeit bei 1150 °C zwischen 2 und 6 h in 1 h-Schritten. Die Intensität des stärksten Reflexes bei (311) wurde bei allen Proben bestimmt. Die optimale Kristalinität der Nanopartikeln lag nach einer Kalzinationsdauer von 2 h bis 4 h. Eine längere Kalzination über 4 h führt nicht zu höherer Kristalinität, anders als es zu erwarten wäre. Das kann daran liegen, dass die Partikel unter dem längeren Einfluss der hohen Temperaturen verstärkt sintern und es damit zu Umstrukturierungen in dem Kristallgitter kommt. Als Folge dessen, nimmt die Kristalinität des Materials sichtbar ab. Erst nach noch längeren Kalzinationszeiten sollte der Anteil an kristallinem Material zunehmen, womit jedoch das Nanomaterial in Bulk-Material umgewandelt werden würde.

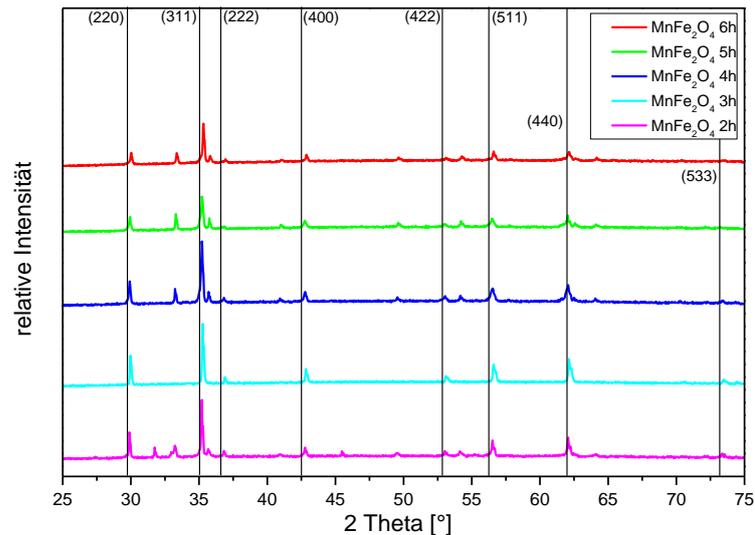


Abbildung 43 Röntgen-Diffraktogramme von Manganferriten bei unterschiedlichen Glühzeiten

Die Kristallitgröße von Manganferrit nach 2h Kalzinierung wurde mittels der Scherrer Gleichung [188] bestimmt, die mit der Breite des XRPD-Peaks mit dem Kristallitdurchmesser korreliert. Dabei wurde die Methode von *Full Width at Half Maximum* verwendet, hierfür verwendet man als Parameter die Breite des Diffraktometrie Peaks im Radiant, auf der halben Höhe zwischen dem Hintergrundrauschen und dem Maximalwert des Peaks. Berechneter. Der so errechnete Kristallitdurchmesser lag bei 69,8 nm.

5.1.2 SQUID-Untersuchungen von Manganferrit-Mikropartikeln

Manganferrite werden unter anderen in der Energie- und Nachrichtentechnologie und in verwandten Anwendungsgebieten eingesetzt. Vorteilhaft magnetische Eigenschaften, wie die geringe Koerzivität, ein steiler Anstieg der Anfangspermeabilität oder die hohe Curie-Temperatur sind nur wenige Gründe für deren Verwendung in technischen Bereichen. Um die genauen Charakteristika der Manganferrite zu quantifizieren, wurden diese mithilfe von SQUID vermessen. Dabei wurden zwei Arten der Proben miteinander verglichen (geglüht und nicht geglüht) um den Einfluss des Brennvorgangs auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen.

Zuerst wurde die magnetische Massenssuszeptibilität beider Proben bestimmt. Dabei wurden die Messungen zweimal durchgeführt, jedes Mal mit veränderten anfangsbedingten Bedingungen. In der Abbildung 44 sind die Ergebnisse dargestellt für die Manganferrite vor dem Glühvorgang. Bei der roten-Kurve (field cooled) wurde das untersuchte Material im magnetischen Feld mit der Stärke von 0,1 T ausgerichtet, und anschließend mithilfe von flüssigen Helium bis auf den Tiefsttemperaturbereich von wenigen °K abgekühlt und kontrolliert. Bei der blauen zero-field cooled Kurve, fand der Einfrierprozess ohne den Einfluss des äußeren magnetischen Feldes statt (die Partikel blieben unausgerichtet). Erst

als die Probe auf den Tiefsttemperaturbereich abgekühlt wurde, lief das magnetische Feld an. Dies hatte zur Folge, dass innerhalb der vermessenen Probe, während dessen die Temperatur gestiegen ist, es zur spontanen Ausrichtung der Partikel und damit zum sprunghaften Anstieg der Entropie kam. In dem eingefrorenen Zustand sind die Partikel in ihrer Ausrichtung fest verankert und können sich nicht räumlich umorientieren, und damit können sie sich räumlich nicht dem Feld anpassen. Da währenddessen die Temperatur steigt, kommt es zur Umorientierung der Partikel und damit wird die zugeschaltete Energie des Magnetfeldes in Form der höheren Spin Entropie umgewandelt. Die Spinzustände ändern sich so rasant, dass die Kristallanisotropie gestört wird. Physikalisch spiegelt sich dieses Phänomen in einer geringeren magnetischen Suszeptibilität und in ihrer Größe wieder.

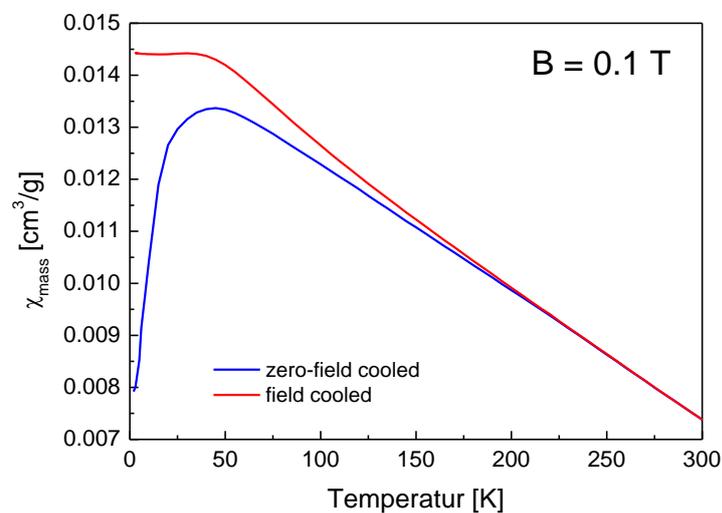


Abbildung 44 Verlauf der magnetische Massenssuszeptibilität in Abhängigkeit von Temperatur bei Manganferrit-Nanopartikeln vor den Brennvorgang

Bei den Partikeln vor dem Glühverfahren, ab ca. 200 K verlaufen die beiden Kurven („*field cooled*“ und „*zero-field cooled*“) linear und fast deckungsgleich. Unterhalb von 200 K wurden die Unterschiede im Verlauf der Kurven sichtbar, und unterhalb 50 K trennen sich die Kurven deutlich voneinander. Bei „*field cooled*“ Messung im Tiefsttemperaturbereich, erreicht die magnetische Suszeptibilität der Partikel den maximalen Sättigungswert von $0,0144 \text{ cm}^3/\text{g}$. Bei dem „*zero-field cooled*“ Messverfahren, nachdem das magnetische angeschaltet wurde, betrug die magnetische Suszeptibilität deutlich weniger und lag bei $0,008 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dies ist halb so viel wie bei der „*field cooled*“-Kurve. Dies ist ein Hinweis auf existierende Kristallanisotropieenergie. Interessanterweise entspricht der Endwert der Massenssuszeptibilität bei der „*zero-field*“-Kurve im Tiefsttemperaturbereich, den Anfangswert der Massenssuszeptibilität bei Raumtemperatur von $0,008 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Beim Betrachten der Messergebnisse von geglühten Manganferriten wurde deutlich, dass die Messkurven einen anderen Verlauf hatten, als es bei der vorherigen Probe der Fall war.

Auch die erreichten Werte der Massenssuszeptibilität standen im Kontrast zueinander (siehe Abbildung 45). Dieses Ergebnis hängt direkt mit der geordneten Kristallstruktur der geglühten Manganferrite zusammen, wie bereits mittels XRPD Untersuchungen festgestellt wurde (siehe XRPD Messungen aus dem Kapitel 5.1.1).

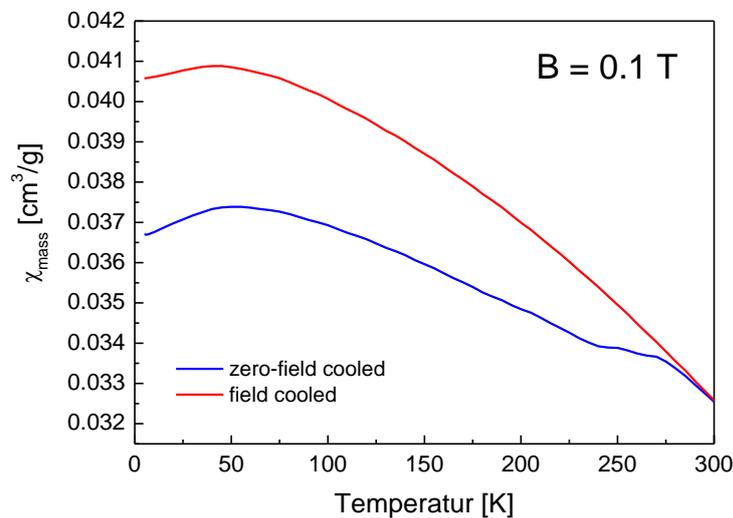


Abbildung 45 Verlauf der magnetische Massenssuszeptibilität in Abhängigkeit von Temperatur bei Manganferriten nach den Brennvorgang

Erwartungsgemäß erreicht die „*field cooled*“-Kurve höhere Massenssuszeptibilität als die „*zero-field-cooled*“-Kurve, mit dem maximalen Wert von $0,041 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 50 K. Der Wert bei der tiefsten Temperatur beträgt ungefähr $0,0366 \text{ cm}^3/\text{g}$ und ist 2,8-mal höher als er bei der „*field cooled*“-Kurve von der letzten Probe (ohne Glühen) beobachtet wurde. Das ist ein wesentlicher Anstieg an magnetischer Suszeptibilität. Dieses Ergebnis korreliert mit den XRPD Untersuchungen, bei denen die Spinellstruktur der geglühten Probe eine höhere Kristallinität aufweist. Die festgestellte höhere kristalline Ordnung hatte eine Steigerung der magnetischen Eigenschaften zufolge. Eine weitere Steigerung der Temperatur bei der *field cooled* Kurve führte zum üblichen Abfall der Massenssuszeptibilität. Beide „*zero-field-cooled*“-Kurven zeigen im Bereich der Raumtemperatur einen identischen Endwert von $0,0325 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Die „*zero-field-cooled*“-Kurve zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die „*field cooled*“-Kurve. Die Werte der magnetischen Suszeptibilität lagen, unterhalb der „*field cooled*“-Kurve, bei einem Wert von $0,0366 \text{ cm}^3/\text{g}$ im Tiefsttemperaturbereich. Dies ist das 4,6-fache dessen, was die „*zero-field cooled*“-Kurve bei der nicht geglühten Probe, im gleichen Temperaturbereich, aufgewiesen hat. Dieses Ergebnis ist wieder, auf die geordnete Spinellstruktur zurückzuführen. Im weiteren Verlauf der Kurve kommt es zum Anstieg, mit dem Maximum von $0,0375 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 50 K. Danach fällt die Kurve mit steigender

Temperatur, aufgrund von höherer Entropie ab. Ein Sprung in Verlauf der Blauen Kurve bei 250 K ist auf Bewegungen der Partikel während der Messung zurückzuführen.

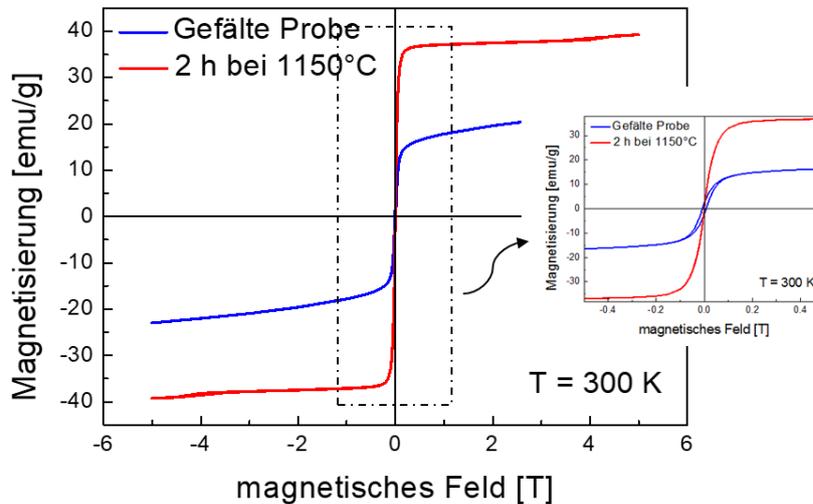


Abbildung 46 Verlauf der magnetischen Hysterese Kurven von Manganferriten

Um die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften zu vervollständigen, wurde der Verlauf der magnetischen Hysterese für die Manganferrite aufgenommen (siehe Abbildung 46). Dabei wurden wieder zwei Proben vermessen um den Einfluss des Glühvorgangs auf den Verlauf der Kurven zu beschreiben. Die Messung fand bei 300 K statt. Die magnetische Feldstärke wurde zwischen -5 T und 5 T variiert. Der höchste Wert der Sättigungsmagnetisierung wurde bei der geglühten Probe beobachtet, mit einem Wert, der dicht an die 40 emu/g Marke kam.

5.1.3 Mößbauerspektroskopische Untersuchungen von Manganferrit-Mikropartikeln

Die gleichen Proben die mittels SQUID-Untersuchung analysiert wurden, wurden auch mößbauerspektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 47 dargestellt, wobei das Spektrum an gefällten Nanopartikeln vor dem Glühen oben zu sehen ist und die Manganferrit-Mikropartikel nach dem Kristallisationvorgang bei 1150 °C auf dem unteren Spektrum dargestellt sind.

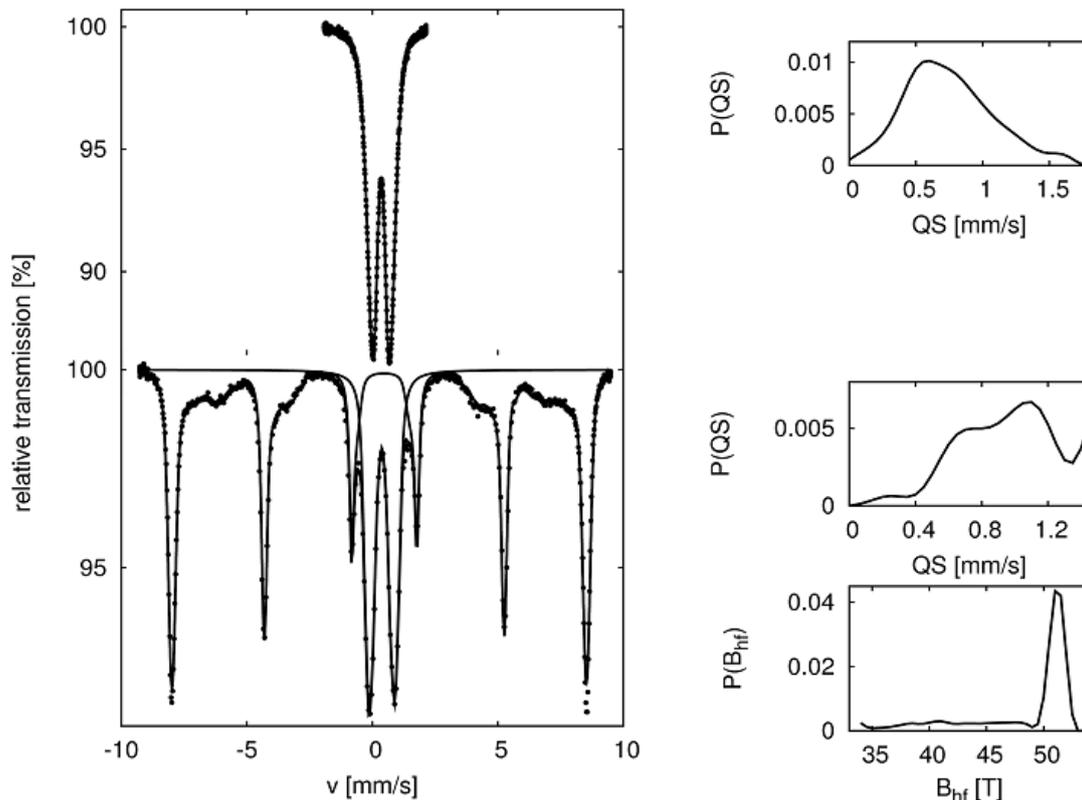


Abbildung 47 Mößbauerspektrum von Manganferrit, aufgenommen bei Raumtemperatur

Manganferrit (MnFe_2O_4), kristallisiert in der Spinellstruktur. Mn^{2+} Atome belegen bevorzugt Tetraederlücken (A), wobei die Fe^{2+} Ionen Oktaederplätze (B) einnehmen. Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen stellten fest, dass MnFe_2O_4 im Kristallgitter $(\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{\text{T}}[\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}]_{\text{O}}\text{O}_4$ angeordnet ist [180]. Diese Anordnung ist erkennbar in der magnetischen Aufspaltung anhand von Sextetts (siehe Abbildung 47 unten), die bei Raumtemperatur mittels Mößbauerspektroskopie aufgenommen wurden [189]. Diese Anordnung bestätigt die ferrimagnetischen Eigenschaften von Manganferrit-Mikropartikeln unterhalb von 567 K, wie von König *et al.* berichten [190].

Kulikarni *et al.* [191] hat eine detaillierte Charakterisierung von MnFe_2O_4 Nanopartikel durchgeführt. Dabei hat er feststellen können, dass Nanopartikel mit unterschiedlichem Durchmesser bei Raumtemperatur unterschiedliche ^{57}Fe Aufspaltung zeigen. Nanopartikel mit 33 nm Kristalliten bilden ein Sextett in dem Spektrum das mit den Messergebnissen der kalzinierten Probe mit ferrimagnetischen Manganferriten (unseres Diagramm) übereinstimmt. Dublette in dem oberen Spektrum der unbehandelten MnFe_2O_4 stimmt mit dem von dem superparamagnetischen 9 nm Nanopartikeln von Kulikarni *et al.* überein. Die Größenordnung des Spektrums und die Isomerie Verschiebung sind ebenso vergleichbar. Damit liegt es nahe, dass die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Nanopartikel ebenfalls einen Durchmesser von ca. 9 nm aufweisen.

Das obere Spektrum von den Nanopartikeln vor der Kalzination zeigt eine Quadrupol Dublette mit dem Median von 0,7 mm/s. Dieses Ergebnis ist charakteristisch für kleinste

Nanopartikel mit superparamagnetischen Eigenschaften. Das untere Spektrum von den kalzinierten Mikropartikeln zeigt zwei Bereiche auf. Einen Bereich mit Quadropol Dubletten und den Anderen mit hyperfeinen Feldern B_{hf} . Die Größenordnung der Isomerieverschiebung von beiden Quadropol Dublettes ist gleich $P(QS)$ 0,36 mm/s und stimmt mit Literaturwerten überein [192]. Der höhere Median von $P(QS)$ von 0,98 mm/s bei den Mikropartikeln, verglichen mit Werten der Nanopartikel, ist ein Hinweis für höhere Kristallitgröße. Median der magnetischen Hyperfine Verteilung beträgt B_{hf} 51,4 T bei Parametern $IS=0,32$ und $QS=-0,2$. Das sind charakteristische Werte für Fe_2O_3 .

Beide Proben wurden bei 300 K mittels Standard Transmissions-Mößbauerspektroskopie mit Sinus Beschleunigungsmodus vermessen. Geschwindigkeitsskala wurde mit α -Fe Absorber kalibriert und die Isomerieverschiebung wurde ebenfalls relativ zur α -Fe dargestellt.

5.1.4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Manganferrit-Mikropartikeln

Eine Probe der Manganferrite wurde nach 2 h Kalzination rasterelektronenmikroskopisch auf dessen morphologische Beschaffenheit untersucht. Die Kristallinität der Partikel wurde mittels XRPD (Kapitel 5.1.1) bestätigt. Anhand der Aufnahmen (siehe Abbildung 48) ist der ausgeprägte kristalline Habitus der Partikel deutlich zu erkennen. Die Partikel weisen kaum eine übergreifend geltende, uniforme Größenanordnung auf.

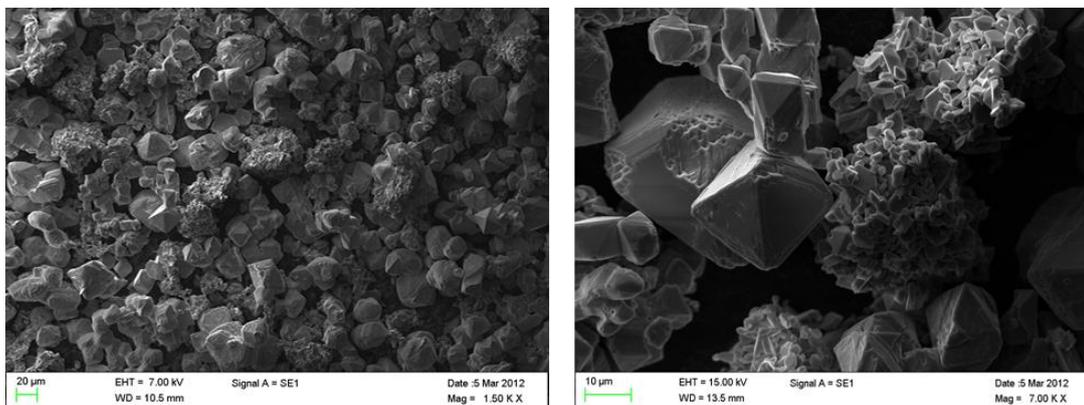


Abbildung 48 Aufnahme von Manganferriten nach 2 h Kalzination bei Vergrößerung von 1,5 kX (links) und 7 kX (rechts)

Die nicht sphärische Partikelform ist deutlich auf dem Elektronenmikrograph mit der 4 kX Vergrößerung erkennbar (Abbildung 48). Bei dem Partikel mit der Größe von 10-30 μm ist eine klare kristallographische Orientierung zu erkennen. Manche Kristallite nehmen tetraederähnliche Formen mit deutlich erkennbaren scharfen Kanten an.

Neben den Mikropartikeln ist eine kleinere Größenfraktion an Manganferriten zu erkennen. Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Phänomen hängt mit dem gewählten

Syntheseweg zusammen. Üblicherweise wird bei Synthesen mittels Kalzinierung kompaktes Materialien verwendet, in diesen Fall MnO_2 und Fe_2O_3 im Bulk Form. Um kleinste Kristallite zu erzeugen, wurden bei den Glühvorgängen Manganferrit-Nanopartikel anstelle von Bulk-oxiden verwendet. Aufgrund von dem relativ kurzen Sintervorgang und dem abrupten Abkühlen des $1150\text{ }^\circ\text{C}$ heißen Nanopartikeln in Wasser, wurde der Kristallisationsvorgang eingefroren. Dabei erreichten die Kristallite, die zum Anfang des Glühvorgangs mit dem Kristallwachstum begonnen haben, eine Mikrometergrößenordnung. Die restliche Nanopartikel begannen zwar auszukristallisieren, blieben aber im Wachstumsstadium von gesinterten Agglomeraten, wie auch auf der Abbildung 48 zu erkennen ist. Eine längere Brenndauer würde zu weiterem Kristallwachstum führen und damit noch größere Partikel generieren, was für die Zielsetzung dieser Arbeit unerwünscht war. Um den besten schaltbaren Effekt der MAE zu erreichen, wird eine gute Dispersion der Partikel in der Elastomermatrix vorausgesetzt. Dieses Ziel ist mit kleineren Partikeln einfacher zu erreichen.

Der im Kapitel 5.1.1 mittels XRPD ermittelte Mittelwert des Partikeldurchmessers von $69,8\text{ nm}$, relativiert sich nach der Berücksichtigung der rastelektronenmikroskopischen Aufnahmen. XRPD ist keine geeignete Methode zur Bestimmung des Partikeldurchmessers bei breiten oder multimodalen Größenverteilungen [193].

5.1.5 Oberflächenfunktionalisierung von Mikropartikeln

Mit Hilfe von BET Adsorption wurden mehrere Proben von Manganferrit-Mikropartikeln charakterisiert, umfunktionalisierte und mit verschiedenen Oberflächenmodifizierungen. Versehene Ergebnisse von vermessenen Proben waren sehr ähnlich und im Ergebnis konnte die Oberflächenfunktionalisierung der Mikropartikel mittels BET nicht nachgewiesen werden. Der Verlauf der Adsorptionsisotherme von nicht funktionalisierten Mikropartikeln ist in Abbildung 49 dargestellt.

Das ermittelte Adsorptionsergebnis entspricht einer Monolagebelegung der Partikeloberfläche die mittels Langmuir Adsorptionsisotherme erklärt werden kann [194]. Der Wert der ermittelten spezifischen Oberfläche beträgt $0,11\text{ m}^2/\text{g}$ und ist damit sehr klein. Dieser Wert, zusammen mit dem Verlauf der Isotherme, kann die Existenz von nanoskaligen Materialien mit hoher spezifischen Oberfläche ausschließen. Zum Vergleich, der Wert für nanostrukturierten Ruß liegt zwischen $50\text{-}135\text{ m}^2/\text{g}$, abhängig von der Primärpartikel- und Agglomeratgrößenordnung [195].

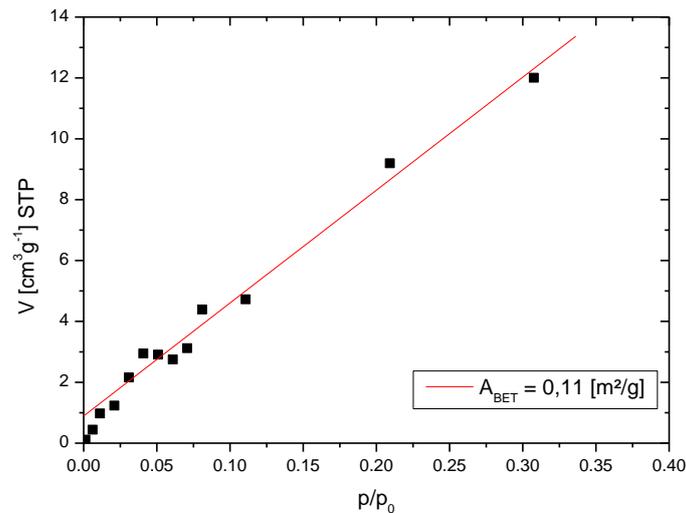


Abbildung 49 Adsorption Isotherme von nicht funktionalisierten Mikropartikeln

Um den Grad der Oberflächenmodifizierung zu charakterisieren, wurden eine Reihe von thermogravimetrischen Untersuchungen durchgeführt. Aufgrund der sehr kleinen spezifischen Oberfläche der Mikropartikel konnte der Anteil an gebunden funktionellen Gruppen mittels dieser Messmethode nicht bestimmt werden, d.h. die Funktionalisierung ist nicht ausreichend.

Als weiteres Referenzmittel zur Bestimmung der Oberflächenfunktionalisierung der Mikropartikel wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Langkettige Carbonsäuren können nur Monolagen auf Partikeloberflächen einnehmen, daher wurden keine erkennbaren Unterschiede bei der Oberflächenbeschaffenheit verglichen mit unfunktionalisierten Mikropartikeln (siehe Abbildung 49) festgestellt, was sich auch durch andere Untersuchungen bestätigt hat.

Bestimmte Unterschiede in der Oberflächenmorphologie konnten bei den Siloxan-modifizierten Mikropartikeln festgestellt werden. Entsprechende elektronenmikroskopische Aufnahmen bei verschiedener Vergrößerung sind in Abbildung 50 und dargestellt.

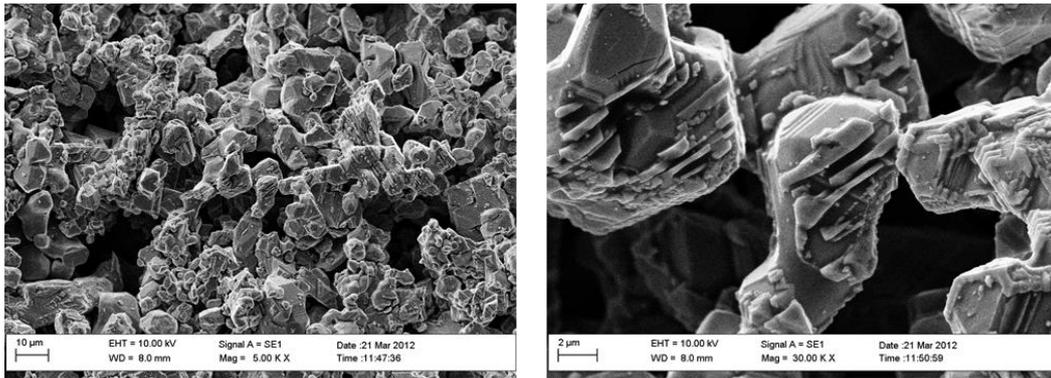


Abbildung 50 Elektronenmikrograph von Manganferriten nach 2 h Kalzination, mit TES funktionalisiert bei Vergrößerung von 5 kX (links) und 30 kX (rechts)

Deutlich zu erkennen sind helle Stellen auf der Kristallitoberfläche, die bei den unfunktionalisierten Mikropartikeln fehlen (siehe Abbildung 50). Bei dem Elektronenmikrograph mit der 30 kX Vergrößerung sind weitere Merkmale erkennbar.

Wie in der Abbildung 50 zu erkennen ist, ist die Funktionalisierung mit TES nur stellenweise gelungen. Die Belegung der gesamten Mikropartikeloberfläche mit TES Molekülen konnte nicht erreicht werden. Veränderung der Parameter der Oberflächenfunktionalisierung, wie z. B. durch Zugabe von TES-Agenzien im Überschuss, hat nicht zu den gewünschten Ergebnissen geführt. Eine mögliche Erklärung ist die Tatsache, dass während des Kalzinationsvorgangs mit dem Entweichen des Restgehaltes an Wasser auch die OH-Gruppen zerstört werden, die als Anker für die Bindung von TES auf der Partikeloberfläche dienen [196].

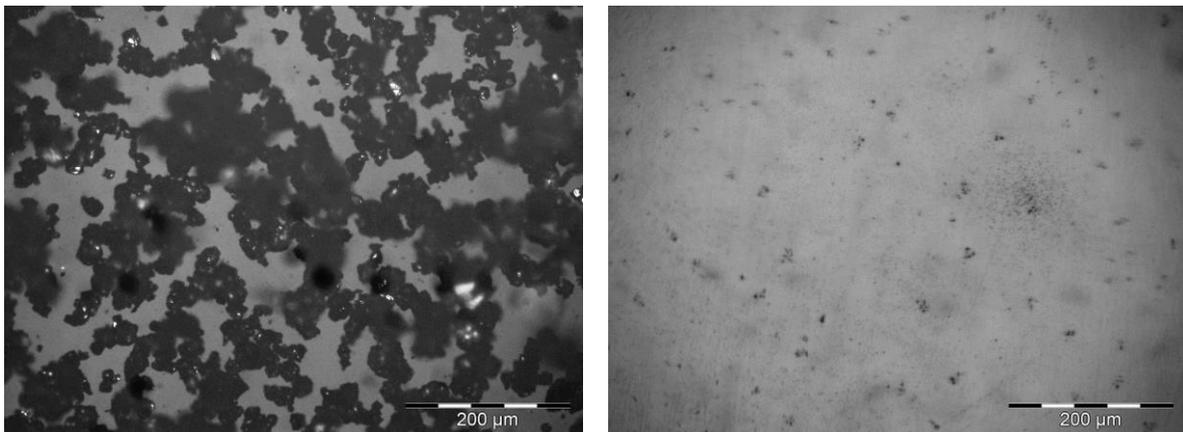


Abbildung 51 Mikrograph von Manganferrit Mikropartikel, links unfunktionalisiert, rechts oberflächenfunktionalisiert mit Ölsäure in medizinischen Weißöl (Paraffinisch) Suspension.

Um die Funktionalisierung mit Carbonsäuren zu untersuchen, wurde die Homogenität der Suspension in medizinischen Weißöl (paraffinisch) mittels Auflichtmikroskop begutachtet. In Abbildung 51 links ist deutlich zu erkennen, dass die unfunktionalisierten Mikropartikel ein sehr starkes Agglomerationsverhalten aufweisen. Die Probe der ölsäuremodifizierten Mikropartikel ist viel homogener und zeigt einen deutlichen Unterschied zu den unbehandelten Partikeln.

5.2 Charakterisierung von Manganferrit-Nanopartikeln

In 2012 wurde eine Publikation von Pereira *et al.* [26] veröffentlicht, die eine modifizierte Synthesemethode zur konventionellen Herstellung von superparamagnetischen Manganferriten via Kopräzipitation darstellte. Der Hauptunterschied lag an dem Austausch von der üblicherweise verwendeten Natronlauge mit Alkanolamine. Vorteile dieser Syntheseroute wurden in den vorgelegten Ergebnissen deutlich, wo die kolloidale Stabilität der Nanopartikel und die superparamagnetischen Eigenschaften deutlich verbessert wurden.

In Rahmen dieser Arbeit wurde APOL (Alkanolamine) als Austausch von Natronlauge verwendet, anders als bei der Vorschrift zur Herstellung von Mikropartikeln der Fall war. Nanopartikel wurden mittels vielseitigen Messmethoden analytisch charakterisiert, die schon im Kapitel 5.1 zum Einsatz kamen.

5.2.1 XRPD-Untersuchungen von Manganferrit-Nanopartikeln

Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen haben die kristallographische Struktur von Manganferrit-Spinellen mit der kubisch-flächenzentriert $Fd\bar{3}m$ (227) Orientierung (siehe Abbildung 52) bestätigt. Diese Struktur wurde detailliert im Kapitel 5.1.1 analysiert.

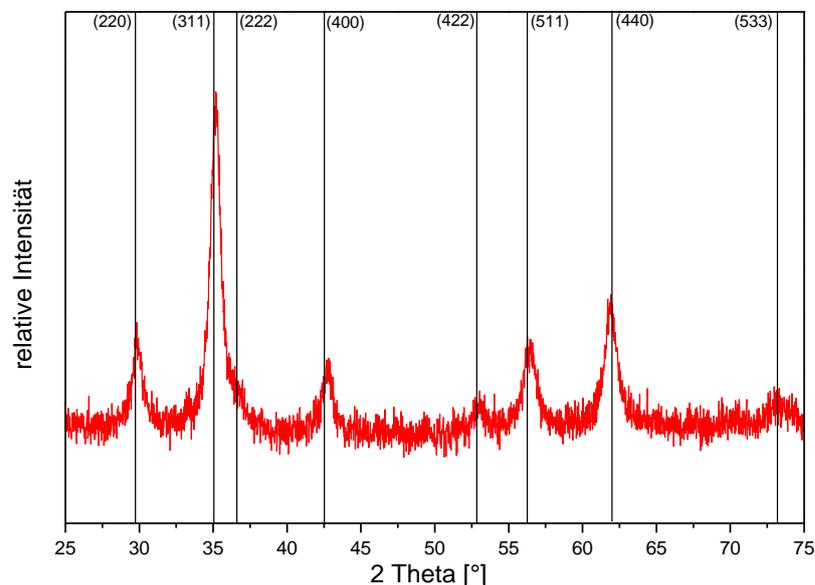


Abbildung 52 Röntgen-Diffraktogramm von Manganferrit-Nanopartikel

Das Muster der Reflexe stimmten mit dem aus der Referenzdatenbank ICSD Nummer 170910 überein. Das stärkste Signal (311) hat eine höhere Halbwertsbreite als bei dem kalzinierten Proben von Mikropartikel. Das ist ein deutlicher Hinweis für die nanoskopische morphologische Beschaffenheit der Partikel. Auch die restlichen Signale stimmen mit dem Literaturwerten von Pereira *et al.* überein [26]. Aufgenommene Reflexe

(Peaks) von Nanopartikel die mit Alkanolamine Agenzien synthetisiert wurden, zeigen ein viel deutlicheres Signal auf, verglichen mit den Nanopartikeln (mit NaOH gefällt) aus dem Kapitel 5.1.1. Daraus lässt sich schließen, dass die Nanopartikel, die nach der Vorschrift von Pereira *et al.* hergestellt wurden, eine viel höhere Kristalinität aufweisen. In Folge dessen ist auch zu erwarten, dass die magnetischen Eigenschaften dieser Nanopartikel stärker ausgeprägt sein sollten.

5.2.2 SQUID-Untersuchungen von Manganferrit-Nanopartikeln

Mittels Alkanolaminensynthese hergestellte Nanopartikel wurden mittels SQUID-Untersuchung, detailliert auf die magnetischen Eigenschaften charakterisiert. Bei der temperaturabhängigen Bestimmung der Massenssuszeptibilität wurde ein maximaler Wert von bis zu $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ erreicht. Das ist ein vielfach höherer Wert verglichen mit den Nanopartikeln die mit NaOH gefällt wurden (Maximalwert von $0,014 \text{ cm}^3/\text{g}$). Dieses Ergebnis war, aufgrund der deutlich stärker ausgeprägten Kristalinität dieser Nanopartikel die im vorigen Kapitel schon festgestellt wurde, zu erwarten.

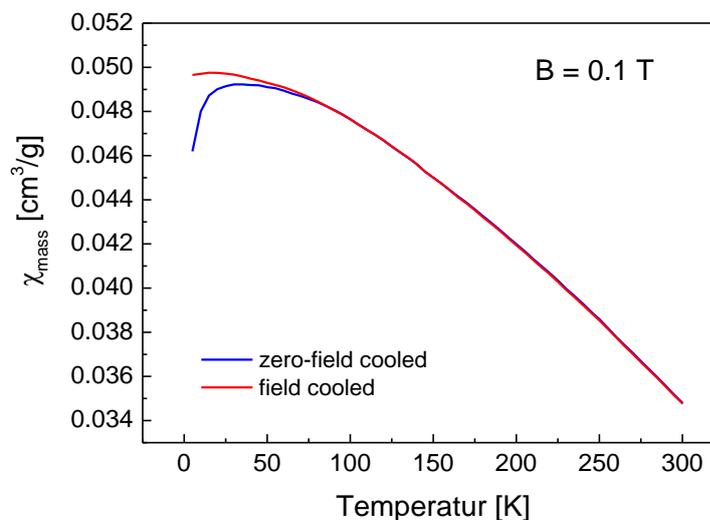


Abbildung 53 Verlauf der magnetische Massenssuszeptibilität in Abhängigkeit von Temperatur bei Manganferrit-Nanopartikeln

Der Verlauf der „zero-field cooled“ und der „field cooled“-Kurven ab 80 K sind deckungsgleich (Abbildung 53). Verglichen mit dem Messergebnis der Nanopartikel aus dem Kapitel 5.1.2, setzt der übereinstimmende Verlauf der Kurven viel höher ein, aber mit der Temperatur von 175 K deckungsgleich. Eine mögliche Erklärung ist, dass der mit Alkanolaminen gefällte Nanopartikel eine viel höhere Beweglichkeit aufweist, was durch kleinere Nanopartikeldurchmesser und niedrigere Agglomerationstendenz verursacht werden kann. Ein zusätzlicher Aspekt darf dabei nicht außer Acht gelassen werden. Da die Massenssuszeptibilität viel stärker ausgeprägt ist, sind damit automatisch auch die

magnetischen Kräfte viel stärker und können die Nanopartikel zum früheren Zeitpunkt aus dem eingefrorenen Zustand befreien.

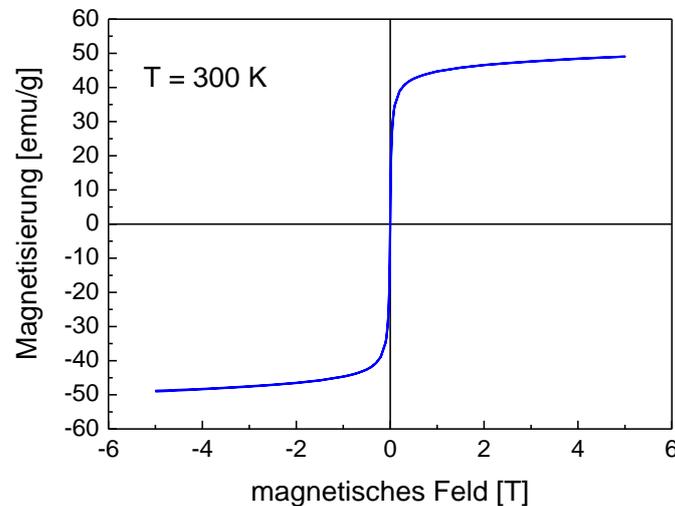


Abbildung 54 Verlauf der magnetischen Hysterese Kurve von Manganferrit-Nanopartikeln

Ein Musterbeispiel für die superparamagnetischen Eigenschaften der magnetischen Nanopartikel ist im Verlauf der Hysterese Kurve in Abbildung 54 dargestellt [197]. Dabei zeigt der Verlauf der Kurve, verglichen mit der in Kapitel 5.1.2 dargestellten Kurve, eine Deckungsgleichheit und keine Spreizung um dem Wert von 0 T. Auch der Wert der Sättigungsmagnetisierung wurde verdoppelt von 25 emu/g bis auf 50 emu/g (beide vermessen bei 300 K). Dieser kommt den von *Pereira et al.* gemessenen Werten sehr nahe (57 emu/g bei 300 K) [26].

Spontane und reversible Magnetisierung der Partikel sind entscheidend für MAE. Die magnetischen Eigenschaften von den mit Alkanolaminen synthetisierten Nanopartikeln sind eine gute Grundlage für weitere Untersuchungen.

5.2.3 Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Manganferrit-Nanopartikeln

Zuerst wurde eine Probe der Manganferrit-Nanopartikel rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Dabei konnte die Existenz von Mikropartikeln nicht festgestellt werden. Nur sporadisch kamen Agglomerate von kleinsten Partikeln zum Vorschein. Weitere Untersuchungen wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt.

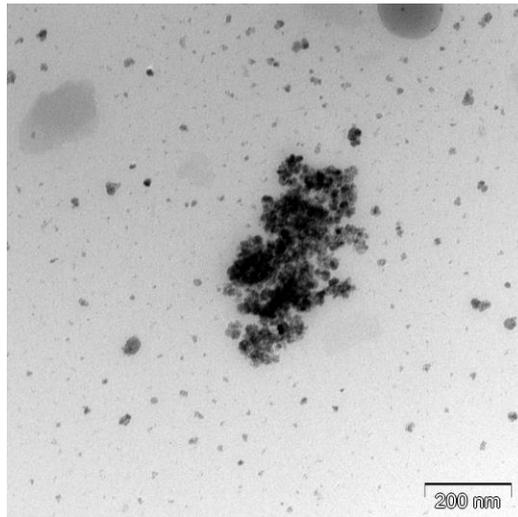


Abbildung 55 Elektronenmikrograph (TEM) von Manganferrit Nanopartikel

Die TEM-Aufnahmen von MnFe_2O_4 -Nanopartikeln sind in Abbildung 55 und Abbildung 56 zu sehen. Diese Partikel zeigen nahezu eine sphärische Morphologie mit einem engen Histogramm auf. Ihr Partikeldurchmesser liegt im untersten Nanometerbereich. Diese Probe wurde auch bei niedriger Vergrößerung betrachtet. Dabei wurden nur gelegentlich Agglomerate festgestellt. Die Größenordnung von den Agglomeraten lag meistens unter einem Mikrometer. In Abbildung 55 ist ein Nanopartikelcluster zu erkennen. Deren Länge liegt bei ca. 700 nm und die Breite bei ca. 200 nm. Die ganz hellen Bereiche sind ein möglicher Hinweis für Anordnung der Partikel in einer Monolage. Bei den ganz dunklen Bereichen kann angenommen werden, dass es sich dabei um mehrschichtige Ansammlungen von Nanopartikeln handelt (siehe Abbildung 56).

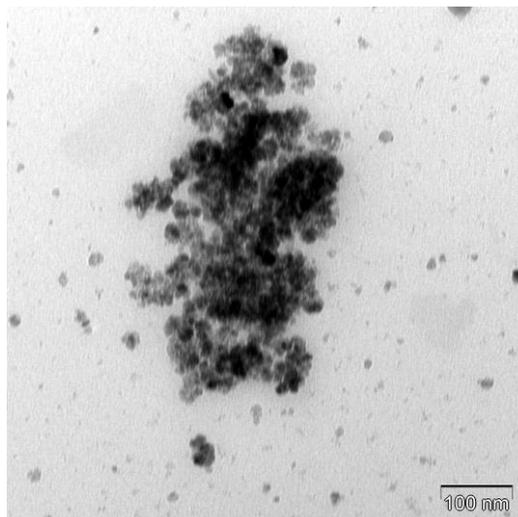


Abbildung 56 Elektronenmikrograph (TEM) von Manganferrit Nanopartikel

In Abbildung 56 sind Nanopartikel in der höchsten Vergrößerung dargestellt. Einzelne Partikel konnten nicht mit genügend Kontrast und Tiefenschärfe aufgenommen werden, aufgrund von technischer Limitierung des Gerätes. Oberflächenfunktionalisierung von Manganferrit-Nanopartikeln

5.2.4 Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln

Die BET Adsorptionsanalyse ist sehr gut geeignet um die Oberflächenbeschaffenheit von Nanomaterialien zu untersuchen. Zielsetzung war es, die Veränderung in der spezifischen Oberfläche bei unfunktionalisierten Nanopartikeln zu quantifizieren und mit dem Material zu vergleichen das oberflächenmodifiziert wurde. Dabei werden Poren und die Hohlräume zwischen den Partikeln mit N_2 belegt. Anhand der Quantität an absorbierten Gasmolekülen kann die spezifische Oberfläche des Materials bestimmt werden.

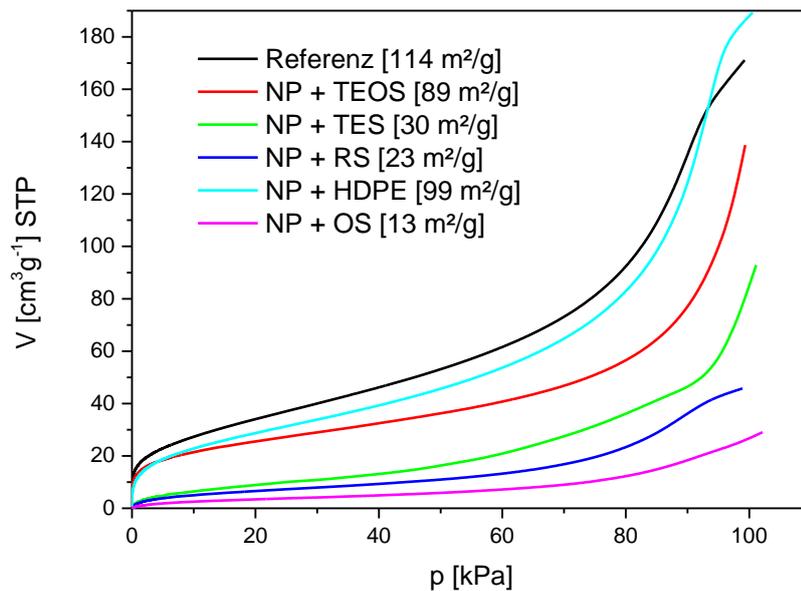


Abbildung 57 Adsorption Isothermen von Manganferrit-Nanopartikeln

In Abbildung 57 sind die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen der unfunktionalisierten Referenzprobe und von den Partikeln mit unterschiedlicher Oberflächenfunktionalisierung gezeigt. Die höchste spezifische Oberfläche mit $114 \text{ m}^2/\text{g}$ (schwarze Kurve) lag bei der Referenzprobe. Verglichen mit der spezifischen Oberfläche von den Mikropartikeln von $0,11 \text{ m}^2/\text{g}$ (siehe Kapitel 5.1.5) ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Die festgestellte BET Oberfläche von den $MnFe_2O_4$ Nanopartikeln korreliert mit dem Werten von Valdes-Solis *et al.* mit $93 \text{ m}^2/\text{g}$ [198], und damit ist der Nanoskalige Charakter dieser Probe klar zu erkennen.

Die logarithmische Auftragung der BET-Adsorption Isotherme ist in Abbildung 58 dargestellt. Dabei ähnelt der Verlauf der Isothermen von unfunktionalisierten Nanopartikeln den Isothermen des Nanomaterials die mit HPDE und TES modifiziert wurden. Bei allen drei Proben wurden hohe Belegungen (V/V_m) in der Anfangsphase der Messung, bei niedrigen p/p_0 Werten festgestellt. Dieser Verlauf der Kurve ist charakteristisch für Nanomaterialien. Die mittels BET-Gleichung ermittelten spezifische

Oberflächen liegen nah beieinander, 89 und 99 m^2/g für HPDE und TES modifizierte Nanopartikel und 114 m^2/g bei der Referenzprobe. In beiden Fällen ist die spezifische Oberfläche kleiner als die der Referenzprobe, was auf die erfolgreiche Oberflächenmodifizierung schließen lässt. Dabei fällt der Wert der spezifischen Oberfläche bei einer Oberflächenfunktionalisierung der Nanopartikel.

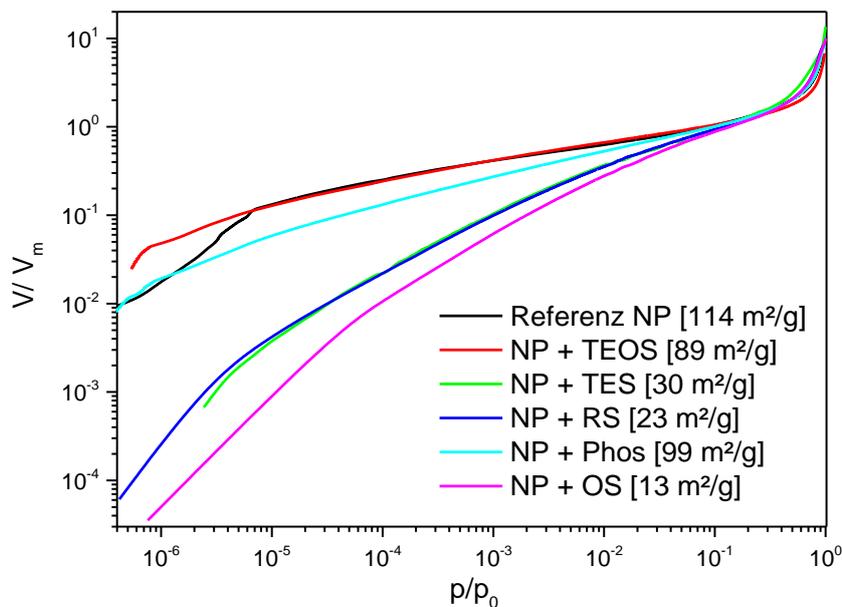


Abbildung 58 Logarithmische Adsorption Isothermen von Manganferrit-Nanopartikeln

Anders gestaltet sich der Verlauf der Isotherme bei mit OS, RS und TES funktionalisierten Nanopartikeln, die bei niedrigen p/p_0 Werten tieferliegende Energie Plätze aufweisen. Die spezifische Oberfläche liegt hier auf viel niedrigerem Niveau zw. 13 und 30 m^2/g , verglichen mit der Referenzprobe. Daraus lässt sich schließen, dass es in diesen drei Fällen zu einer mehrlagigen Oberflächenbelegung der Nanopartikel mit funktionellen Gruppen kam. Proben mit einer PDMS MRC-12 und PDMS MRC-22 Oberflächenmodifizierung waren stark verklumpt, und von öliger Textur. Möglicherweise kam es zu einer überschüssigen Akkumulation der funktionellen Gruppen. Adsorptionsuntersuchungen von diesen Proben haben keine auswertbaren Ergebnisse geliefert (spezifische Oberfläche konnte nicht bestimmt werden).

Als Gegenuntersuchung zu den Adsorptionsergebnissen wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Es konnte belegt werden, dass mit TEOS und HPDE oberflächenmodifizierte Nanopartikel eher eine moderate Oberflächenbelegung aufwiesen. Die Gewichtsabnahme zwischen 200-500 $^{\circ}\text{C}$ liegt bei 3,99 % (TEOS) und 4,97 %, ein ungefähr dreifacher Wert von der Referenzprobe ohne Funktionalisierung. Es ist

wahrscheinlich, dass die Oberflächenfunktionalisierung mit HPDE und TEOS als Monolage auf der Nanopartikeloberfläche fungiert.

Tabelle 7 Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen von $MnFe_2O_4$ Nanopartikeln

Oberflächen Funktionalisierung	Temperaturbereich [°C]	Gewichtsabnahme [%]
Referenz	200 – 500	1,45
TES	200 - 500	10,43
TEOS	200 - 500	3,99
OS	200 - 500	13,24
RS	200 - 500	12,14
HPDE	200 - 500	4,97
PDMS MRC-12	200 - 500	14,93
PDMS MRC-22	200 - 500	10,05

Die hohe Gewichtsabnahme bei TES, OS und RS modifizierten Partikeln korreliert mit der niedrigen spezifischen Oberfläche die mittels BET-Adsorption ermittelt wurde. Bei diesen Proben kommt es zur starken Agglomeration der funktionellen Gruppen, was an der öligen Textur der Partikel zu erahnen war. Auch die Untersuchung von PDMS MRC-12 und PDMS MRC-22 ergab eine Gewichtsabnahme im zweistellige Prozentsatz, was ein klarer Hinweis für überschüssige Agglomeration der funktionellen Gruppen in den Proben ist. Dieser Überschuss an funktionellen Gruppen konnte nicht durch zusätzliche Waschvorgänge eliminiert werden. Es liegt daher nahe, dass die Moleküle chemisch gebunden sind.

5.3 Nanopartikel Modifizierung via „grafting from“-ATRP Mechanismus

Ziel war es, mittels ATRP neuartige Polymere Kern-Schale $MnFe_2O_4$ Nanomaterialien zur Herstellung von MAE, zu synthetisieren. Zu diesem Zweck wurde die Oberfläche von superparamagnetischen Manganferriten dauerhaft mit langkettigen Polymerstrukturen modifiziert. Für diese Zielsetzung ist die „ATRP-grafting from“-Methode die prädestinierteste Technologie zur Synthese von maßgeschneiderter Polymerarchitekturen. Durch die Steuerung der Syntheseparameter lässt sich zum Beispiel die molekulare Architektur (Homopolymere, Co-polymere) und die Kettenlänge gezielt einstellen. Im ersten Syntheseschritt wurde auf der Nanopartikeloberfläche ATRP-Iniciator - (2(2-Bromoisobutyryloxy)ethyl) Phosphonsäure (BiBEP) immobilisiert. Dieses System wurde dann mit verschiedenen Polymerketten versehen die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden. Alle ATRP Versuche wurden an der Carnegie Mellon University durchgeführt.

5.3.1 ATRP Testpolymerisation von Butylacrylat in Lösung aus freien Initiatoren

In den ersten ATRP Versuchen wurde Butylacrylat (BA) in Lösung mit freien Initiatoren polymerisiert. Zielsetzung war es die Reaktionsparameter zu definieren um später diese für die „grafting from“-Nanopartikeloberfläche zu verwenden.

Bei dem Versuchen kamen Methyl-2-bromopropionat (MBP) als Initiator [199], Kupfer(I)-bromid (CuBr) und Kupfer(II)-bromid (CuBr₂) als Katalysatorsystem sowie N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) als Kupferligand zum Einsatz. Die Experimente wurden im Verhältnis [BA]₀ : [MBP]₀ : [CuBr₂]₀ : [CuBr]₀ : [PMDETA]₀ = 200 : 1 : 0,05 : 0,5 : 0,55; mit 50 vol% Anisol als Lösungsmittel, bei einem gesamt Reaktionsvolumen von 7,5 ml und einer Temperatur von 60 °C, im Schüttelbad durchgeführt.

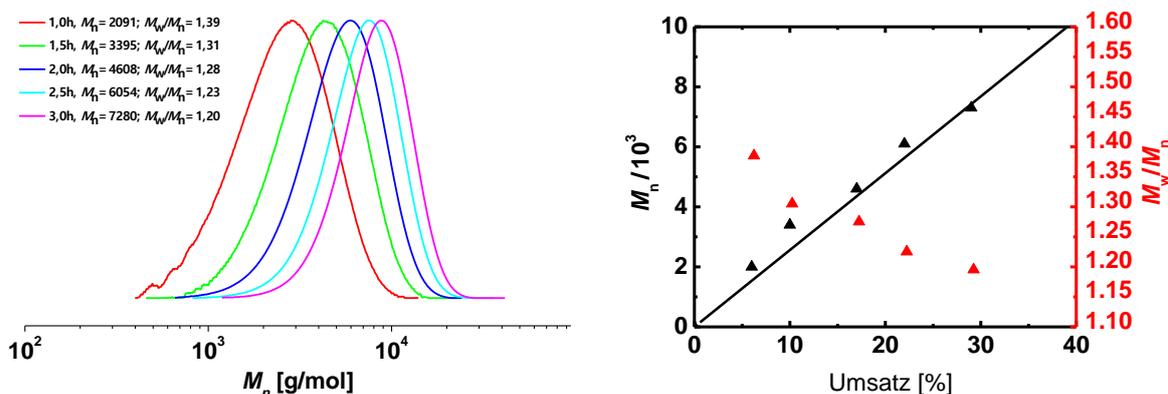


Abbildung 59 GPC-Molekulargewichtsverteilungen von BA in den ersten 3 h Reaktionszeit (links), Diagramm von M_n und M_w/M_n aufgetragen gegen Umsatz (rechts)

In der Abbildung 59 sind die Ergebnisse von Molekulargewichtsverteilungen und Umsatz, die mittels ¹HNMR und GPC mit THF-PS-DPE als Standardsystem ermittelt wurden, dargestellt. Auf dem linken Diagramm ist das symmetrische Wachstum der Molekulargewichtsverteilungen mit dem Fortlauf der Reaktion klar zu erkennen. Auf der Abbildung rechts ist der kinetische Verlauf der Molekulargewichtsverteilung annähernd linear, was eine erfolgreich durchgeführte, kontrollierte, radikalische Polymerisation bestätigt. Der Abfall des Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) Verhältnis ist ein Ausdruck dafür, dass die Polymerisation gut kontrolliert werden kann. Diese Ergebnisse sind eine gute Grundlage, um mit den „grafting from“-Versuchen fortzufahren.

Manche Versuche die in Schüttelbad durchgeführt wurden scheiterten, vermutlich aufgrund von hoher Luftfeuchtigkeit. Sehr wahrscheinlich haben die Wassermoleküle die Barriere des geschlossenen Reaktionssystems durchbrochen. Eine Verwendung vom üblichen Magnetrührern war ausgeschlossen, aufgrund der Agglomeration der

superparamagnetischen Nanopartikel an dem Rührfisch. Als mögliche Lösung des Problems wurden weitere Reaktionen im Ultraschallbad durchgeführt.

5.3.2 ATRP „grafting from“-MnFe₂O₄ Nanopartikeloberfläche aus Ethylacrylat

Nach der erfolgreichen Polymerisation mit freien Initiatoren wurden Manganferrit Nanopartikel verwendet bei denen die BiBEP Initiator-moleküle auf der Oberfläche immobilisiert wurden. Zum ersten Mal wurde hier anstelle eines Schüttelbades, das sich in den vorherigen Experimenten als unzuverlässig erwiesen hat, ein Ultraschallbad verwendet. Bei diesen Versuchen kam Ethylacrylat (EA) als Monomer, Kupfer(I)-bromid (CuBr) und Kupfer(II)-bromid (CuBr₂) als Katalysatorsystem sowie Tris(2-pyridylmethyl)amin als Kupferligand zum Einsatz. Die Experimente wurden im Verhältnis [EA]₀ : [MnFe₂O₄]₀ : [CuBr₂]₀ : [CuBr]₀ : [TPMA]₀ = 200 : 1 : 0,05 : 0,5 : 0,55; mit 100 vol% Acetonitril bezogen auf EA, bei einem gesamt Reaktionsvolumen von 10 ml und einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. Dichte von BiBEP Initiator-molekülen auf der Nanopartikeloberfläche betrug 0,342 mmol/g (d~20 nm [26]) und wurde mittels Elementaranalyse mit Brom als Marker ermittelt.

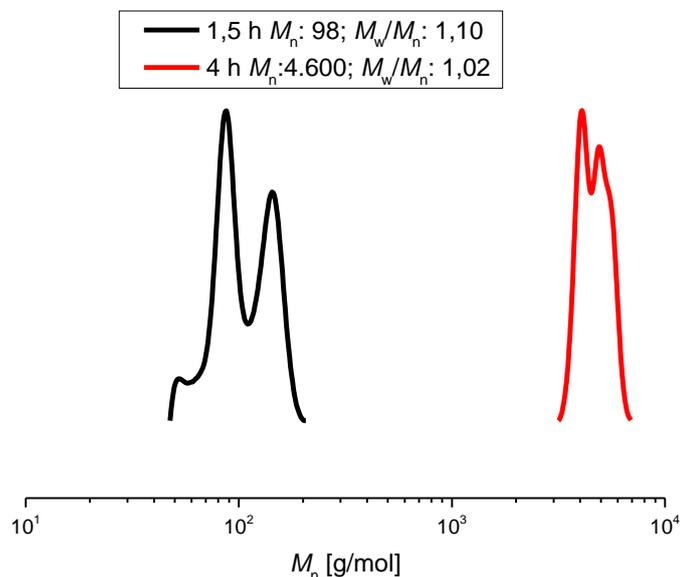


Abbildung 60 GPC-Molekulargewichtsverteilungen bei EA Polymerisation

Die Molekulargewichtsverteilungen des Polymerisationsversuchs mittels „grafting from“-Nanopartikeloberfläche (Abbildung 60) weichen deutlich von dem Befund aus dem Kapitel 5.3.1 ab, wo ATRP Polymerisation durch freien Initiatoren gestartet wurde. Die Reaktion der Nanopartikeloberfläche verläuft hier deutlich langsamer. Erst nach 4 h Reaktionszeit wurde ein relativ niedriger Wert von M_n : 4.600 g/mol erreicht. Verglichen mit der vorherigen Reaktion bei der schon nach 2 h ein Wert von M_n : 4.608 g/mol beobachtet

wurde, obwohl BA deutlich langsamer polymerisiert als das EA System. Kleinere Moleküle wie EA polymerisierten schneller, und relativierten den Einfluss von dem weniger aktiven TPMA Ligand, verglichen mit PMDETA aus dem ersten Experiment. Auch der Verlauf von der GPC-Kurve fällt unterschiedlich aus. Bei dem „grafting from“-Verfahren ist eine deutliche Bimodalität der Molekulargewichtsverteilungen zu erkennen. Mögliche Ursache dafür wäre die sterische Hinderung. Auf der Nanopartikeloberfläche ist der Raum für das Kettenwachstum begrenzt, und damit könnte die Polymerisation an verschiedenen Stellen verzögert initiiert werden. Beim Wiederholungsversuchen hatte sich die Verwendung eines Ultraschallbades als deutlich zuverlässiger erwiesen als die Verwendung des Schüttelbades.

5.3.3 ATRP Testpolymerisation von Methylacrylat in Lösung aus freien Initiatoren

Die Motivation für diesen Versuch war es, die Polymerisation mit kleinerem Monomeren zu beschleunigen. Dabei wurde die Polymerisationskinetik von Methylacrylat in Lösung aus freien Initiatoren untersucht. Bei diesem Versuch kam Ethyl α -bromoisobutyrat (EBIB) als Initiator, Methylacrylat (MA) als Monomer, Kupfer(I)-bromid (CuBr) und Kupfer(II)-bromid (CuBr₂) als Katalysatorsystem sowie Tris(2-pyridylmethyl)amin (TPMA) als Kupferligand zum Einsatz. Die Experimente wurden im Verhältnis [MA]₀ : [EBIB]₀ : [CuBr₂]₀ : [CuBr]₀ : [TPMA]₀ = 200 : 1 : 0,05 : 0,2 : 0,25; mit 100 vol% Acetonitril bezogen auf MA, bei einem gesamt Reaktionsvolumen von 10 ml und einer Temperatur von 50 °C, in Ultraschallbad durchgeführt.

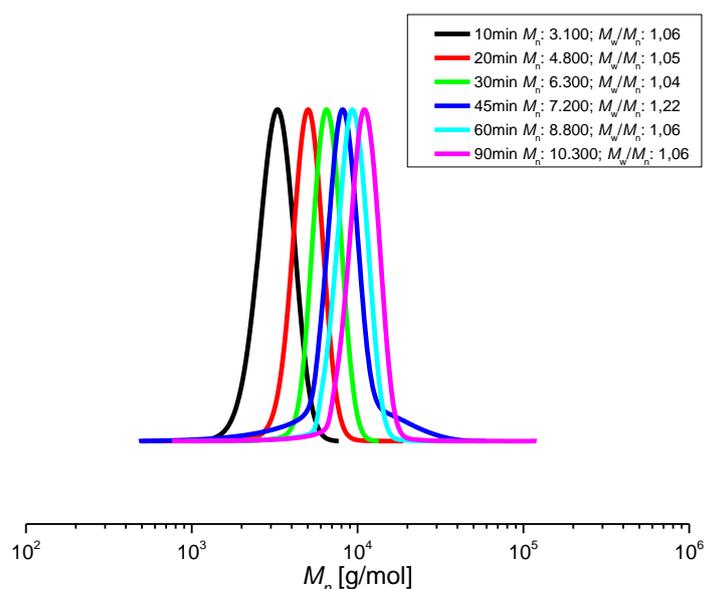


Abbildung 61 GPC-Molekulargewichtsverteilungen bei MA Polymerisation in den ersten 90 Minuten

In der Abbildung 61 sind die Ergebnisse der Molekulargewichtsverteilungen nach 90 Minuten Reaktionszeit dargestellt. Klar erkennbar ist, dass gleichmäßiges Wachstum der

Molekulargewichtsverteilungen bei Voranschreiten der Polymerisation. Das Molekulargewicht wächst konstant und die Molekulargewichtsverteilung von jedem Signal ist sehr schmal. Nur die Polydispersität von der Probe nach 45 Minuten zeigt einen leicht höheren Wert von 1,22, das etwas höher liegt, als der von der restlichen Messungen (zwischen 1,04 und 1,06). Vermutlich handelt es sich hier um einen Ausreißer, da der Befund nicht in eine erwartete Messreihe passt (darauffolgende Messung zeigt eine niedrigere Polydispersität). Wie es zu erwarten war, verläuft die Polymerisation von MA deutlich schneller als die von BA, die in Kapitel 5.3.1 untersucht wurde. PMA erreicht nach einer Stunde M_n : 8.800 g/mol, wo poly(BA) nur 2.091 g/mol erreicht.

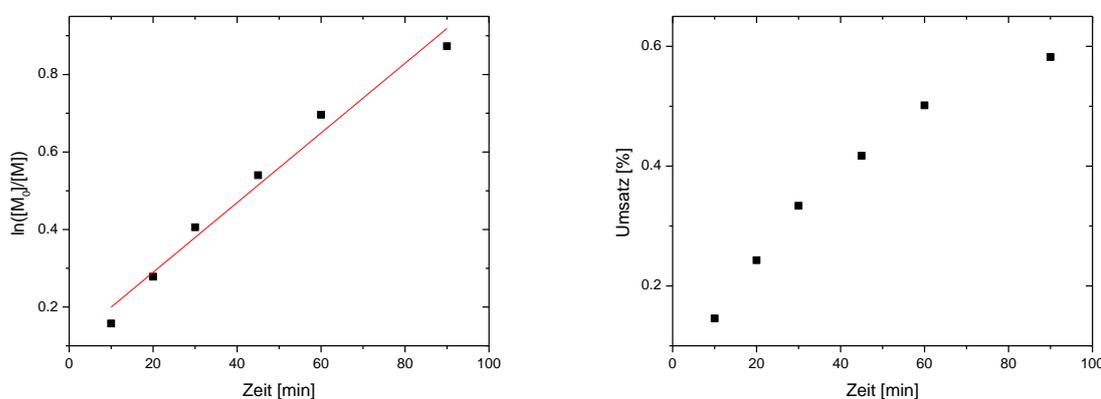


Abbildung 62 Diagramm von $\ln([M]_0/[M])$ aufgetragen gegen Zeit (links) und Entwicklung von Umsatz beim Fortlauf der Reaktion (rechts)

Der Umsatz wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ und GPC mit THF-PS-DPE als Standardsystem ermittelt. Der Verlauf der Molekulargewichtsverteilung beim Voranschreiten der Polymerisation ist annähernd linear, was eine erfolgreich durchgeführte kontrollierte radikalische Polymerisation bestätigt (Abbildung 62). Ein Abfall des Polydispersitäts (M_w/M_n) Verhältnisses ist ein Ausdruck von Polymerisation die gut kontrolliert werden kann. Deutlich schnellere Reaktionskinetik von MA, verglichen mit BA, ist besser geeignet für „grafting from“-Versuche.

5.3.4 ATRP „grafting from“- MnFe_2O_4 Nanopartikeloberfläche aus Methylacrylat

Um die Polymerisationsgeschwindigkeit noch einmal zu erhöhen wurde beim Folgenden Versuch noch kleineres Monomer verwendet – Methylacrylat (MA). Alle anderen Parameter waren vergleichbar mit denjenigen aus dem Experiment von dem Kapitel 5.3.2, nur die Quantität an Nanopartikeln wurde erhöht. Zum Einsatz kam Methylacrylat (MA) als Monomer, Kupfer(I)-bromid (CuBr) und Kupfer(II)-bromid (CuBr_2) als Katalysatorsystem sowie Tris(2-pyridylmethyl)amin als Kupferligand. Die Experimente

wurden im Verhältnis $[MA]_0 : [MnFe_2O_4]_0 : [CuBr_2]_0 : [CuBr]_0 : [TPMA]_0 = 200 : 1,5 : 0,05 : 0,5 : 0,55$; mit 100 vol% Acetonitril bezogen auf MA, bei einem Gesamtreaktionsvolumen von 10 ml und einer Temperatur von 50 °C, durchgeführt. Die BiBEP Initiatordichte auf den Nanopartikeln betrug 0,342 mmol/g ($d \sim 20$ nm) und wurde mittels Elementaranalyse für Brom ermittelt.

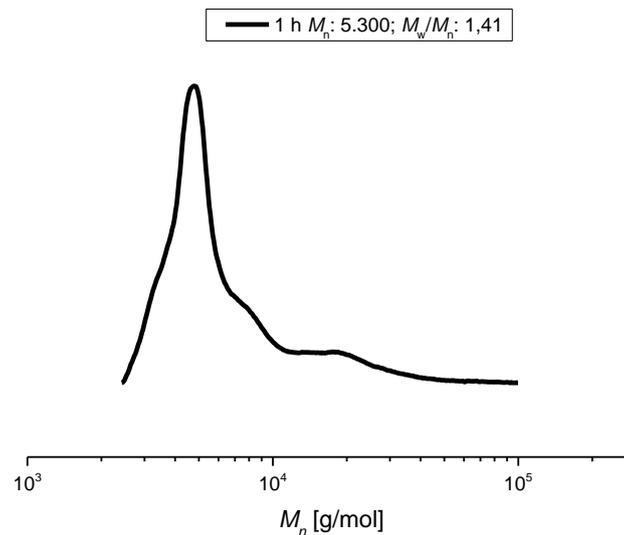


Abbildung 63 GPC-Molekulargewichtsverteilungen bei „MA grafting from“-Polymerisation

Wie erwartet, verläuft die „grafting from“-Polymerisation bei MA deutlich schneller als bei BA (siehe Kapitel 5.3.2). Bei Nanopartikel modifiziert mit poly(MA) wurde schon nach einer Stunde Reaktionszeit ein M_n : 5.300 g/mol erreicht (Abbildung 63), anders als bei PBA Funktionalisierungsreaktionen, wo nach 4 h M_n : 4.600 g/mol erreicht wurden. Ähnlich wie bei BA, verläuft die MA Polymerisation von der Nanopartikeloberfläche fast halb so schnell wie von MA aus freien Initiatoren (M_n : 8.800 g/mol nach 1 h). Der Verlauf der über GPC gemessenen Molgewichts fällt die gemessene Kurve unsymmetrisch aus, was durch die hohe Polydispersität von 1,41, verglichen mit MA Reaktion aus freien Initiatoren verdeutlicht wird. Eine mögliche Ursache dafür ist auch hier die sterische Hinderung. Auf der Nanopartikeloberfläche ist der Raum für das Kettenwachstum begrenzt, und damit könnte die Polymerisation an verschiedenen Stellen verzögert initiiert werden.



Abbildung 64 Dispersion in Acetonitril von unbehandelten Nanopartikeln (links) und Manganferrit Oberflächenmodifiziert mit PMA (rechts)

Um die erfolgreiche Modifikation der Nanopartikeloberfläche zu verdeutlichen, wurde ein einfacher Dispersionsversuch durchgeführt. In Abbildung 64 links ist deutlich zu erkennen, dass die unfunktionalisierten Nanopartikel keine homogene Dispersion in Acetonitril aufbauen und auf dem Boden sedimentieren. Nanopartikel die mit PMA funktionalisiert wurden, bilden eine langzeitstabile Dispersion aus, wie es auf dem rechten Bild deutlich zu erkennen ist.

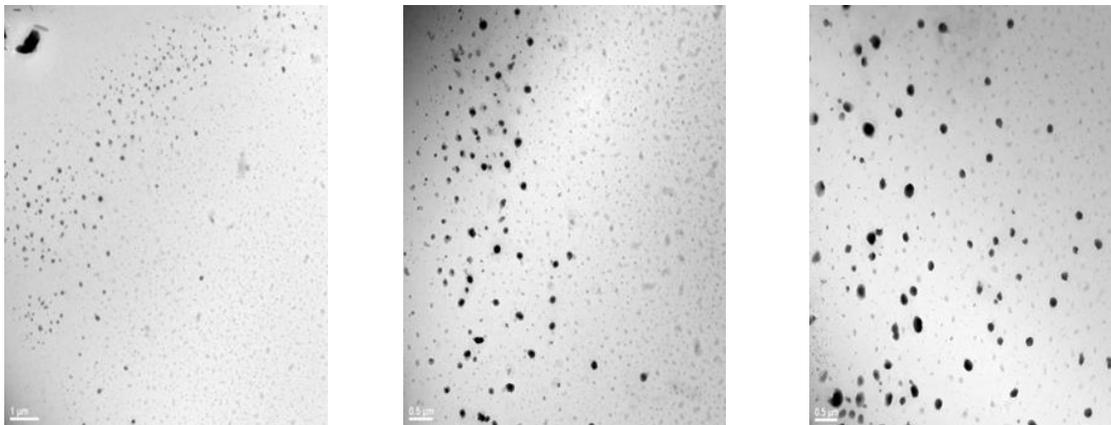


Abbildung 65 Elektronenmikrographie (TEM) von Manganferrit Nanopartikel modifiziert mit PMA

Um die erfolgreiche Oberflächenfunktionalisierung zu verdeutlichen, wurden diese Nanopartikel mittels Transmissionselektronmikroskopie charakterisiert. Zuerst fällt auf, dass die Nanopartikel eine monodisperse Morphologie aufweisen und kaum Agglomerate bilden. Zusätzlich beim genaueren Betrachtung der Aufnahmen, ist der Kern von den Nanopartikeln als dunkler Fleck, ummantelt von einer halbtransparenten Schale, erkennbar. Es ist davon auszugehen, dass die Schale aus PMA besteht und damit wäre die erfolgreiche Nanopartikelfunktionalisierung angedeutet.

5.3.5 ATRP „grafting from“ MnFe₂O₄ Nanopartikeloberfläche aus Methylmethacrylat

In dem vorherigen Versuchen konnte eine moderate Beschleunigung der Polymerisation mit Verwendung von MA als Monomer erreicht werden. Um eine weitere Steigerung der Reaktionskinetik zu erreichen, wurden weitere Versuche mit Methylmethacrylat (MMA) durchgeführt. Bei einer konventionellen radikalischen Polymerisation bildet MA sekundäre Radikale als Wachstumsendgruppe aus. MMA formt jedoch tertiäre Radikale die stabiler sind als sekundäre Radikale von MA. Diese erhöhte Stabilität von MMA Radikalen korreliert mit einer langsamen Reaktivität bei der konventionellen radikalischen Polymerisation. Diese Regel findet jedoch keine Anwendung bei ATRP Reaktionen, aufgrund des spezifischen Einflusses der Katalysator/Ligand/Initiator Kinetik die maßgebend für die Geschwindigkeit der Polymerisation ist.

Bei der folgenden Massenpolymerisation kam Methylmethacrylat als Monomer, Kupfer(I)-chlorid (CuCl) als Katalysatorsystem sowie PMDETA als Kupferligand zum Einsatz. Experimente wurden im Verhältnis [MMA]₀ : [MnFe₂O₄]₀ : [CuCl]₀ : [PMDETA]₀ = 1500 : 1 : 5 : 5; ohne Lösungsmittel, bei einem gesamt Reaktionsvolumen von 25 ml und einer Temperatur von 60 °C im Ultraschallbad durchgeführt. Die BiBEP Initiatordichte auf den Nanopartikeln betrug 0,342 mmol/g (d~20 nm) und wurde mittels Elementaranalyse für Brom ermittelt.

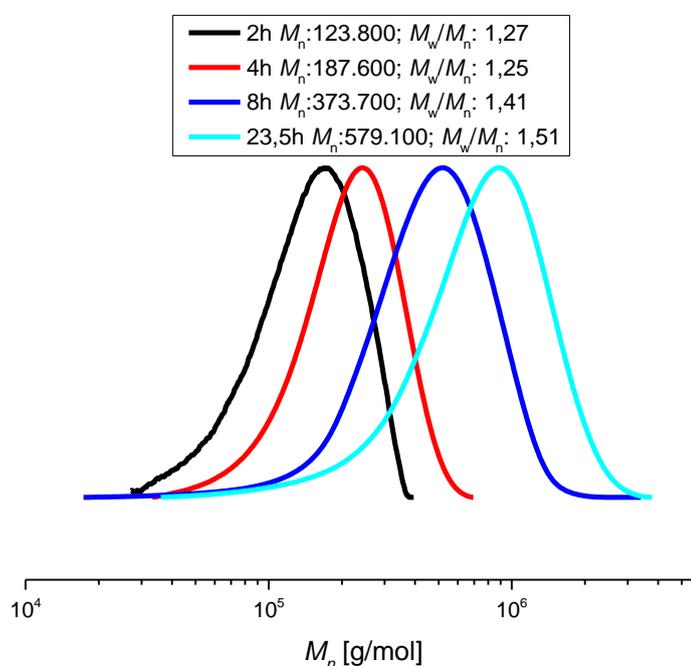


Abbildung 66 GPC-Molekulargewichtsverteilungen bei „MMA grafting from“-Massenpolymerisation

Mit dem Fortlauf der Reaktion kann das kontinuierliche Wachstum der Molekulargewichtsverteilungen mit dem Fortlauf der Reaktion erkannt werden (dargestellt

in Abbildung 66). Klar erkennbar ist der kontinuierliche Anstieg der Molekulargewichtsverteilungen. Das Molekulargewicht wächst konstant und die Molekulargewichtsverteilung von jedem Zeitpunkt der Reaktion ist relativ schmal. Durch den Verzicht auf Lösungsmittel und Cu(II) Ionen wurde die Reaktionskinetik, verglichen mit den vorherigen Versuchen deutlich beschleunigt. Im Detail wurde die Konzentration der inaktiven Spezies, die aus Cu(II) Ionen erzeugt werden, deutlich verringert und im Ergebnis wurde die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes hin zu Polymerisationsfortpflanzung verschoben. Signifikante Steigerung an der Katalysator-Cu(I)/Ligand/Initiator Konzentration resultiert in hohen M_n Werten von bis zu 579.100 g/mol und einer erhöhten Polydispersität von bis zu M_w/M_n : 1,51 (siehe Abbildung 66). Dieser Anstieg der Reaktionskinetik wurde moderat ausgeglichen mit dem Einsatz von CuCl, einem weniger reaktiven Katalysator als CuBr [200]. Dabei wird Chlor auf die Polymerkette übertragen. Mit Chloratomen terminierte Alkylketten sind weniger reaktiv als Alkylketten mit Brom als Endgruppe. Die Verwendung von weniger reaktiven PMDETA als Ligand sollte die Polymerisationsrate verringern. In dem letzten Kapitel wurde TPMA mit der $k_{act.}=62 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1})$ verwendet, PMDETA liegt mit $k_{act.}=2,7 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1})$ darunter [201].

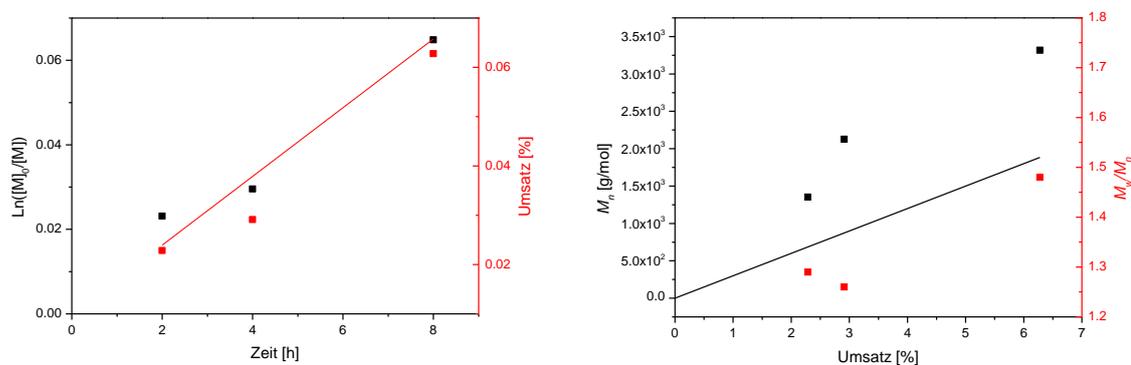


Abbildung 67 Diagramm von $\ln([M]_0/[M])$ aufgetragen gegen Zeit (links) und Entwicklung von Umsatz beim Fortlauf der Reaktion (rechts)

Der Umsatz der Reaktion wurde gravimetrisch bestimmt. Anhand der reaktionskinetischen Daten aus Abbildung 67 konnte ein konstanter Polymerisationsverlauf festgestellt werden. Es wird aber deutlich, dass die M_n -Werte aus GPC-Messungen nicht mit denen, die mittels Gravimetrie bestimmt wurden, übereinstimmen. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür wäre, dass nur ein Teil der Initiatoren, die auf der Nanopartikeloberfläche immobilisiert wurden, auch tatsächlich reagiert haben. Gegen Ende der Reaktion kann ein relativ hoher Verlust an Kettenfunktionalität erkannt werden (anstieg der Polydispersität), verursacht durch den deutlichen Anstieg der Viskosität. Dadurch fällt auch der Umsatz relativ gering aus. Dieses Verhalten ist üblich bei „ATRP *grafting from*“-Reaktionen auf der Nanopartikeloberfläche.

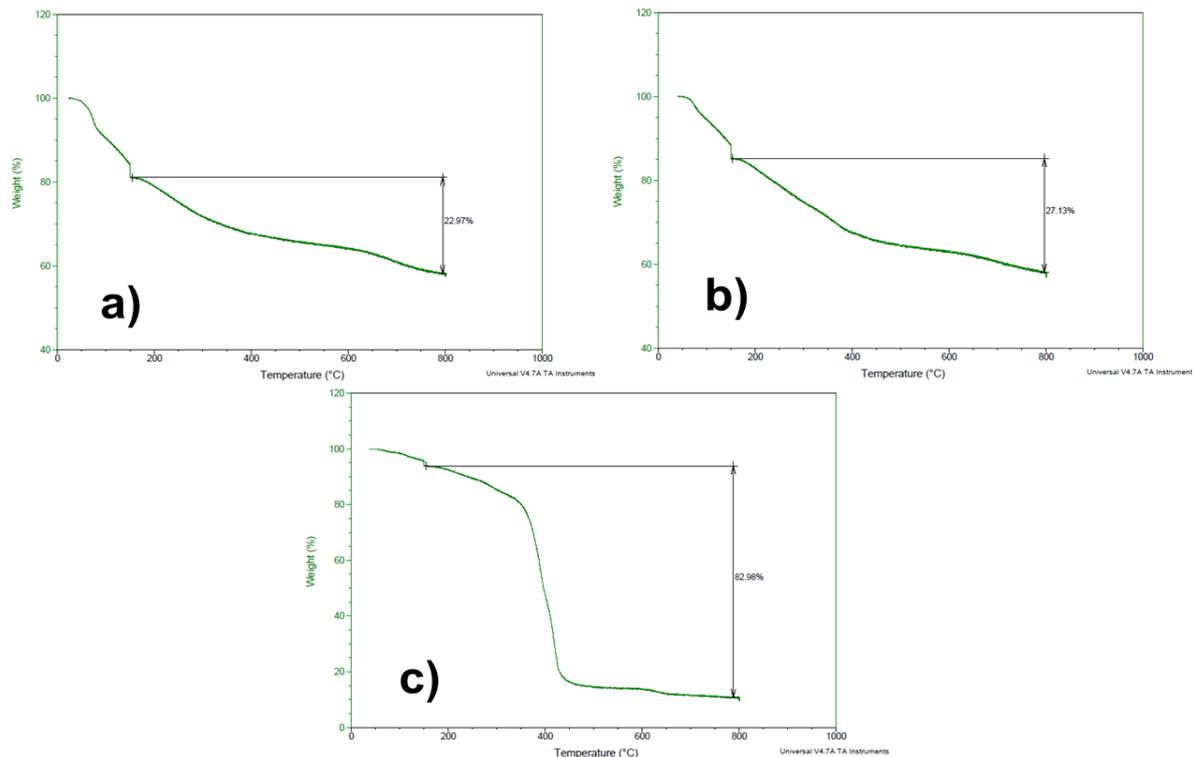


Abbildung 68 TGA Kurven von „MMA-grafting from“ Massenpolymerisation nach a) 2 h, b) 4 h und c) 8 h Reaktionszeit

Zusätzlich wurden Proben die nach 2 h, 4 h und 8 h Reaktionszeit entnommen wurden thermogravimetrisch untersucht (siehe Abbildung 68). Bei allen 3 Proben ist eine TG-Stufe in Bereich von 180 °C deutlich zu erkennen. Bei dieser Temperatur wurden alle leichtflüchtigen Komponenten wie Lösungsmitteln und das kristalline Wasser vollständig entfernt. Erst oberhalb von 180 °C kommt es zur Zersetzung der Polymerkette. Die Gewichtsabnahme beim Fortlaufen der Polymerisation korreliert mit den GPC Ergebnissen. Die GPC-Daten haben ergeben, dass nach 8 h Reaktionszeit ein M_n Wert von 373.700 (g/mol) erreicht wurde, dies korreliert mit 82,96 % Gewichtsabnahme an PMMA. Damit wurde nachgewiesen, dass auch Oberflächenfunktionalisierung der Ferrit Nanopartikel mit Polymeren mit hohen Molekularwerten möglich ist.

5.3.6 ATRP „grafting from“-MnFe₂O₄ Nanopartikeloberfläche aus Butylacrylat

In dem letzten Versuchen konnte erfolgreich eine ATRP Reaktionsvorschrift für die Herstellung von PMMA modifizierten Nanopartikeloberflächen entwickelt werden. Für die Verwendung in MAE werden jedoch Kompositmaterialien mit elastomeren Eigenschaften bevorzugt. Daher wurde ein Versuch gestartet, um die Reaktionsparameter aus der letzten Reaktion auf BA Polymerisation leicht modifiziert zu übertragen.

Bei folgender Massenpolymerisation kam BA als Monomer, Kupfer(I)-chlorid (CuCl) und Kupfer(II)-chlorid (CuCl₂) als Katalysatorsystem sowie PMDETA als Kupferligand zum

Einsatz. Die Experimente wurden im Verhältnis $[BA]_0 : [MnFe_2O_4]_0 : [CuCl]_0 : [CuCl_2]_0 : [PMDETA]_0 = 1000 : 1 : 5 : 0,5 : 8$; ohne Lösungsmittel, bei einem Gesamt-Reaktionsvolumen von 12 ml und einer Temperatur von 60 °C im Ultraschallbad durchgeführt. Die BiBEP Initiator Dichte auf den Nanopartikeln betrug 0,342 mmol/g ($d \sim 20$ nm) und wurde mittels Elementaranalyse für Brom ermittelt.

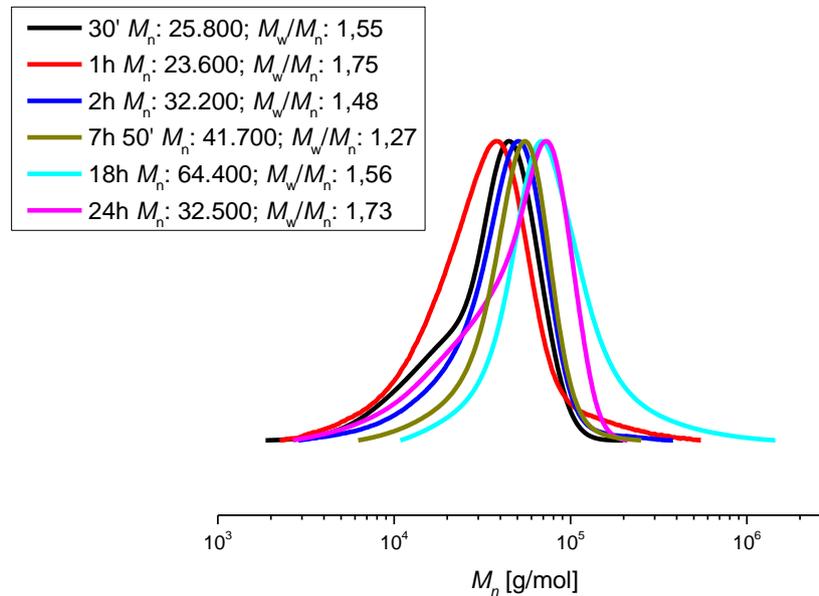


Abbildung 69 GPC-Molekulargewichtsverteilungen bei „BA grafting from“-Massenpolymerisation

Verglichen mit der „grafting from“-Polymerisation von MMA verläuft die Reaktion mit BA deutlich langsamer. Auch das Molekulargewicht der Polymerketten ist deutlich niedriger. Nach 23,5 h Reaktionsdauer erreichte die Reaktion ein Molekulargewicht von MMA M_n : 579.100 [g/mol]. BA erreichte nach 24 h nur ein Molekulargewicht von M_n : 32.500 [g/mol]. Auch die Polydispersität der BA-Ketten ist auf einem höheren Niveau von M_w/M_n :1,75 nach 1 h Reaktionszeit. Der höchste Wert für PMMA lag bei M_w/M_n :1,51 (siehe Abbildung 66) nach 23,5 h Reaktionsdauer. Es wurde auch klar, dass bei der Polymerisation von BA das Wachstum von in dem mit GPC bestimmten Verteilung (siehe Abbildung 66), geht ein nicht symmetrisch verlauf hervor, wie es bei der letzten Reaktion aus dem Kapitel 5.3.5 der Fall war. Jedoch ist die Zunahme des Molekulargewichtes klar zu erkennen. Es ist zu beachten, dass der Wert von Zahlenmitteln der Molmasse diese Entwicklung indirekt darstellt, aufgrund unregelmäßiger Entwicklung der Polydispersität M_w/M_n im Laufe der Reaktion. So fällt das Molekulargewicht M_n : 64.400 [g/mol] nach 18 h auf M_n : 32.500 [g/mol] nach 24 h. Diese Tendenz relativiert sich eben aufgrund des Anstieges der Polydispersität von M_w/M_n : 1,56 auf 1,73 nach 24 h. Ein weiterer Aspekt der beachtet werden sollte ist die Komplexität der Prozedur der Probennahme während der Reaktion im Ultraschallbad. Dabei kann unter Umständen ein Konzentrationsgradient entstehen, der im Ergebnis eine Inhomogenität der entnommenen Proben gegen Ende der Reaktion nach sich zieht.

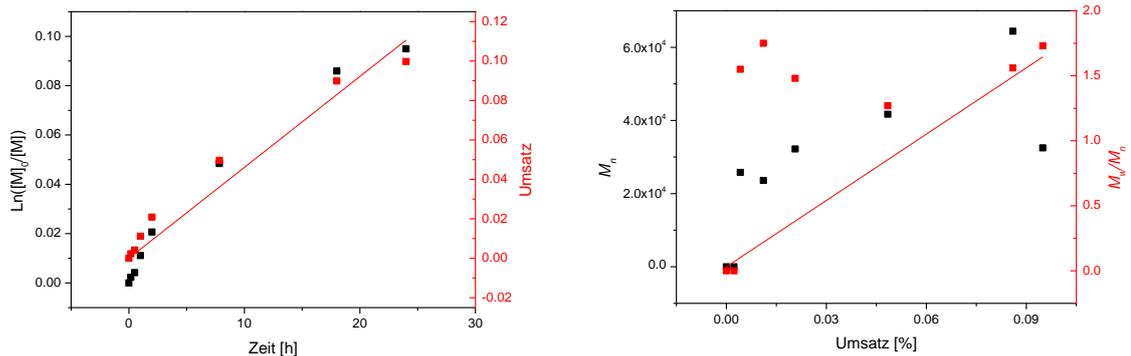


Abbildung 70 Diagramm von $\ln([M]_0/[M])$ aufgetragen gegen Zeit (links) und Entwicklung von Umsatz beim Fortlauf der Reaktion (rechts)

Dieser Einfluss der Probenentnahme wird deutlicher beim Betrachten der Diagramme aus der Abbildung 70. Das links ermittelte Ergebnis aus den GPC-Daten ist nicht konsistent. Daten aus dem linken Diagramm entstanden anhand von gravimetrischen Untersuchungen der Gegenprobe. Dabei wird deutlich, dass der kontrollierte und nahezu lineare Anstieg im Laufe der ATRP Reaktion tatsächlich erfolgte.

5.4 Charakterisierung von MAE

Nach der Oberflächenfunktionalisierung von den magnetischen Partikeln folgten Versuche zur Charakterisierung von dem MAE. Zuerst wurde das viskoelastische Verhalten von den magnetischen Mikropartikeln in medizinischer Weißölsuspension untersucht. Dann folgten Charakterisierungen der oberflächenmodifizierten Manganferriten in Kompositmaterialien basierend auf Silikonkautschuk. Dabei wurden die zwei Arten der Vernetzungsmethodik angewendet. Zum einen wurden elastomere Proben ausgerichtet und zum anderen wurden die Partikel während der Vulkanisation in der Elastomermatrix mittels Permanentmagneten ausgerichtet. Der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung und der Probenausrichtung wurde mittels Anton Paar Rheometers untersucht. Die Dispersion und die Distribution der magnetischen Partikel in der Elastomermatrix wurde mittels Röntgen 3D-Computertomographie charakterisiert.

5.4.1 Untersuchung von Manganferrit-Mikropartikeln in medizinischen Weißöl Suspension

Um die Veränderung der viskoelastischen Eigenschaften von den unfunktionalisierten magnetischen Mikropartikeln zu untersuchen, wurden Suspensionen in medizinischem Weißöl hergestellt. Dabei wurde das Verhältnis von den Partikeln zu medizinischem Weißöl variiert. Die höchste Konzentration von dem magnetischen Material, die immer

noch Fließfähigkeit aufgewiesen hat, lag bei einem Gewichtsverhältnis von 4:1 zu dem Weißöl.

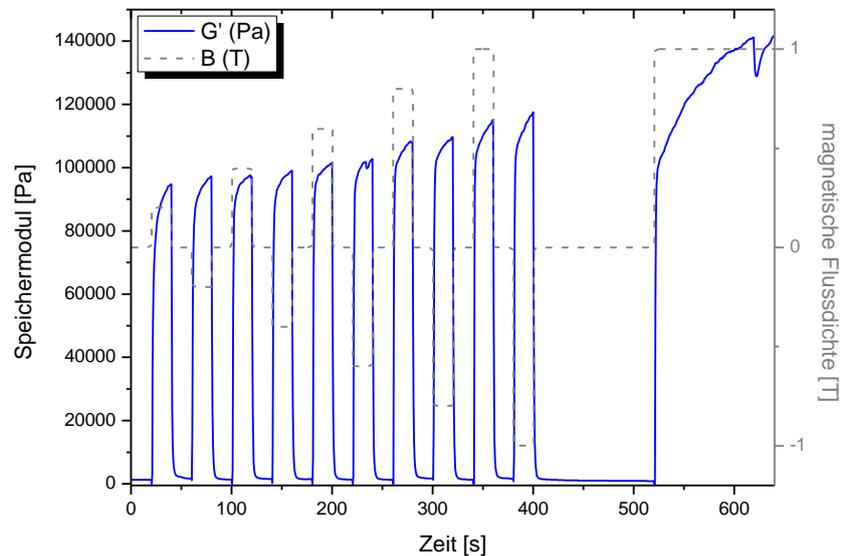


Abbildung 71 Änderung des Speichermoduls unter dem Einfluss eines modulierbaren Magnetfeldes während der Rheotermessung. System bestehend aus den Mikropartikel in medizinischen Weißöl (Gewichtsverhältnis 2:1 zu dem Weißöl)

Das Ergebnis der rheometrischen Untersuchung der Probe mit den Mikropartikeln im Verhältnis 2:1 zum medizinischen Weißöl ist in Abbildung 71 dargestellt. Dabei wurde die Änderung von dem Speichermodul G' in Abhängigkeit von dem Magnetfeld bestimmt. Die Intensität von dem magnetischen Feld wurde moduliert und in 0,2 T in regelmäßigen Zeitabständen geschaltet, bis auf dem maximalen Wert von 1 T. Es wurde deutlich, dass das System umgehend eine Änderung der physikalischen Eigenschaften unter Einfluss von dem äußeren magnetischen Feld zeigte. Umgekehrt kam es zum Abfall im Speichermodul auf fast den Nullwert, beim Ausschalten des Magnetfelds. Der Maximalwert des beobachteten Speichermoduls lag im Bereich von 140 kPa bei 1 T Magnetfeldstärke (2-min Feldeinwirkung).

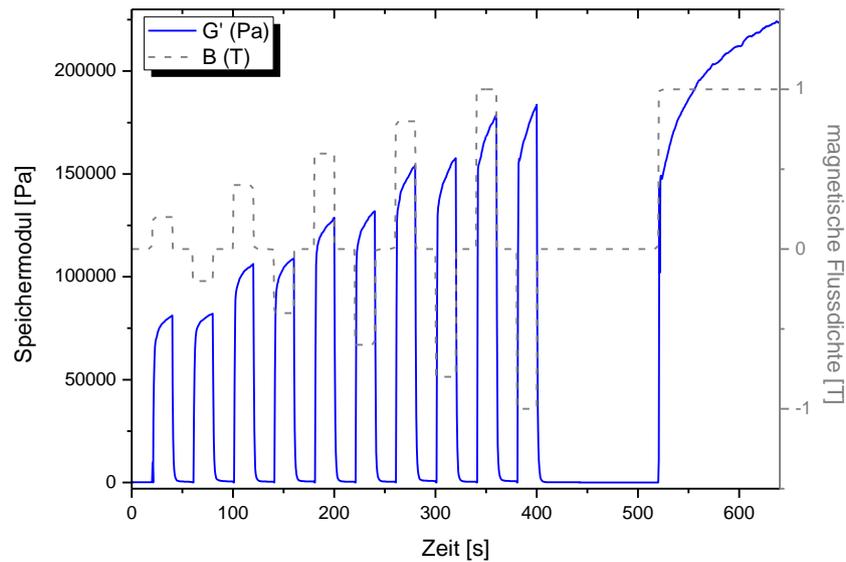


Abbildung 72 Änderung von Speichermodul unter Einfluss von modulierbaren Magnetfeld während der Rheometermessung von den Mikropartikeln in medizinischen Weißöl Suspension (Verhältnis 4:1 zu dem Weißöl)

Eine Steigerung der Mikropartikelzuladung in der Suspension (Verhältnis 4:1 zu dem Weißöl, siehe Abbildung 72) resultiert in höheren Speichermodulwerten, verglichen mit der letzten Probe (Gewichtsverhältnis 2:1 zu dem Weißöl). Bei einer zwei minütigen Einwirkung des magnetischen Feldes wurde ein Speichermodul in einer Größenordnung von 250 kPa erreicht. Die Magnetisierung der Suspension erfolgte umgehend. In der 20-sekündigen Sequenzen wurde die Magnetfeldstärke in 0,2 T Schritten erhöht. Dabei konnte ein nahezu linearer Anstieg des Speichermoduls festgestellt werden. Während dieser 20-sekündigen Sequenzen kam es zum stetigen Anstieg des Moduls. Das Ausschalten der magnetischen Kräfte resultierte in einem unverzüglichen Abfall der viskoelastischen Eigenschaften auf nahezu den Nullwert.

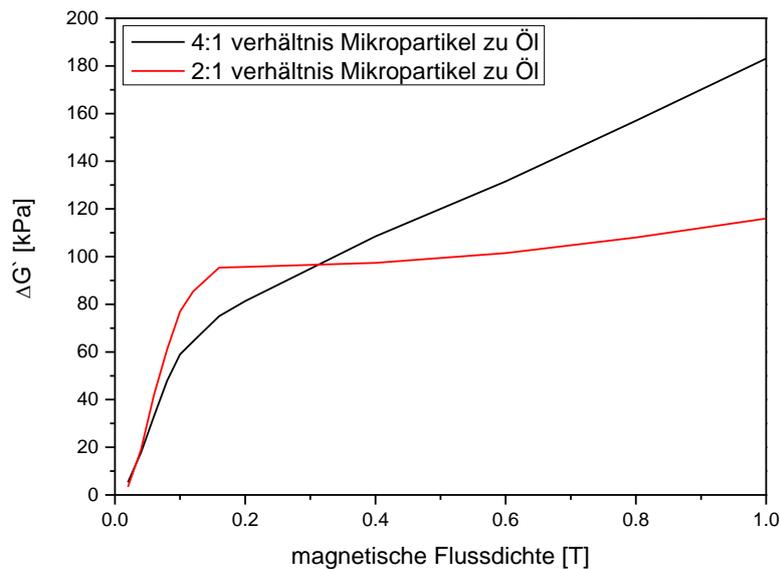


Abbildung 73 Gegenüberstellung der unfunktionalisierten Mikropartikel in Suspensionen in variierter Konzentration der Partikel, dargestellt als Diagramm von der Änderung des Speichermoduls ($\Delta G'$) in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke

Die Ergebnisse beider Messungen in den ersten 400 Sekunden sind in der Abbildung 73 dargestellt. Die Probe mit dem kleineren Partikelanteil (2:1) zeigt ein Plateau bei der geringsten Magnetfeldeinwirkung. Durch die Steigerung der magnetischen Kräfte resultiert nur ein moderater Anstieg am Speichermodul. Anders verläuft die Kurve bei der Probe mit höheren Partikelbelastungen (4:1). Nachdem die Probe dem Magnetfeld ausgesetzt wurde, kam es zum stetigen Anstieg des Speichermoduls. Erwartungsgemäß resultierte aus der Erhöhung des Partikelanteils ein höherer Schalteffekt.

5.4.2 Untersuchung von MAE basierend auf Manganferrit-Mikropartikeln in Silikonkautschuk

Nachdem, wie schon in den vorherigen Kapiteln berichtet, magnetische Partikel hergestellt und charakterisiert wurden, folgte deren erfolgreiche Oberflächenfunktionalisierung. Erste Versuche mit der Suspension in medizinischen Weißöl hatten in der Rheometrische Untersuchungen veranschaulicht, dass umgehend ein magnetischer Schalteffekt messbar ist. Diese Erkenntnisse stellten eine Grundlage für das eigentliche Ziel dieser Arbeit dar, nämlich der Herstellung von MAE. Als Elastomermatrix wurde Elastosil RT-604 von Wacker verwendet, ein kaltvernetzender Zweikomponenten Flüssig-Silikonkautschuk. Entscheidend bei der Wahl der Basismatrix für die Untersuchungen war der relativ geringe präparative Aufwand. Damit ließen sich die Partikel unkompliziert in niedrigviskosen Silikonkautschuk gut vermischen. Nach der Zugabe der Vernetzungskomponente konnten die Elastomer Proben mühelos in eine speziell präparierte Teflonform vulkanisiert werden. Diese Vorgehensweise ermöglichte neben der Herstellung von unausgerichteten Proben,

auch diejenigen, die, mithilfe eines Permanentmagneten während der Vernetzung eine anisotrope Anordnung der Partikel in der Elastomermatrix ermöglichte.

5.4.2.1 Computertomographische Untersuchung von MAE basierend auf mit Ölsäure funktionalisierten Manganferrit-Mikropartikeln

Um die Dispersion und Distribution der Partikel im MAE zu untersuchen, wurde eine unausgerichtete Probe mittels industrieller Computertomographie (CT) untersucht. Für diese Charakterisierung wurden mit Ölsäure modifizierte Mikropartikel verwendet, die eine bessere Dispersion in Silikonkautschuk ergeben.

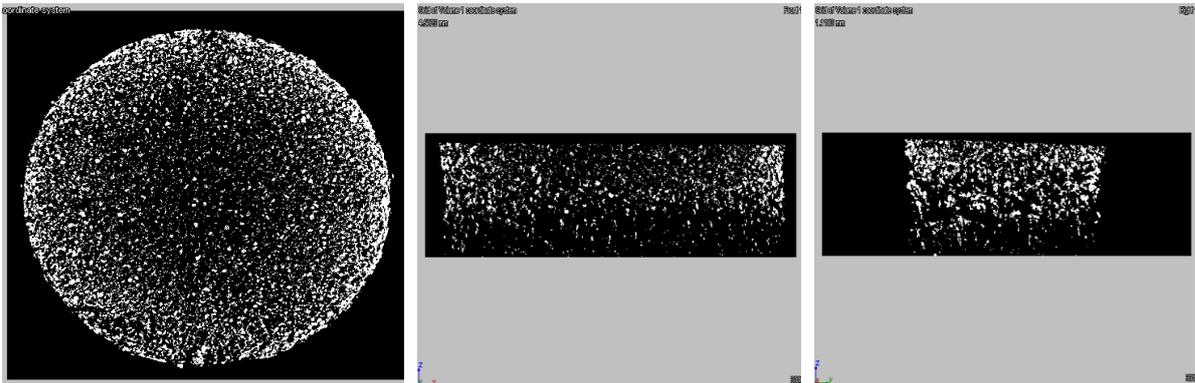


Abbildung 74 Aufsicht (links) und Seitenansichten (Mitte und rechts) von 50 phr mit Ölsäure funktionalisierten $MnFe_2O_4$ Mikropartikeln in Silikonkautschuk, einer nicht ausgerichteten Probe

In Abbildung 74 sind drei Seitenansichten auf eine nicht im Magnetfeld ausgerichtete Silikonkautschuk Probe mit 50 phr mit Ölsäure funktionalisierten $MnFe_2O_4$ Mikropartikeln dargestellt. Trotz der Oberflächenmodifizierung der Partikeloberfläche wurden Agglomerate in einer Größenordnung von mehreren 100 µm festgestellt. Dies wird noch deutlicher beim Betrachten der 3D-Ansicht dieser Probe, wie sie in Abbildung 75 dargestellt wurde.

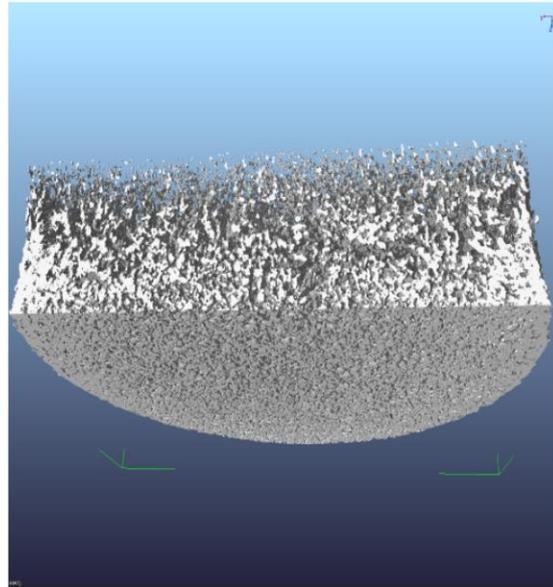


Abbildung 75 3D-Ansicht von 50 phr mit Ölsäure funktionalisierten $MnFe_2O_4$ Mikropartikeln, einer nicht ausgerichteten Probe

Neben der starken Agglomeration konnte auch eine ausgeprägte Sedimentationstendenz dieser Partikel festgestellt werden. Während der Vernetzung kam es aufgrund der Gravitationskräfte zu einer verstärkten Akkumulation der Partikel im unteren Bereich dieser Probe. Im oberen Bereich der Probe konnten nur gelegentlich kleinere Agglomerate festgestellt werden.

Im Vergleich hierzu, wurde eine in Magnetfeld ausgerichtete Probe mittels CT untersucht.

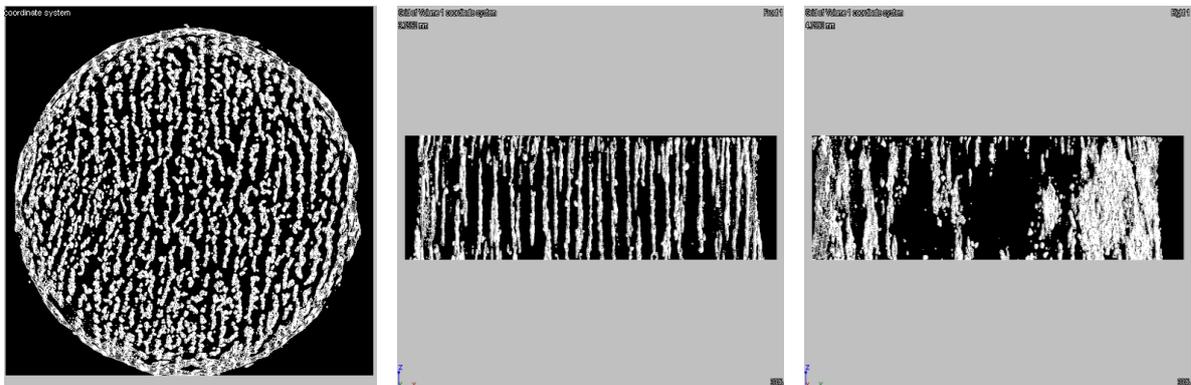


Abbildung 76 Aufsicht (links) und Seitenansichten (Mitte und rechts) von 50 phr mit Ölsäure funktionalisierten $MnFe_2O_4$ Mikropartikeln in Silikonkautschuk, einer ausgerichteten Probe

In der Abbildung 76 wurden drei Seiteneinsichten auf eine ausgerichtete Silikonkautschuk-Probe mit 50 phr mit Ölsäure funktionalisierten $MnFe_2O_4$ Mikropartikeln dargestellt. Beim Betrachten der Aufsicht (links) wird deutlich, wie gravierend die Anordnung der Partikel in der Probe, durch den Einfluss des Magnetfeldes, verändert wird. Eine definierte anisotropische, säulenartige Struktur sticht hervor, die nur durch den Einfluss von dem äußeren Magnetfeld erreicht werden konnte.

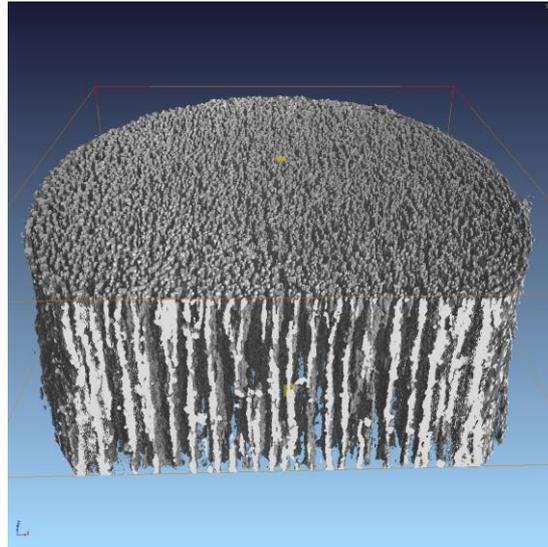


Abbildung 77 3D-Ansicht von 50 phr mit Ölsäure funktionalisierten $MnFe_2O_4$ Mikropartikeln, einer ausgerichteten Probe

Die anisotropische Anordnung der Partikel wird noch deutlicher beim Betrachten der 3D-Ansicht dieser Probe, die in Abbildung 77 dargestellt ist. Die gesamte Probe ist durchgehend gefüllt mit mehreren 100 μm breiten Säulenartigen Strukturen.

5.4.2.2 Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf unfunktionalisierten Manganferrit-Mikropartikeln in Silikonkautschuk

Um den Schalteffekt von den unfunktionalisierten Manganferrit-Mikropartikeln zu quantifizieren wurden vier Silikonkautschuk MAE Proben hergestellt. Dabei wurde die Menge der Partikelanteile in den Proben variiert. Auch der Einfluss von der Partikelausrichtung auf dem Schalteffekt wurde mittels Anton Paar Rheometers quantifiziert.

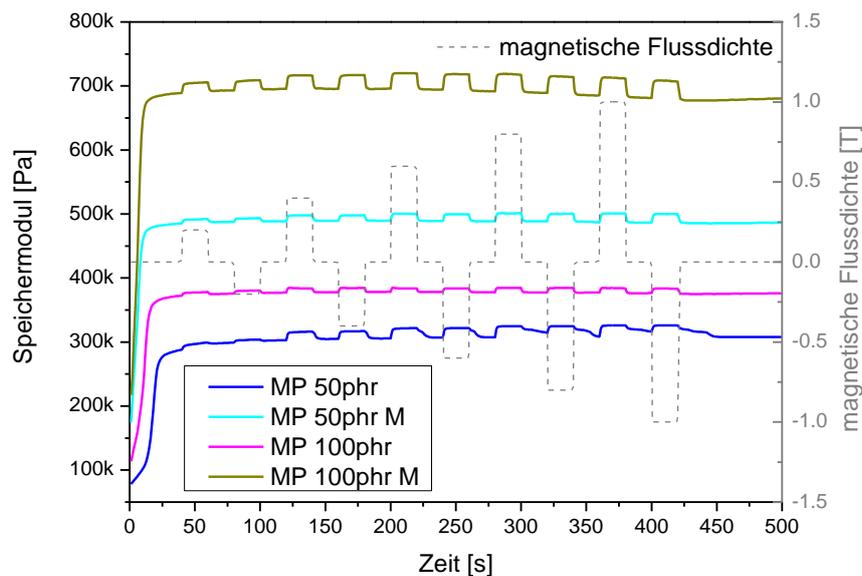


Abbildung 78 Änderung von Speichermodul unter Einfluss vom modulierbaren Magnetfeld der MAE, während der Rheometermessung von den mit unfunktionalisierten Mikropartikeln

In Abbildung 78 wurden die Ergebnisse der rheometrischen Untersuchungen dargestellt. Beim Betrachten der beiden Proben mit 50 phr Partikelanteil wird deutlich, dass die Ausrichtung der Partikel in dem Kompositmaterialien (MP 50phr M) zum deutlichen Anstieg des Grundspeichermoduls auf 486 kPa, verglichen mit 308 kPa bei der unausgerichteten Probe (MP 50phr) geführt hat. Ein höherer absoluter Schalteffekt ($\Delta G'/G'_0$) mit 6,05 % wurde bei der unausgerichteten Probe festgestellt (2,97 % bei MP 50phr M). Dieser Wert sollte aber mit Vorsicht betrachtet werden. Die unausgerichtete Probe MP 50 phr zeigte eine verzögerte Rückkehr auf das Grundspeichermodul. Dies wurde möglicherweise durch die Bewegung des Partikelgerüsts (Füllstoffes) innerhalb des Polymers verursacht. Die ausgerichtete Probe verhielt sich anders und veränderte die physikalischen Eigenschaften umgehend beim Ein- und Ausschalten des Magnetfeldes.

Eine Steigerung des Partikelanteiles in dem MAE auf 100 phr resultierte im Anstieg des Grundspeichermoduls bis auf 375 kPa bei der unausgerichteten Probe (MP 100phr), und sogar bis auf 677 kPa bei der ausgerichteten Probe (MP 100phr M). Damit resultiert die Steigerung des Füllstoffanteils in den Elastomeren in höherer Härte des Kompositmaterials. Dieses Verhalten wird bei dem rheometrischen Untersuchung durch das gestiegene Grundspeichermodul gekennzeichnet. Der absolute Schalteffekt ($\Delta G'/G'_0$) bei der ausgerichteten Probe liegt bei 4,42 % und ist fast doppelt so hoch wie bei der unausgerichteten (MP 100 phr) Probe die bei 2,24 % liegt.

5.4.2.3 Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit Ölsäure funktionalisierten Manganferrit-Mikropartikeln in Silikonkautschuk

Sechs MAE Komposite, basierend auf mit Ölsäure funktionalisierten Mikropartikeln, wurden untersucht. Dabei wurde die Menge an magnetischen Partikeln zwischen 50 phr und 200 phr variiert. Ähnlich wie im vorherigen Kapitel wurden ausgerichtete und unausgerichtete MAE miteinander verglichen.

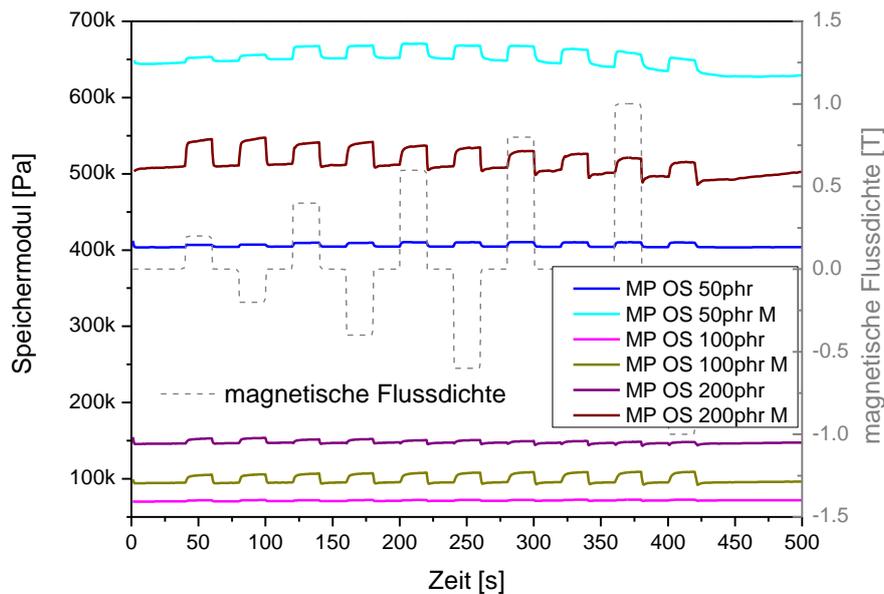


Abbildung 79 Änderung vom Speichermodul unter Einfluss von modulierbaren Magnetfeldern der MAE während der Rheometermessung von den mit Ölsäure funktionalisierten Mikropartikeln

Die Messwerte von den beiden 50 phr Proben, die in Abbildung 79 dargestellt sind, zeigen einen relativ hohes Grundspeichermodul G'_0 auf. Erwartungsgemäß und vergleichbar mit dem Ergebnis aus dem letzten Kapitel, resultiert die Ausrichtung der Partikel in der MP OS 50 phr M in gestiegenen Grundspeichermodul von 628 kPa, verglichen mit der unausgerichteten Probe MP OS 50 phr die G'_0 Wert von 404 kPa. Dementsprechend lag der absoluter Schalteffekt ($\Delta G'_0/G'_0$) bei der ausgerichteten Probe bei 3,33 %, und war somit doppelt so hoch wie bei der unausgerichteten Probe mit 1,56 %.

Anders als bei der Messreihe aus dem Kapitel 5.4.2.2, resultierte der Anstieg im Partikelanteil auf 100 phr in einem Abfall des Grundspeichermodul G'_0 auf 71 kPa bei der unausgerichteten und 92 kPa bei der in Magnetfeld ausgerichteten Probe. Anhand von dem Verlauf der Rheometerkurve von MP OS 100 phr war der Schalteffekt kaum erkennbar. Der ermittelte Messwert des absoluten Schalteffekts lag nur bei 1,85 %. Möglicherweise war die Dispersion der Partikel deutlich inhomogen und aufgrund von dieser ausgeprägten Phasentrennung konnte kaum ein effektiver Schalteffekt festgestellt werden. Anders

verhielt sich die ausgerichtete Probe MP OS 100 phr M, die den absoluten Schalteffekt von 18,59 % aufwies.

Eine Steigerung des Mikropartikelanteils auf 200 phr erwies sich als heikel. Nach der Vermengung mit dem Silikonkautschuk war die Dispersion kaum fließfähig. Die Vulkanisation erwies sich jedoch als erfolgreich, was bei der letzten 200 phr Versuchsreihe aus dem Kapitel 5.4.2.2 mit den unfunktionalisierten Partikeln nicht der Fall war. Bei der unausgerichteten Probe lag der Grundspeichermodul G'_0 bei 144 kPa und der absolute Schalteffekt bei 3,19 %. Die Rheometermessung von der MP OS 200 phr M Probe ergab ein Grundspeichermodul G'_0 von 486 kPa und den absolute Schalteffekt von 6,03 %.

5.4.2.4 Rheometrische Untersuchung von MAE, basierend auf mit Ricinolsäure funktionalisierten Manganferrit-Mikropartikeln in Silikonkautschuk

Ricinolsäure erschien als inkompatibel mit der Silikonkautschuk-Matrix zu sein. Nur die Vulkanisation von der ausgerichteten Probe mit 50 phr Partikelanteilen erwies sich als erfolgreich. Alle anderen Versuche schlugen fehl.

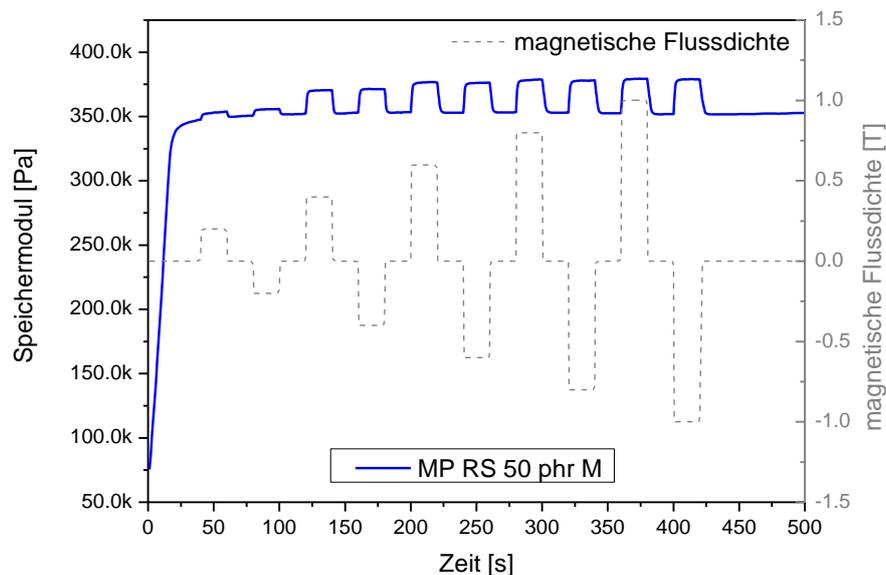


Abbildung 80 Änderung von Speichermodul unter Einfluss von modulierbaren Magnetfeld der MAE während der Rheometermessung von den mit Ricinolsäure funktionalisierten Mikropartikeln

Das festgestellte Grundspeichermodul G'_0 lag bei 351 kPa und der absolute Schalteffekt betrug 7,88 % (siehe Abbildung 80). Der Verlauf der Rheometerkurve verlief gleichmäßig mit Schaltbarkeit der physikalischen Eigenschaften.

5.4.2.5 Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit TES funktionalisierten Manganferrit-Mikropartikeln in Silikonkautschuk

Die Einarbeitung von den mit TES modifizierten Mikropartikeln in Silikonkautschuk verlief problemlos. Eine gute Fließfähigkeit nach der Vermengung war ein Hinweis auf gute Verträglichkeit der Partikel mit der Polymermatrix.

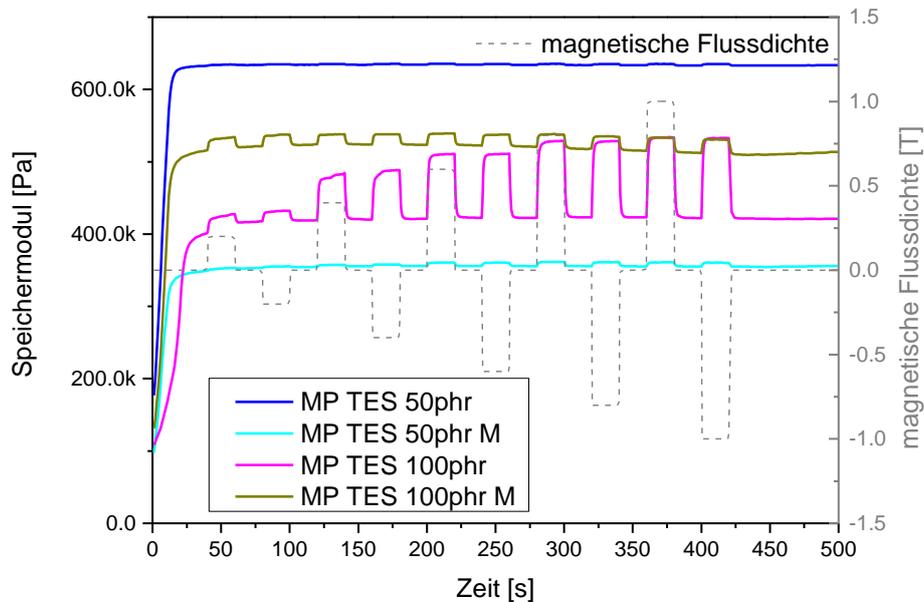


Abbildung 81 Änderung von Speichermodul unter Einfluss des modulierbaren Magnetfeldes der MAE während der Rheometermessung von den mit TES funktionalisierten Mikropartikeln

Anders als es in den letzten Kapiteln der Fall war, zeigte die unausgerichtete Probe mit 50 phr Mikropartikeln, den höchsten Grundspeichermodul G'_0 Wert in dieser Messreihe von 633 kPa. Überraschenderweise war der absolute Schalteffekt bei 0,33 %, und war damit kaum messbar, wie es in der Abbildung 81 dargestellt wurde. Möglicherweise hatte die hohe innere Spannung in der Probe das Schalten der physikalischen Eigenschaften gehindert. Grundspeichermodul von der ausgerichteten Probe lag auf dem niedrigeren Niveau 355 kPa. Verglichen mit der unausgerichteten Probe, war der absolute Schalteffekt auf 1,42 % gestiegen.

Der höchste messbare absolute Schalteffekt von 26,53 % wurde bei der unausgerichteten Probe mit 100 phr Partikelanteil gemessen. Das Grundspeichermodul befand sich auf dem relativ hohen Niveau von 422 kPa. Möglicherweise ist die TES Funktionalisierung kompatibel zu Silikonkautschuk. Theoretisch möglich ist, dass während der Vernetzung kovalente Bindungen zwischen Polymer und den mit TES funktionalisierten Partikeln ausgebildet werden konnten. Eine statistische Verteilung der Partikel in unausgerichteten Proben erwies sich als vorteilhafter gegenüber den ausgerichteten Proben. Die anisotrop ausgerichtete Probe MP TES 100 phr M hatte zwar ein höheres Grundspeichermodul von

510 kPa, der absolute Schalteffekt war jedoch deutlich kleiner und lag bei 4,03 %. Eine selektive Ausrichtung der Partikel in der Probe muss nicht zwangsläufig in einem höheren Schalteffekt resultieren.

5.4.2.6 Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit TEOS funktionalisierten Manganferrit-Mikropartikeln in Silikonkautschuk

Tetraethoxysilan (TEOS) ist Basis Präkursor für die Herstellung von Silica Nanopartikeln nach der Synthesemethode von Stöber et al. [202]. In dieser Arbeit wurde TEOS eingesetzt, um die Oberfläche der Partikel zu modifizieren. Basierend auf diesen Mikropartikeln wurden vier unterschiedliche MAE Proben rheometrisch charakterisiert.

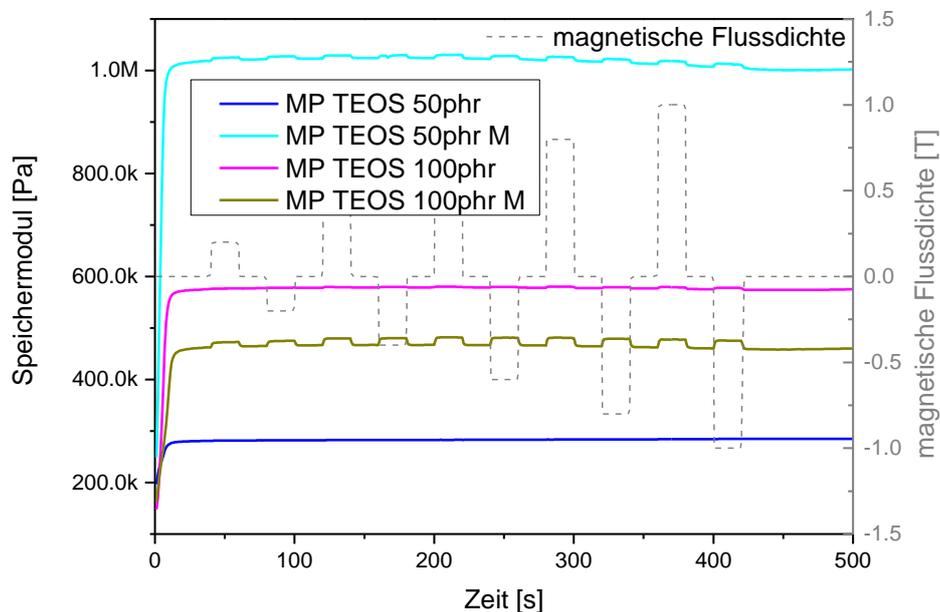


Abbildung 82 Änderung von Speichermodul unter Einfluss des modulierbaren Magnetfeldes der MAE während der Rheometermessung von den mit TEOS funktionalisierten Mikropartikeln

Der Schalteffekt dieser vier Kompositen war kaum messbar. Speziell die beiden unausgerichteten Proben haben kaum eine Veränderung physikalischer Eigenschaften unter dem Einfluss von dem modulierbaren Magnetfeld. Das Grundspeichermodul von MP TEOS 50 phr lag bei 285 kPa mit einem absoluten Schalteffekt von nur 0,12 %. Das Grundspeichermodul von MP TEOS 100 phr ist erwartungsgemäß, aufgrund des höheren Füllgrades, deutlich gestiegen, auf 574 kPa. Dieser Anstieg hat nicht wesentlich dazu beigetragen den absoluten Schalteffekt zu steigern, der nur bei 0,65 % lag.

Beide ausgerichteten Proben haben ebenfalls keine überragende Steigerung des Schalteffekts erzielen können. Bei MP TEOS 50 phr M lag das Grundspeichermodul bei 100 kPa mit dem absoluten Schalteffekt von 1,12 %. Die Verdopplung des Füllgrades

konnte eine moderate Steigerung erzielen. Bei MP TEOS 100 phr M lag das Grundspeichermodul bei 459 kPa und der absolute Schalteffekt betrug 3,65 %.

5.4.2.7 Zusammenfassung der rheometrischen Messergebnisse

In Tabelle 8 wurden Messergebnisse der rheometrischen Untersuchungen von dem MAE, basierend auf Manganferrit-Mikropartikeln dargestellt.

Tabelle 8 Zusammenfassung der rheometrischen Messergebnisse von MAE gefüllt mit Manganferrit-Mikropartikeln

Füllgrad	Oberflächen Modifikation	Ausrichtung	G'₀	G'₁	ΔG'	ΔG'/G'₀
[phr]			[kPa]	[kPa]	[kPa]	[%]
50	-	-	307,68	326,28	18,60	6,05
50	-	M	485,56	500,00	14,44	2,97
100	-	-	375,21	383,60	8,39	2,24
100	-	M	677,37	707,28	29,91	4,42
50	OS	-	403,66	409,97	6,31	1,56
50	OS	M	628,09	648,98	20,89	3,33
100	OS	-	71,46	72,78	1,32	1,85
100	OS	M	92,04	109,15	17,11	18,59
200	OS	-	143,82	148,41	4,59	3,19
200	OS	M	485,63	514,93	29,30	6,03
50	RS	M	351,34	379,02	27,68	7,88
50	TES	-	633,13	635,24	2,11	0,33
50	TES	M	355,09	360,14	5,05	1,42
100	TES	-	421,67	533,55	111,88	26,53
100	TES	M	509,56	530,11	20,55	4,03
50	TEOS	-	284,71	285,05	0,34	0,12
50	TEOS	M	100,07	101,19	1,12	1,12
100	TEOS	-	574,23	577,95	3,72	0,65
100	TEOS	M	458,87	475,62	16,75	3,65

Beim Betrachten der Messwerte wird deutlich, dass es keine klare Tendenz gibt bei einer Partikelsorte. Alle Füllgrade oder Vulkanisationsverfahren (in dem Magnetfeld oder ohne) lieferten einen durchgehend hohen Unterschied. Der absolute Schalteffekt lag meistens im einstelligen Prozentbereich. Nur zwei Proben MP OS 100 phr M mit 18,59 % und MP TES 100 phr mit 26,53 % haben diese Marke deutlich überschritten. Dieser Füllgrad von 100 phr Füllstoff entspricht 17,5% Volumenbruch und damit ist es aller Wahrscheinlichkeit nach die Perkolationsschwelle, die den Aufbau eines geschlossenen Füllstoffnetzwerkes erlaubt. Dabei entstehen durchgehende Partikelstränge, die ein sogenanntes Perkulationsnetzwerk errichten. Bei vielen Proben konnte der höchste Anspruch für die Homogenität der Proben nicht erreicht werden (siehe Abbildung 75). Die Oberflächenfunktionalisierung konnte nicht dazu beitragen die Sedimentationstendenz der

Partikel komplett aufzuhalten. In den meisten Fällen konnten hohe Grundspeichermodulwerte durch die anisotropische Ausrichtung der Partikel in den Proben erreicht werden. Aufgrund der inneren Spannungen in den Proben konnte dies nicht direkt zu einem hohen Schalteffekt beitragen. Positiv zu bewerten ist, dass die zwei MAE Systeme, MP OS 100 phr M und MP TES 100 phr, nachweislich gute Schalteffekte erreichten und sie damit geeignet für die Anwendungen im Bereich der MAE sind.

5.4.3 Untersuchung von MAE basierend auf Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk

Ähnlich wie in dem vorherigen Abschnitt beschrieben, wurden basierend auf Manganferrit-Nanopartikeln unterschiedliche MAE angefertigt. Computertomographische Untersuchungen dieser Proben konnten aufgrund von beschränkter Auflösungsvermögen dieser Messmethode keine relevanten Gesamtergebnisse liefern. Der kleinste darstellbare Voxel liegt im untersten Mikrometerbereich und ist damit ungeeignet für die Darstellung von dem kleinsten Nanopartikel in MAE. Alle Proben wurden mittels eines Anton Paar Rheometers charakterisiert. Aufgrund von weit höheren spezifischen Oberflächen der Nanopartikeln, ließ sich das magnetische Material in deutlich kleineren Füllmengen mit dem Silikonkautschuk vermengen.

5.4.3.1 Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf unfunktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk

Um den Schalteffekt von den unfunktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln zu quantifizieren, wurden vier Silikonkautschuk MAE Proben hergestellt. Dabei wurde die Menge des Partikelanteils in den Proben zwischen 25 und 50 phr variiert. Auch der Einfluss der Partikel Ausrichtung auf dem Schalteffekt wurde mittels Anton Paar Rheometers quantifiziert. Die unausgerichtete Probe NP 50 phr wurde von diesen Untersuchungen ausgeschlossen, aufgrund der stark ausgeprägten Sedimentation der Mikropartikel innerhalb des MAE.

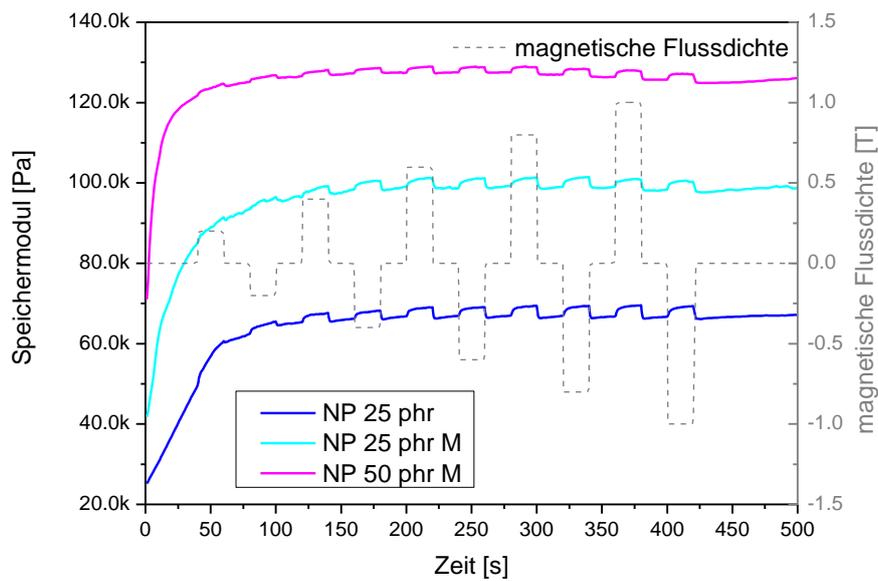


Abbildung 83 Änderung von Speichermodul unter Einfluss des modulierbaren Magnetfeldes der MAE während der Rheometermessung von den unfunctionalisierten Nanopartikeln

Weitere Ergebnisse der rheometrischen Untersuchungen wurden in der Abbildung 83 dargestellt. Es fällt sofort auf, dass die Grundspeichermodulwerte der Nanopartikel deutlich unterhalb des Grundspeichermoduls von den Mikropartikeln liegen, die in dem meisten Fällen das Niveau von 100 kPa überragten. Erwartungsgemäß führt die Ausrichtung der Proben, genauso wie Erhöhung des Füllgrades, zur Steigerung des Grundspeichermoduls $G'_0=66$ kPa. In dieser Messreihe wurde der höchste absolute Schalteffekt von 4,85 % (bei $G'_0=66$ kPa) bei der NP 25 phr Probe festgestellt. Die Ausrichtung der Partikel bei 25 phr Füllmenge halbiert fast den absoluten Schalteffekt auf 2,68 %, bei erhöhtem $G'_0=98$ kPa. Der höchste Grundspeichermodulwert von 125 kPa wurde bei der anisotropen Probe mit 50 phr Nanopartikel festgestellt, bei $\Delta G'/G'_0$ von nur 1,68 %.

5.4.3.2 Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit TEOS funktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk

Basierend auf mit TEOS oberflächenmodifizierten Nanopartikeln mit jeweils 25 phr Füllgrad wurden zwei Proben angefertigt. Das Niveau des Grundspeichermoduls lag in dem vergleichbaren Bereich von ungefähr 100 kPa, bzw. knapp darunter.

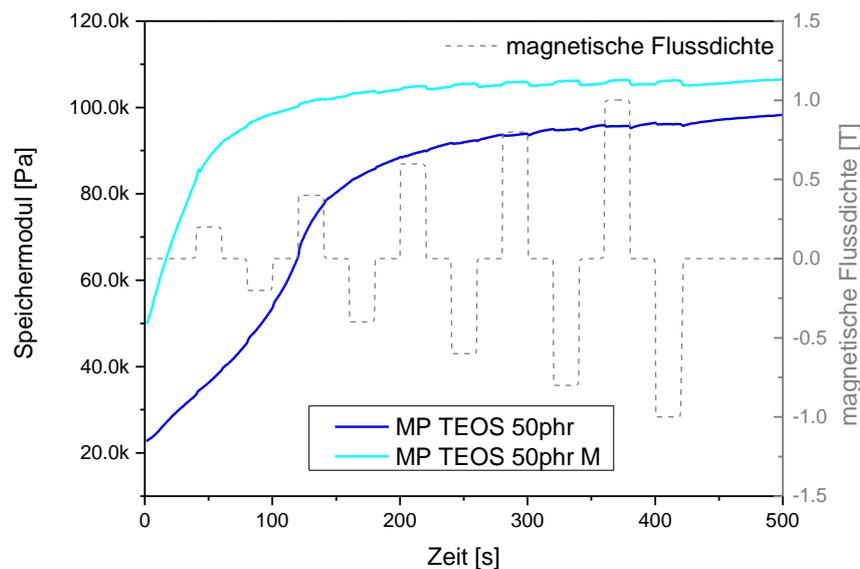


Abbildung 84 Änderung des Speichermoduls unter Einfluss des modulierbaren Magnetfeldes der MAE während der Rheometermessung von den mit TEOS funktionalisierten Nanopartikeln

Mit TEOS funktionalisierte Nanopartikel erwiesen sich als ungeeignet um einen vergleichbar zufriedenstellenden Schalteffekt zu erreichen. Wie in der Abbildung 84 dargestellt, konnte sich das Grundspeichermodul bei dem Untersuchten Proben erst ab der Magnetfeldstärke von ca. 0,6 T gleichmäßig einpendeln. Im Allgemeinen, war der Verlauf der Kurve unruhig, ohne einen erkennbaren, den sonst üblichen stufenartigen Verlauf. Bei der unausgerichteten Probe betrug der registrierte absolute Schalteffekt nur einen vernachlässigbaren Wert von 0,5 %. Untersuchung der anisotropen Probe NP TEOS 25 phr zeigte einen Wert des absoluten Schalteffektes von 1,05 %. Im Verlauf der Messkurve war deutlich der stufenartige Verlauf während der Magnetfeldmodulation zu erkennen. Das ändert aber wenig an der Tatsache, dass auch dieser Wert des Schalteffektes relativ klein ist.

5.4.3.3 Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit Ölsäure funktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk

Zwei MAE Komposite, basierend auf mit Ölsäure funktionalisierten Nanopartikeln, wurden untersucht. Dabei betrug die Menge an magnetischen Partikeln 25 phr. Ähnlich wie in dem vorherigen Kapitel, wurden ausgerichtete und unausgerichtete MAE miteinander verglichen.

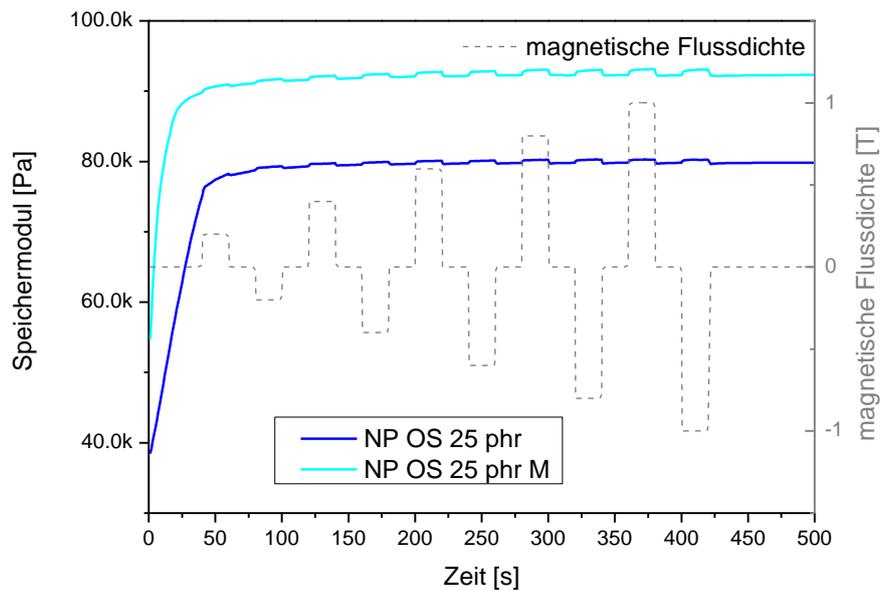


Abbildung 85 Änderung des Speichermoduls unter Einfluss des modulierbaren Magnetfeldes der MAE während der Rheometermessung von den mit OS funktionalisierten Nanopartikeln

Dabei zeigte sich, wie in Abbildung 85 dargestellt, dass bei beiden Proben das Grundspeichermodul auf einem vergleichbaren Niveau wie bei den bereits untersuchten Proben in diesen Abschnitt mit dem gleichen Füllgrad von 25 phr lag. Erwartungsgemäß lag das Grundspeichermodul (92 kPa), sowie der absolute Schalteffekt (0,95 %), oberhalb der Werte die bei der unausgerichteten Probe festgestellt wurden. Bei NP OS 25 phr lag das Grundspeichermodul bei 80 kPa und der absolute Schalteffekt bei 0,79 %. Die Rheometerkurve verlief ruhig auf vergleichbar konstanten Speichermodullevel, mit erkennbarem stufigen Verlauf während des Schaltvorgangs.

5.4.3.4 Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit Ricinolsäure funktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk

Zwei Proben, basierend auf mit Ricinolsäure oberflächenmodifizierten Nanopartikeln mit jeweils 25 phr Füllgrad wurden angefertigt. Das Niveau des Grundspeichermoduls lag in einem vergleichbaren Bereich knapp unterhalb von 100 kPa.

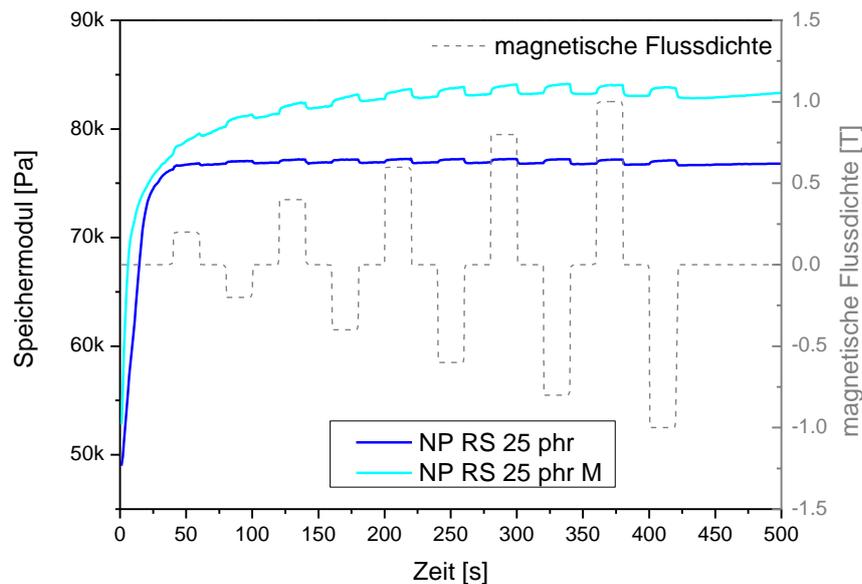


Abbildung 86 Änderung von Speichermodul unter Einfluss des modulierbaren Magnetfeldes der MAE während der Rheometermessung von den mit RS funktionalisierten Nanopartikeln

Ähnlich wie bei den bereits untersuchten Proben mit unausgerichteten Nanopartikeln, liegt der absolute Schalteffekt von NP RS 25 phr bei nur 0,63 % (bei $G'_0=77$ kPa). Wie in Abbildung 86 dargestellt, verursacht die anisotrope Ausrichtung der Nanopartikel innerhalb der NP RS 25 phr M Probe einen Anstieg der physikalischen Eigenschaften. Das Grundspeichermodul lag bei 92 kPa und der absolute Schalteffekt bei 0,95 %. Erst ab der Magnetfeldstärke von 0,6 T hat sich das Speichermodul auf ein relativ konstantes Grundniveau eingependelt.

5.4.3.5 Rheometrische Untersuchung von MAE, basierend auf mit HPDE funktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk

Die mit der HPDE-Gruppe funktionalisierten Nanopartikel dienten als Grundlage für die spätere Oberflächenmodifizierung mittels „ATRP *grafting from*“. Aufgrund der anspruchsvollen präparativen Anforderungen konnten während die ATRP Polymerisation nur sehr geringe Mengen an Nanopartikeln modifiziert werden. Dies hatte zur Folge, dass alle in Abschnitt 5.3 beschriebenen Oberflächen Modifizierungen in MAE zu untersuchen nur mit außerordentlich hohem Aufwand möglich wäre. Um jedoch den Einfluss der „ATRP *grafting from*“-Oberflächenmodifizierung zu untersuchen, wurde eine Nanopartikelsorte als Grundlage für die Untersuchung in MAE ausgewählt. Aufgrund der guten elastischen Eigenschaften von Butylacrylat und ihres effektiven Polymerisationsergebnisses wurden Nanopartikel ausgewählt, die nach der Vorschrift aus dem Kapitel 5.3.6 modifiziert wurden. Ihre Reaktionsdauer betrug 24 h, wobei die Polymerkettenlänge bei M_n : 32.500 [g/mol] mit der Polydispersität von 1,73 lag.

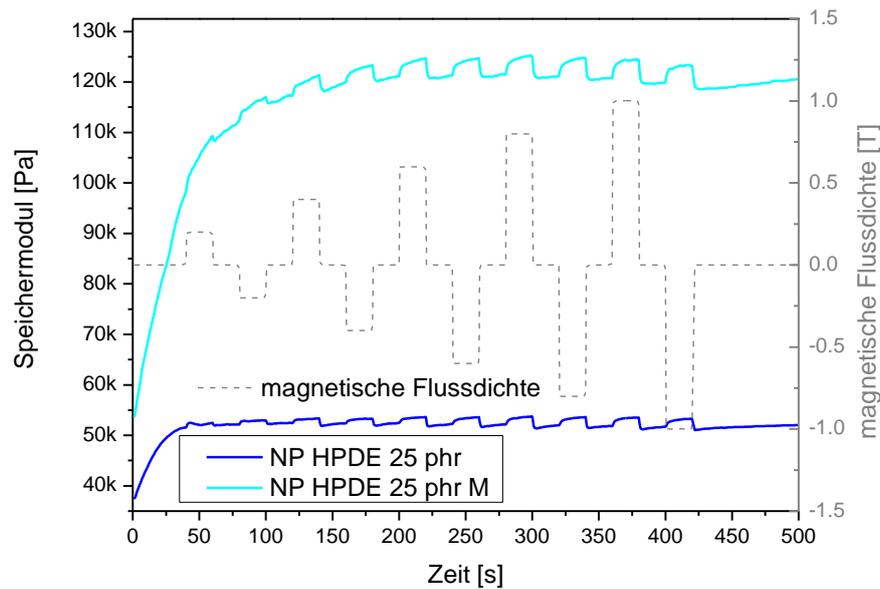


Abbildung 87 Änderung von Speichermodul unter Einfluss des modulierbaren Magnetfeldes der MAE während der Rheometermessung von den mit HPDE funktionalisierten Nanopartikeln

Die Oberflächenmodifizierung via „grafting from“ hat zu einem besseren absoluten Schalteffekt geführt, verglichen mit den Ergebnissen aus den letzten drei Kapiteln. Das Grundspeichermodul von HPDE 25 phr betrug 51,09 kPa und der absolute Schalteffekt betrug gute 4,25 %. Bei der ausgerichteten Probe stieg das Grundspeichermodul auf 118,57 kPa mit einem absolutem Schalteffekt von 4,07 %. Bei beiden Proben war der stufenartige Verlauf der Rheometerkurve gut erkennbar.

5.4.3.6 Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit PDMS MRC-12 funktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk

Vier MAE Komposite, basierend auf mit PDMS MRC-12 funktionalisierten Nanopartikeln, wurden untersucht. Dabei wurde die Menge an magnetischen Partikeln zwischen 25 phr und 50 phr variiert. Ähnlich wie in dem vorherigen Kapitel wurden ausgerichtete und unausgerichtete MAE miteinander verglichen.

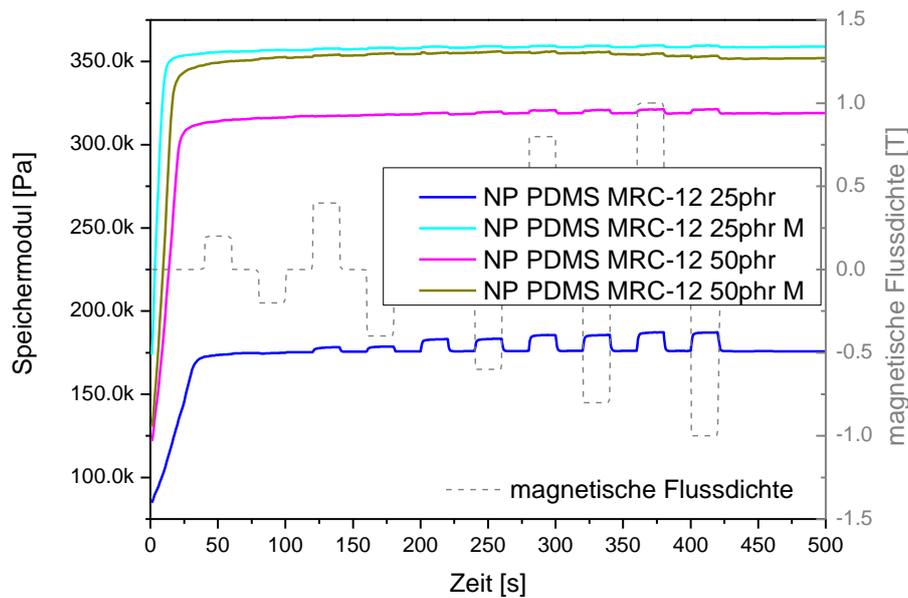


Abbildung 88 Änderung von Speichermodul unter Einfluss des modulierbaren Magnetfeldes der MAE während der Rheometermessung von den mit PDMS MRC-12 funktionalisierten Nanopartikeln

Anders als bisher bei allen bereits mit Nanopartikeln untersuchten MAE Proben der Fall war, überschritt der Wert des Grundspeichermoduls bei der PDMS MRC-12 Messungen die Marke von 100 kPa. Den besten Schalteffekt zeigte die unausgerichtete Probe PDMS MRC-12 25 phr mit dem Wert von 6,55 %. Die drei restlichen Proben, die in Abbildung 88 dargestellt wurden, blieben unterhalb von einem Prozentsatz.

5.4.3.7 Rheometrische Untersuchung von MAE basierend auf mit PDMS MRC-22 funktionalisierten Manganferrit-Nanopartikeln in Silikonkautschuk

Zwei MAE Komposite, basierend auf mit PDMS MRC-22 funktionalisierten Nanopartikeln, wurden untersucht. Dabei betrug die Menge an den magnetischen Nanopartikeln 25 phr. Ähnlich wie in dem vorherigen Kapitel wurden ausgerichtete und unausgerichtete MAE miteinander verglichen.

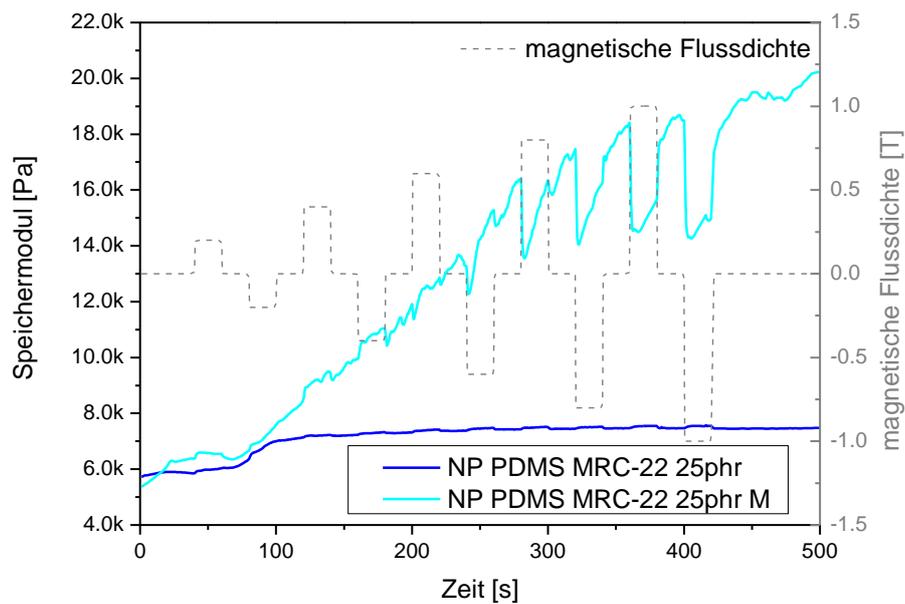


Abbildung 89 Änderung von Speichermodul unter Einfluss des modulierbaren Magnetfeldes der MAE während der Rheometermessung von den mit PDMS MRC-22 funktionalisierten Nanopartikeln

Anders als bei mit PDMS MRC-12 funktionalisierten Nanopartikeln der Fall war, fielen die Grundspeichermodulwerte deutlich ab. Wie in der Abbildung 89 dargestellt, lag das Grundspeichermodul bei der ausgerichteten Probe bei nur 7,45 kPa mit einem absoluten Schalteffekt von 1,34 %. Die unausgerichtete Probe NP PDMS MRC-22 25 phr hatte einen inkohärenten Verlauf der Rheometerkurve. Während der Messung stieg das Speichermodul stetig an. Gegen Ende der Messung hatte sich jedoch ein deutlicher stufenartiger Verlauf der Kurve ergeben. Das Grundspeichermodul das bei dem letzten Umschaltvorgang festgestellt wurde, lag bei 14,21 kPa, mit einem beachtlichen absoluten Schalteffekt von 30,12 %. In der abschließenden Messsequenz ist aber das Speichermodul weiterhin gestiegen, daher sollte der hohe absolute Schalteffekt mit Vorsicht beachtet werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass in dem abschließenden Schaltvorgang eine bestimmte Restmagnetisierung innerhalb der Messeinheit, die zu einem weiteren Anstieg des Speichermoduls führte, blieb. Es bestand keine Möglichkeit dies zu verifizieren. Der Aufbau des Rheometers ermöglichte keine *in situ* Bestimmung des tatsächlichen Magnetfeldes innerhalb der Probe.

5.4.3.8 Zusammenfassung der rheometrischen Messergebnisse

In der Tabelle 9 wurden die Messergebnisse der rheometrischen Untersuchungen von dem MAE basierend auf Manganferrit-Nanopartikeln dargestellt.

Tabelle 9 Zusammenfassung der rheometrischen Messergebnisse von MAE gefüllt mit Manganferrit-Nanopartikeln

Füllgrad	Oberflächen Modifikation	Ausricht ung	G'_0	G'_1	$\Delta G'$	$\Delta G'/G'_0$
[phr]			[kPa]	[kPa]	[kPa]	[%]
25	-	-	66,12	69,33	3,21	4,85
25	-	M	97,64	100,26	2,62	2,68
50	-	M	124,89	126,99	2,10	1,68
25	TEOS	-	95,72	96,20	0,48	0,50
25	TEOS	M	105,13	106,23	1,10	1,05
25	OS	-	79,63	80,26	0,63	0,79
25	OS	M	92,18	93,06	0,88	0,95
25	RS	-	76,63	77,11	0,48	0,63
25	RS	M	82,84	83,78	0,94	1,13
25	HPDE	-	51,09	53,26	2,17	4,25
25	HPDE	M	118,57	123,40	4,83	4,07
25	PDMS MCR-12	-	175,66	187,17	11,51	6,55
25	PDMS MCR-12	M	358,66	359,50	0,84	0,23
50	PDMS MCR-12	-	318,78	321,41	2,63	0,83
50	PDMS MCR-12	M	351,78	353,55	1,77	0,50
25	PDMS MCR-22	-	7,45	7,55	0,10	1,34
25	PDMS MCR-22	M	14,21	18,49	4,28	30,12

Ähnlich wie schon bei den Mikropartikeln, wird beim genauen betrachten der Messwerte deutlich, dass es keine klare Tendenz gibt bei der einen Nanopartikelsorte. Alle Füllgrade oder Vulkanisationsverfahren (in dem Magnetfeld oder ohne) lieferten durchgehend hohen Unterschiede. Der kleinere von 25 phr (entspricht 5% Volumenbruch) bzw. 50 phr (entspricht 9% Volumenbruch) Füllgrad der Proben, verglichen mit den Mikropartikeln, hatte zur Folge, dass der absolute Schalteffekt kaum den zweistelligen Bereich überschritt. Höchstwahrscheinlich liegt es daran, dass die Perkolationsschwelle nicht überschritten werden konnte. Beim Mikropartikeln lag diese Schwelle bei einem Füllgrad von 100 phr Füllstoff (entspricht 17,5% Volumenbruch). Erst ab diesen Füllstoffanteil war ein Aufbau eines geschlossenen Füllstoff Netzwerkes mit durchgehende Partikelstränge möglich. Dies resultierte, in mit Mikropartikeln MAE, dann mit den Höchstwerten in dem absoluten Schalteffekt. Eine Ausnahme stellte Probe NP PDMS MRC-22 25phr M dar, die einen absoluten Schalteffekt von 30,12 % aufgewiesen hat. Eine mögliche Erklärung wäre, dass diese oberflächenfunktionalisierten Nanopartikel ein geschlossenes Füllstoff Netzwerk errichteten und damit die Perkolationsschwelle überschritten. Bei vielen Proben konnte der höchste Anspruch für die Homogenität der Proben nicht erreicht werden. Oberflächenfunktionalisierung konnte nicht dazu beitragen die Sedimentationstendenz der Partikel komplett aufzuhalten. Zum Beispiel können Nanopartikel mit TEOS nicht in Silikonkautschuk inkorporiert werden. In den meisten Fällen konnte durch die

anisotropische Ausrichtung der Partikel in den Proben ein hoher Grundspeichermodulwert erreicht werden. Aufgrund der inneren Spannungen in den Proben konnte dies nicht direkt zu einem hohen Schalteffekt beitragen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Magnetisch-Aktiven Elastomere (MAE) Werkstoffe auf Basis von magnetischen MnFe_2O_4 Mikro- und Nanopartikeln angefertigt.

Die experimentellen Arbeiten begannen mit der Herstellung von magnetischen Partikeln. Nach entsprechender Literaturrecherche und dem Vergleich magnetischer Basismaterialien, wurden Manganferrite verwendet. Mehrere Faktoren waren dabei Entscheidend für die Verwendung der MnFe_2O_4 Partikel. Zum einen ist die Stabilität der Kristallstruktur dieser Partikel langzeitbeständiger, verglichen mit Magnetit Partikeln, die eine ausgeprägte Tendenz zur autonomen Umwandlung in deutlich begrenzten Rahmen magnetisch-aktiven Struktur von Maghemit aufweisen [203]. Andere Spinellarten wie CoFe_2O_4 wurden aufgrund von der hohen Toxizität vermieden [204]. Die konventionelle Koprezipitationssynthese war der erste Syntheseschritt zur Herstellung von Manganferrit-Mikropartikeln in dem darauffolgenden Glühvorgang bei 1150 °C. Die hohe Kristalinität dieser Mikropartikel, die mittels XRPD-Untersuchungen und Mößbauerspektroskopie detailliert aufgeklärt wurde, war ausschlaggebend für die Verwendung in MAE. Diese geordnete Kristallstruktur resultierte in stark ausgeprägten magnetischen Eigenschaften dieser Partikel. Anhand von SQUID-Untersuchungen wurde festgestellt, dass diese Partikel, aufgrund von fehlender Hystereseaufspaltung der Magnetisierungskurve, weichmagnetische Eigenschaften aufweisen. Diese Charakteristik hatte in Zusammenspiel mit hervorstehender Magnetisierung dieses Materials von bis zu 40 emu/g bestätigt, dass diese Partikel prädestiniert als MAE geeignet sind. Elektronenmikroskopische Untersuchungen hatten den kristallinen Habitus der Partikel bestätigt, mit der Partikelgröße im unteren Mikrometerbereich. Betrachtung der Dispergierbarkeit der Partikel in medizinischen Weißöl hatte die erfolgreiche Oberflächenmodifizierung der Partikel bestätigt.

Durch die Veröffentlichung von Pereira *et al.* [26], optimierten wir die Koprezipitationssynthese der Manganferrite, durch den Austausch von Natronlauge durch Alkanolamine, was das Fundament für die Herstellung von Superparamagnetischen Nanopartikeln darstellt. Damit wurde die Erweiterung der Ordnung in Kristallmorphologie erreicht, die mittels XRPD-Messungen bestätigt wurde. Die mittels weiterer SQUID-Untersuchungen ermittelten Zusammenkopplungen des hysteresefreien Verlaufes der Magnetisierungskurve mit der nanoskopischen Natur der synthetisierten Nanopartikel bestätigten den superparamagnetischen Zustand dieser Partikel. Damit verbundene Schaltbarkeit der magnetischen Eigenschaften und der gesteigerte Wert der Magnetisierung von bis zu fast 50 emu/g, verglichen mit den Mikropartikeln, passte ideal in das Anforderungsprofil für die Herstellung von MAE. Transmissionselektronische

Untersuchungen bestätigten die Existenz von monodisperser und nanokristalliner Beschaffenheit der Partikel.

Mit einer direkten Oberflächenfunktionalisierung der Nanopartikel nach dem Syntheseschritt, wurde das Zeitfenster für die potenzielle Agglomerationstendenz der Nanopartikel und damit das Ausmaß der Agglomeration so klein wie möglich gehalten. Weitere Informationen über Oberflächenfunktionalisierung und den Bedeckungsgrad der Nanopartikel wurden mittels Thermogravimetrie und Adsorptionsmessungen ermittelt. Bei oberflächenmodifizierten Nanopartikeln konnte anhand der Adsorptionsmessungen eine kleinere spezifische Oberfläche festgestellt werden und diente als Nachweis für die dauerhafte Kopplung der Funktionellengruppen an anorganische Manganferrite. Dies ermöglichte damit eine erfolgreiche Herstellung von Kern-Schale Hybridmaterialien mit magnetischem Kern in Nanometergrößenordnung.

Es wurden verschiedene Arten der funktionellen Gruppen verwendet. Neben der diversifizierten Polarität dieser Gruppen wurde auch die Ketten- und Bindungslänge variiert. Bei den organisch basierten Gruppen liegt die C-C Bindungslänge zw. 120-154 pm, die von PDMS Materie mit Si-O liegt bei 117 pm [205]. Die HDPE Funktionalisierung diente als Ankergruppe für das spätere „*grafting from*“ mittels ATRP Reaktion. Dabei betrug der Wert der spezifischen Oberfläche $99 \text{ m}^2/\text{g}$ und damit lag dieser Wert leicht unterhalb des Niveaus von der unfunktionalisierten Referenzprobe mit dem Wert von $114 \text{ m}^2/\text{g}$. Es ist sehr stark davon auszugehen, dass aufgrund von der Natur der SAM Kopplungstechnik bei der HDPE Funktionalisierung es zur Bedeckung der Oberfläche als Monoschicht kam [95, 104]. Diese Annahme korreliert gut mit dem Ergebnis der Adsorptionsmessung. Bei den mit TEOS modifizierten Nanopartikeln kam es zu vergleichbar milden Veränderung der spezifischen Oberfläche, mit einem Wert von $89 \text{ m}^2/\text{g}$. Dieses Ergebnis korreliert gut mit dem TGA-Daten die 3,99 % Gewichtsverlust registrierten (bis $500 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Adsorptionsmessungen bei den TES, RS und OS modifizierten Nanopartikeln hatte zu stark ausgeprägte Abfälle der spezifischen Oberfläche bis auf Werte zwischen 13 und $30 \text{ m}^2/\text{g}$ geführt. Zusammen mit dem Gewichtsabfall im zweistelligen Prozentsatz bei der TGA, war es naheliegend von einer überschüssigen Kondensation der Funktionellengruppen auszugehen. Ähnliche Werte ergaben die Untersuchung der PDMS MRC-12 und PDMS MRC-22, die entsprechende Gewichtsabnahmen von jeweils 14,93% und 10,05 % ergaben.

Die fortführenden Arbeiten befassten sich mit dem Ziel mittels „*grafting from*“-Verfahren die Nanopartikeloberfläche langzeitstabil mit einer polymerbasierten Schale zu überziehen. Zuerst wurden Lösungsmittel-basierte Polymerisationen von BA und MA aus freien Initiatoren durchgeführt, um damit die Reaktionscharakteristik zu bestimmen. Mittels Gelpermeationschromatographie konnte nachgewiesen werden, dass es bei fortlaufender

Polymerisation von BA und MA zu symmetrischen Wachstum der Molekulargewichtsverteilung kommt. Dabei konnte die Polydispersität konstant auf relativ niedrigem Niveau gehalten werden. Die Daten aus der Kernspinresonanzspektroskopie und der Gravimetrie trugen zum besseren Verständnis der Reaktionskinetik bei. Bei beiden Testpolymerisationen konnte nahezu ein lineares Wachstum der Molekulargewichtsverteilung und des Umsatzes festgestellt werden. Diese Linearität ist ein typisches Merkmal für kontrollierte radikalische Polymerisationen wie ATRP.

Nachdem die Modellreaktionen ausreichend quantifiziert wurden, folgten die eigentlich antizipierten „*grafting from*“-Versuche aus der Nanopartikeloberfläche. Mittels einfachen Dispersionsversuche in Acetonitril konnte erfolgreich Oberflächenfunktionalisierung mit PMA nachgewiesen werden. Dabei wurde bei den modifizierten Nanopartikeln eine langzeitstabile Suspension aufrechterhalten. Die Gegenprobe mit nicht funktionalisiertem Material führte zur sofortigen Sedimentation der Partikel in Acetonitril. Dieses Ergebnis wurde durch die transmissionsmikroskopischen Untersuchungen komplementiert. Dabei konnte Monodispersität des Nanomaterials und die Existenz des polymeren Kern-Schale Systems basierend an Manganferrit festgestellt werden. Besonders gut verliefen die „*grafting from*“-Versuche von PMMA. Innerhalb von 23,5 h konnten langkettige Polymerstrukturen synthetisiert werden mit M_n : 579.100 g/mol und Polydispersität von nur 1,51. Aufgenommene relationskinetische Daten, hatten eine gute Kontrolle dieser Polymerisation nachgewiesen. Die thermoplastischen Eigenschaften von PMMA hatten nicht in das Anwendungsprofil als MAE gepasst. Daher wurden weitere Optimierungen an der Reaktion der Elastomere der ATRP Reaktion von dem Elastomeren PBA vorgenommen. Die abschließende Reaktion aus dem Abschnitt 5.3.6 hatte zur langzeitstabilen Oberflächenmodifizierung geführt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde eine Polymerarchitektur mit M_n : 32.500 g/mol und der Polydispersität von 1,73. Unter anderem wurden nach dieser Vorschrift oberflächenfunktionalisierte Nanopartikel hergestellt, die zur darauffolgender Herstellung und Quantifizierung der MAE dienen.

In weiteren Modellversuchen wurde zunächst die Fähigkeit der Manganferrite in Suspension mit medizinischem Weißöl untersucht, um eine Änderung der physikalischen Eigenschaften unter Einfluss von modulierbaren Magnetfeld zu erzeugen. Dabei konnte bei den als Referenz verwendeten unfunktionalisierten Mikropartikeln ein Anstieg des Speichermoduls von nahezu Nullwert bis auf 200.000 kPa (bei 4:1 Verhältnis von Partikeln zum medizinischen Weißöl) und darüber hinaus beobachtet werden.

Im darauffolgenden Abschnitt standen erste Vergleiche der diversifizierten MAE Systeme an. Es wurde eine Gegendarstellung der MAE mit anisotroper Anordnung der Mikropartikel (50 phr Füllgrad), die aufgrund der Vernetzung im Magnetfeld erzeugt wurde, mit dem statistischen Partikeln, erzeugt. Eine Anordnung die mittels

konventioneller Vulkanisation der MAE gestaltet wurde konnte unter Verwendung der computertomographischen Untersuchungen visuell bestimmt werden. Diese mit Ölsäure modifizierten Mikropartikel hatten, unter dem Einfluss des äußeren magnetischen Feldes, eine ausgerichtete, säulenartige Anordnung entlang der Magnetfeldlinien, innerhalb des MAE Komposits aufgebaut. Daraufhin folgte die viskoelastische Charakterisierung der magnetischen Komposite und des schaltbaren Effekts mittels Untersuchungen am Anton Paar Rheometer, ausgestattet mit einer magnetischen Zelle die eine aktive Steuerung der Magnetisierungsstärke während der Messung ermöglichte. Die Gegenüberstellung der bereits genannten Proben ergab, dass bei der ausgerichteten Probe der effektive und maximale Schalteffekt mit 6,05 %, deutlich stärker ausgeprägt war als bei den unausgerichteten MAE Werkstoffe, die einen maximalen Schalteffekt von 2,97 % aufbauen konnte. Gleichzeitig konnte bei einem identischen Füllgrad von 50 phr festgestellt werden, dass die Ausrichtung der Probe zu deutlich höheren Grundspeichermodulwerten führte. Dieser Wert ist von 307,68 kPa bei der unausgerichteten Probe, auf 485,56 kPa bei den anisotrop angeordneten Partikeln innerhalb der Probe signifikant gestiegen. Diese Erkenntnisse hatten jedoch keine generelle Gültigkeit. So wurde der höchste Schalteffekt von 26,53 %, bei unausgerichteten MAE Werkstoffen, mit 100 phr an mit TES modifizierten Mikropartikeln gefüllt.

Ergebnisse der MAE Versuchsreihe mit den Nanopartikeln konnten nur mit deutlich kleinen Füllgraden von 25 phr, bzw. maximal mit 50 phr Partikelanteil hergestellt werden. Infolgedessen, sind auch die Grundspeichermodulwerte deutlich kleiner als es bei den Mikropartikeln der Fall war. Auch der festgestellte Schalteffekt war in den meisten Fällen im einstelligen Prozentbereich. Eine Ausnahme stellte die ausgerichtete Probe mit 25 phr PDMS MRC-22 funktionalisierten Nanopartikeln dar, die einen Schalteffekt von bis zu 30,12 % aufgewiesen hat. Dieser Wert sollte jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, aufgrund des unregelmäßigen Verlaufes der Rheometerkurve gegen Ende der Messung. Es kann festgehalten werden, dass mit Mikropartikeln gefüllte MAE Werkstoffe zu einem besseren Schalteffekt führten. Das Zusammenspiel von guter Partikeldispersion und faire Verträglichkeit zwischen Partikeln und Polymermatrix bei den Nanopartikeln bedarf jedoch weiterer Optimierung.

Bei dem konventionellen Elastomerwerkstoffen ist die Steifigkeit, Dehnbarkeit und Elastizität, mit gleichzeitig auftretender Härte kaum veränderbar. Die grundlegenden und besonderen Eigenschaften der MAE Werkstoffe, durch die umgehende Schaltbarkeit der physikalischen Eigenschaften, wie z. B. von den veränderbaren Speichermodulen, konnten durch die Modulierung des Magnetfeldes erfolgreich bewiesen werden. Dabei war es möglich eine besondere Vorzugsausrichtung der Partikel, die Anisotropie, zu erreichen. So wurden säulenartige Strukturen, die durch die Vernetzung auch dauerhaft räumlich fixiert wurden, erzeugt. Wie in dem Artikel von Kim *et al.* [206] berichtet, werden in Zukunft

auch schaltbare Systeme genutzt, die reversibel durch den hysterese-freien superparamagnetischen Zustand ein breites Spektrum an möglichen Anwendungsbereichen entwickeln. Dies beinhaltet auch das Kernziel dieser Arbeit, die erfolgreiche Entwicklung von schaltbaren Systemen, die für Sensorik von Schwingungs- und Verformungsprozessen, sowie von adaptiven Systemen zur Schwingungsreduktion auf der Grundlage von hier maßgeschneidert hergestellten MAE verwendet werden kann.

Im Zuge dieser Arbeit konnten Manganferrit Makro- und Nanopartikel erfolgreich hergestellt, auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht und magnetische Eigenschaften quantifiziert werden. Daraufhin wurden sie mit unterschiedlichen Arten von Oberflächenfunktionalisierung dauerhaft modifiziert. Die Oberflächenfunktionalisierung mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation via ATRP ermöglichte den Aufbau einer engen Polymerstruktur auf der Nanopartikeloberfläche, welche mittels Gel-Permeations-Chromatographie quantifiziert werden konnte. Im letzten Teil dieser Arbeit wurden MAE auf Basis diverser Mikro- und Nanopartikel hergestellt, welche darüber hinaus unterschiedliche Oberflächenfunktionalisierungen aufwiesen. So hergestellte MAE konnten die mechanisch-dynamischen Eigenschaften mittels des äußeren Magnetfeldes aktiv steuern. Zusätzlich wurde der Einfluss der anisotropisch ausgerichteten Partikel, innerhalb der elastomeren Matrix, auf den Schalteffekt, mittels viskoelastischer Untersuchungen, erfolgreich nachgewiesen werden.

7 Literaturverzeichnis

1. Gent, A.N., *I - Rubber Elasticity: Basic Concepts and Behavior* A2 - Mark, James E, in *Science and Technology of Rubber (Third Edition)*, B. Erman and F.R. Eirich, Editors. 2005, Academic Press: Burlington. p. 1-27.
2. Diverse, *Market Study: Synthetic Rubber*. 2016: Ceresana.
3. Bellusova, D., et al., *Kautschuk Gummi Kunststoff*, 2008. **61**: p. 118.
4. P. Wagner, T.S., M. Moewes, J. McIntyre, D. Menzel, T. Alsuth, R. H. Schuster, *Synthesis and characteristics of magnetic core-shell nanoparticles for anisotropic composites*. Chem. Listy, 2011(105): p. 401.
5. Steinke, T., et al., Chem. Listy, 2011. **105**: p. 305.
6. McIntyre, J., *Characterisation and Optimisation of Magnetorheological Elastomers*, 2015.
7. Steinke, T., *Funktionalisierte, superparamagnetische Magnetit-Nanopartikel zum Einsatz in polymeren Kompositmaterialien*, 2012, Universität Hannover.
8. Bustamante, R., *Transversely isotropic nonlinear magneto-active elastomers*. Acta Mechanica, 2010. **210**(3): p. 183-214.
9. BELLAN, C. and G. BOSSIS, *FIELD DEPENDENCE OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF MR ELASTOMERS*. International Journal of Modern Physics B, 2002. **16**(17n18): p. 2447-2453.
10. Mark, R.J., J.D. Carlson, and C.M. Beth, *A model of the behaviour of magnetorheological materials*. Smart Materials and Structures, 1996. **5**(5): p. 607.
11. Farshad, M. and A. Benine, *Magnetoactive elastomer composites*. Polymer Testing, 2004. **23**(3): p. 347-353.
12. Thomas Alshuth, M.R., Robert H. Schuster, Bernd Halbedel, Florian Zschunke, *Magnetorheologische Elastomere. Einfluss der Partikelausrichtung auf die Schaltbarkeit*. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe. Internationale Fachzeitschrift für polymere Werkstoffe, 2007. **Jg. 60 (2007)**(Heft 9): p. S. 448–455.
13. Bagwe, R.P., L.R. Hilliard, and W. Tan, *Surface Modification of Silica Nanoparticles to Reduce Aggregation and Nonspecific Binding*. Langmuir, 2006. **22**(9): p. 4357-4362.
14. Rong, M.Z., M.Q. Zhang, and W.H. Ruan, *Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review*. Materials Science and Technology, 2006. **22**(7): p. 787-796.
15. Al-Sogair, F.M., et al., *Probing the Metal-Ion-Binding Strength of the Hydroxyl Group*. Chemical Reviews, 2011. **111**(8): p. 4964-5003.
16. Zhang, Y., N. Kohler, and M. Zhang, *Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake*. Biomaterials, 2002. **23**(7): p. 1553-1561.
17. Lu, A.-H., E.L. Salabas, and F. Schüth, *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(8): p. 1222-1244.
18. Kango, S., et al., *Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites—A review*. Progress in Polymer Science, 2013. **38**(8): p. 1232-1261.
19. Dong, H., et al., *Recyclable Antibacterial Magnetic Nanoparticles Grafted with Quaternized Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) Brushes*. Biomacromolecules, 2011. **12**(4): p. 1305-1311.
20. Pyun, J., et al., *Synthesis and Characterization of Organic/Inorganic Hybrid Nanoparticles: Kinetics of Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization and Morphology of Hybrid Nanoparticle Ultrathin Films*. Volume 36, Number 14, July 15, 2003, pp 5094–5104. Macromolecules, 2003. **36**(18): p. 6952-6952.
21. Pyun, J., et al., *Synthesis of Well-Defined Block Copolymers Tethered to Polysilsesquioxane Nanoparticles and Their Nanoscale Morphology on Surfaces*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(38): p. 9445-9446.

22. Chen, Q., et al., *Synthesis of superparamagnetic MgFe₂O₄ nanoparticles by coprecipitation*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999. **194**(1–3): p. 1-7.
23. Chinnasamy, C.N., et al., *Growth dominant co-precipitation process to achieve high coercivity at room temperature in CoFe₂O₄ nanoparticles*. Magnetism, IEEE Transactions on, 2002. **38**(5): p. 2640-2642.
24. Kim, Y.I., D. Kim, and C.S. Lee, *Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method*. Physica B: Condensed Matter, 2003. **337**(1–4): p. 42-51.
25. Liu, C. and Z.J. Zhang, *Size-Dependent Superparamagnetic Properties of Mn Spinel Ferrite Nanoparticles Synthesized from Reverse Micelles*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(6): p. 2092-2096.
26. Pereira, C., et al., *Superparamagnetic MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles: Tuning the Particle Size and Magnetic Properties through a Novel One-Step Coprecipitation Route*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(8): p. 1496-1504.
27. Qu, Y., et al., *The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe₂O₄ nanoparticles*. Materials Letters, 2006. **60**(29–30): p. 3548-3552.
28. Bean, C.P. and J.D. Livingston, *Superparamagnetism*. Journal of Applied Physics, 1959. **30**(4): p. S120-S129.
29. Jiang, F., et al., *A Novel Architecture toward Third-Generation Thermoplastic Elastomers by a Grafting Strategy*. Macromolecules, 2013. **46**(12): p. 4772-4780.
30. Li, Y., et al., *Bimodal Surface Ligand Engineering: The Key to Tunable Nanocomposites*. Langmuir, 2012. **29**(4): p. 1211-1220.
31. Vestal, C.R. and Z.J. Zhang, *Atom Transfer Radical Polymerization Synthesis and Magnetic Characterization of MnFe₂O₄/Polystyrene Core/Shell Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(48): p. 14312-14313.
32. Mikhaylova, M., et al., *Superparamagnetism of Magnetite Nanoparticles: Dependence on Surface Modification*. Langmuir, 2004. **20**(6): p. 2472-2477.
33. Frenkel, J. and J. Dorfman, *Spontaneous and induced magnetisation in ferromagnetic bodies [1]*. Nature, 1930. **126**(3173): p. 274-275.
34. Hiemenz, G.J., Y.-T. Choi, and N.M. Wereley, *Semi-Active Control of Vertical Stroking Helicopter Crew Seat for Enhanced Crashworthiness*. Journal of Aircraft, 2007. **44**(3): p. 1031-1034.
35. Elliott, R., *The story of magnetism*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2007. **384**(1): p. 44-52.
36. Coey, J.M.D., *Magnetism in future*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001. **226–230**, Part 2(0): p. 2107-2112.
37. Authors, M., *Superconductivity and Magnetism: Materials Properties and Developments* Extended abstracts of the 24th Risø International Symposium on Materials Science ed. 2003, RISØ NATIONAL LABORATORY ROSKILDE, DENMARK
38. Gerthsen, C. and D. Meschede, *Gerthsen Physik*. 2003: Springer.
39. Atkins, P.W., et al., *Physikalische Chemie*. 2006: Wiley.
40. Stefanita, C.G., *Magnetism: Basics and Applications*. 2012: Springer Berlin Heidelberg.
41. Bartelmann, M., et al., *Theoretische Physik*. 2014: Springer Berlin Heidelberg.
42. Lueken, H., *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie und Anwendung*. 1999: Vieweg+Teubner Verlag.
43. Riedel, E. and C. Janiak, *Anorganische Chemie*. 2015: De Gruyter.
44. AC04573196], A., *Lexikon der Naturwissenschaftler*. 2005: Directmedia Publ.
45. Jackson, R., *John Tyndall and the Early History of Diamagnetism*. Annals of Science, 2015. **72**(4): p. 435-489.
46. Curie, P., *Propriétés magnétiques des corps à diverses températures*. 1895, Paris: Gauthier-Villars et fils. 117 p.
47. Weiss, P., *Le Magnétisme, par Pierre Weiss, ... Gabriel Foëx*. 1951: A. Colin.
48. Heisenberg, W., *Zur Theorie des Ferromagnetismus*. Zeitschrift für Physik. **49**(9): p. 619-636.

49. Dirac, P.A.M., *On the Theory of Quantum Mechanics*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1926. **112**(762): p. 661-677.
50. Heisenberg, W., *Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik*. Zeitschrift für Physik. **38**(6): p. 411-426.
51. Hartmann, U., *A theoretical analysis of Bitter-pattern evolution*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1987. **68**(3): p. 298-304.
52. Shtrikman, S. and D. Treves, *Internal Structure of Bloch Walls*. Journal of Applied Physics, 1960. **31**(5): p. S147-S148.
53. Zabel, H. and M. Farle, *Magnetic Nanostructures: Spin Dynamics and Spin Transport*. 2012: Springer Berlin Heidelberg.
54. Knobel, M., et al., *Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008. **8**(6): p. 2836-2857.
55. West, A.R., *Grundlagen der Festkörperchemie*. 1992: VCH.
56. Kleinert, P. and A. Funke, *Über den Stand der Strukturaufklärung von Mangan-Ferrit*. Zeitschrift für Chemie, 1966. **6**(7): p. 255-260.
57. Autoren, V., *Gmelin Handbook of Chemistry*. Mn Main Vol. A3a. 1995: Springer Verlag.
58. Feynman, R., *There's Plenty of Room at the Bottom*, 1959: Pasadena, USA.
59. Wagner, P.K., *Organisation von Nanoteilchen an metallischen Oberflächen, Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Caro an der Leibniz Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie*. 2010.
60. Raza, S., et al., *Blueshift of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles: substrate effects*. Optics Express, 2013. **21**(22): p. 27344-27355.
61. Rice, C.V. and G.A. Giffin, *Quantum Dots in a Polymer Composite: A Convenient Particle-in-a-Box Laboratory Experiment*. Journal of Chemical Education, 2008. **85**(6): p. 842.
62. Wani, I.A., et al., *Silver nanoparticles: Ultrasonic wave assisted synthesis, optical characterization and surface area studies*. Materials Letters, 2011. **65**(3): p. 520-522.
63. Hussain, S., et al., *Oxidative stress and proinflammatory effects of carbon black and titanium dioxide nanoparticles: Role of particle surface area and internalized amount*. Toxicology, 2009. **260**(1-3): p. 142-149.
64. Haugan, T., et al., *Addition of nanoparticle dispersions to enhance flux pinning of the YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductor*. Nature, 2004. **430**(7002): p. 867-870.
65. Horikoshi, S. and N. Serpone, *Introduction to Nanoparticles*, in *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*. 2013, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-24.
66. Zhu, A., et al., *Synthesis of core-shell PMMA-SiO₂ nanoparticles with suspension-dispersion-polymerization in an aqueous system and its effect on mechanical properties of PVC composites*. Polymer Testing, 2008. **27**(5): p. 540-547.
67. Wu, Y.Y., W.C. Tsui, and T.C. Liu, *Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives*. Wear, 2007. **262**(7-8): p. 819-825.
68. Xu, J., et al., *Biphasic Pd-Au Alloy Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(30): p. 10398-10406.
69. Hosokawa, M., *Nanoparticle Technology Handbook*. 2007: Elsevier.
70. Sanvicens, N. and M.P. Marco, *Multifunctional nanoparticles – properties and prospects for their use in human medicine*. Trends in Biotechnology, 2008. **26**(8): p. 425-433.
71. Carlson, P.H., *Empire Builder in the Texas Panhandle: William Henry Bush*. 2008: Texas A&M University Press.
72. Suwanboon, S., P. Amornpitoksuk, and P. Bangrak, *Synthesis, characterization and optical properties of Zn_{1-x}Ti_xO nanoparticles prepared via a high-energy ball milling technique*. Ceramics International, 2011. **37**(1): p. 333-340.
73. Tsuzuki, T. and P.G. McCormick, *Mechanochemical synthesis of nanoparticles*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(16): p. 5143-5146.

74. Salari, M., et al., *Synthesis of TiO₂ nanoparticles via a novel mechanochemical method*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **469**(1–2): p. 386-390.
75. Alexe, M., C. Harnagea, and D. Hesse, *Non-Conventional Micro- and Nanopatterning Techniques for Electroceramics*. Journal of Electroceramics, 2004. **12**(1): p. 69-88.
76. Chapman, H.N., et al., *First lithographic results from the extreme ultraviolet Engineering Test Stand*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2001. **19**(6): p. 2389-2395.
77. Kabashin, A.V. and M. Meunier, *Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(12): p. 7941-7943.
78. Mafuné, F., et al., *Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(22): p. 5114-5120.
79. Tani, T., L. Mädler, and S.E. Pratsinis, *Homogeneous ZnO Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis*. Journal of Nanoparticle Research, 2002. **4**(4): p. 337-343.
80. Grass, R.N., E.K. Athanassiou, and W.J. Stark, *Magnetische Trennung von organischen Verbindungen durch kovalent funktionalisierte Cobaltnanopartikel*. Angewandte Chemie, 2007. **119**(26): p. 4996-4999.
81. Grass, R.N. and W.J. Stark, *Gas phase synthesis of fcc-cobalt nanoparticles*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(19): p. 1825-1830.
82. Herrmann, I.K., et al., *Synthesis and Covalent Surface Functionalization of Nonoxidic Iron Core–Shell Nanomagnets*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(14): p. 3275-3281.
83. Bilecka, I. and M. Niederberger, *New developments in the nonaqueous and/or non-hydrolytic sol–gel synthesis of inorganic nanoparticles*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(26): p. 7717-7725.
84. Niederberger, M., *Nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles*. Accounts of Chemical Research, 2007. **40**(9): p. 793-800.
85. Smarsly, B., et al., *Highly Crystalline Cubic Mesoporous TiO₂ with 10-nm Pore Diameter Made with a New Block Copolymer Template*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(15): p. 2948-2952.
86. Kolthoff, I.M., *Theory of Coprecipitation. The Formation and Properties of Crystalline Precipitates*. The Journal of Physical Chemistry, 1931. **36**(3): p. 860-881.
87. Ostwald, W., *Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1900. **34**: p. 495–503.
88. LaMer, V.K. and R.H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. Journal of the American Chemical Society, 1950. **72**(11): p. 4847-4854.
89. Janz, A., et al., *Fundamental Calculations on the Surface Area Determination of Supported Gold Nanoparticles by Alkanethiol Adsorption*. Langmuir, 2010. **26**(9): p. 6783-6789.
90. Müller, R.H., et al., *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, praktische Messdurchführung, Dateninterpretation ; Colloidal drug carriers (cdc) Ist expert meeting Berlin 15. - 17. 6 1995 ; mit 24 Tabellen*. 1996: Wiss. Verlag-Ges.
91. Sauter, C., et al., *Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and de-agglomeration of nanoparticles*. Ultrasonics Sonochemistry, 2008. **15**(4): p. 517-523.
92. Nurmi, J.T., et al., *Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(5): p. 1221-1230.
93. Ramírez, L.P. and K. Landfester, *Magnetic Polystyrene Nanoparticles with a High Magnetite Content Obtained by Miniemulsion Processes*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2003. **204**(1): p. 22-31.
94. Schwartz, D.K., *Langmuir-Blodgett film structure*. Surface Science Reports, 1997. **27**(7): p. 245-334.

95. Love, J.C., et al., *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*. Chemical Reviews, 2005. **105**(4): p. 1103-1170.
96. Gao, H. and K. Matyjaszewski, *Synthesis of Molecular Brushes by "Grafting onto" Method: Combination of ATRP and Click Reactions*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(20): p. 6633-6639.
97. Matyjaszewski, K., et al., *Polymers at Interfaces: Using Atom Transfer Radical Polymerization in the Controlled Growth of Homopolymers and Block Copolymers from Silicon Surfaces in the Absence of Untethered Sacrificial Initiator*. Macromolecules, 1999. **32**(26): p. 8716-8724.
98. Matyjaszewski, K., et al., *Grafting from Surfaces for "Everyone": ARGET ATRP in the Presence of Air*. Langmuir, 2007. **23**(8): p. 4528-4531.
99. Tsujii, Y., et al., *Structure and Properties of High-Density Polymer Brushes Prepared by Surface-Initiated Living Radical Polymerization*, in *Surface-Initiated Polymerization I*, R. Jordan, Editor. 2006, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-45.
100. Tsubokawa, N., et al., *Graft Polymerization of Acrylamide from Ultrafine Silica Particles by Use of a Redox System Consisting of Ceric Ion and Reducing Groups on the Surface*. Polym J, 1989. **21**(6): p. 475-481.
101. Boven, G., et al., *Grafting kinetics of poly(methyl methacrylate) on microparticulate silica*. Polymer, 1990. **31**(12): p. 2377-2383.
102. Spange, S., G. Heublein, and F. Simon, *Cationic Interracial Polymerization of p-Methoxystyrene by Means of Triphenylmethyl Halide-Aerosil Initiation*. Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry, 1991. **28**(3-4): p. 373-396.
103. Tsubokawa, N. and M. Koshihara, *Grafting of Polymers onto Activated Carbon Surface: Graft Polymerization of Vinyl Monomers Initiated by Azo Groups That Were Introduced onto the Surface*. Journal of Macromolecular Science, Part A, 1997. **34**(12): p. 2509-2524.
104. Prucker, O. and J. R uhe, *Synthesis of Poly(styrene) Monolayers Attached to High Surface Area Silica Gels through Self-Assembled Monolayers of Azo Initiators*. Macromolecules, 1998. **31**(3): p. 592-601.
105. Prucker, O. and J. R uhe, *Mechanism of Radical Chain Polymerizations Initiated by Azo Compounds Covalently Bound to the Surface of Spherical Particles*. Macromolecules, 1998. **31**(3): p. 602-613.
106. Huang, C., et al., *Impact of ATRP initiator spacer length on grafting poly(methyl methacrylate) from silica nanoparticles*. Langmuir, 2009. **25**(23): p. 13351-60.
107. Mark, H.F., *A Century of Polymer Science and Technology*. Applied Polymer Science, 1985. **Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1985**.
108. Seymour, R.B., *Polymer Science Before and After 1899: Notable Developments During the Lifetime of Maurits Dekker*. Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry, 1989. **A26**(8): p. 1023-1032.
109. R othemeyer, F. and F. Sommer, *Kautschuktechnologie: Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*. 2013: Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG.
110. *PRINCIPLES OF POLYMERIZATION, 4TH ED.* 2007: Wiley India Pvt. Limited.
111. Haase, W., J. M. G. Cowie: *"Chemie und Physik der synthetischen Polymere". Ein Lehrbuch*, Vieweg-Verlag. 489 Seiten. ISBN 3-528-06616-4, DM 78. Berichte der Bunsengesellschaft f ur physikalische Chemie, 1998. **102**(10): p. 1521A-1522.
112. Keim, W., *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*. 2012: Wiley.
113. Lechner, M.D., K. Gehrke, and E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch f ur Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. 2014: Springer Berlin Heidelberg.
114. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie: Eine Einf uhrung*. 2012: Wiley.
115. *Nomenclature of Regular Single-Strand Organic Polymers*. Macromolecules, 1973. **6**(2): p. 149-158.
116. Rogers, M.E. and T.E. Long, *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*. 2003: Wiley.
117. Carothers, W.H., *STUDIES ON POLYMERIZATION AND RING FORMATION. I. AN INTRODUCTION TO THE GENERAL THEORY OF CONDENSATION*

- POLYMERS*. Journal of the American Chemical Society, 1929. **51**(8): p. 2548-2559.
118. Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*. 1953: Cornell University Press.
119. Young, R.J. and P.A. Lovell, *Introduction to Polymers, Second Edition*. 1991: Taylor & Francis.
120. Kricheldorf, H.R., *Handbook of Polymer Synthesis*. 1991: Taylor & Francis.
121. Schué, F., *Controlled/living radical polymerization: progress in ATRP, NMP and RAFT: ACS symposium series no 768 Edited by: Krzysztof Matyjaszewski American Chemical Society, Washington, DC, September 2000 pp 484, price \$150.00 ISBN 0-8412-3707-7*. Polymer International, 2002. **51**(4): p. 370-370.
122. Chiefari, J., et al., *Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process*. Macromolecules, 1998. **31**(16): p. 5559-5562.
123. Barner-Kowollik, C., et al., *RAFTing down under: Tales of missing radicals, fancy architectures, and mysterious holes*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2003. **41**(3): p. 365-375.
124. Georges, M.K., et al., *Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process*. Macromolecules, 1993. **26**(11): p. 2987-2988.
125. Tebben, L. and A. Studer, *Nitroxide: Anwendungen in der Synthese und in der Polymerchemie*. Angewandte Chemie, 2011. **123**(22): p. 5138-5174.
126. Lacroix-Desmazes, P., R. Severac, and B. Boutevin, *Reverse Iodine Transfer Polymerization of Methyl Acrylate and n-Butyl Acrylate*. Macromolecules, 2005. **38**(15): p. 6299-6309.
127. Boyer, C., et al., *Iodine Transfer Polymerization (ITP) of Vinylidene Fluoride (VDF). Influence of the Defect of VDF Chaining on the Control of ITP*. Macromolecules, 2005. **38**(25): p. 10353-10362.
128. Matyjaszewski, K. and T.P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*. 2002: Wiley.
129. *Deutsches Institut für Normung: Norm DIN 8580 (September 2003). Fertigungsverfahren. Begriffe, Einteilung., S. 5*.
130. Krenkel, W., *Verbundwerkstoffe*. 2009: Wiley.
131. Neitzel, M., *Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*. 2004: Hanser.
132. *UIPAC, 1995, 67, 1699. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995)*.
133. *Deutsches Institut für Normung: DIN 7724 (1993-04) Polymeric Materials; Grouping Of Polymeric Materials Based On Their Mechanical Behaviour*.
134. Holden, G., H.L. Stephens, and K.C. Baranwal, *Basic Elastomer Technology*. 2001: Rubber Division, American Chemical Society, The University of Akron.
135. Brown, J.B., *Thermodynamics of a Rubber Band*. American Journal of Physics, 1963. **31**(5): p. 397-397.
136. Spaggiari, A. and E. Dragoni, *Effect of Pressure on the Flow Properties of Magnetorheological Fluids*. Journal of Fluids Engineering, 2012. **134**(9): p. 091103-091103.
137. Oertel, H. and S. Ruck, *Bioströmungsmechanik: Grundlagen, Methoden und Phänomene*. 2012: Vieweg+Teubner Verlag.
138. Kuzhir, P., et al., *Rotational diffusion may govern the rheology of magnetic suspensions*. Journal of Rheology, 2011. **55**(6): p. 1297-1318.
139. Ngatu, G.T., et al., *Dimorphic magnetorheological fluids: exploiting partial substitution of microspheres by nanowires*. Smart Materials and Structures, 2008. **17**(4): p. 045022.
140. Vereda, F., J. de Vicente, and R. Hidalgo-Álvarez, *Physical Properties of Elongated Magnetic Particles: Magnetization and Friction Coefficient Anisotropies*. ChemPhysChem, 2009. **10**(8): p. 1165-1179.
141. BELL, R.C., et al., *INFLUENCE OF PARTICLE SHAPE ON THE PROPERTIES OF MAGNETORHEOLOGICAL FLUIDS*. International Journal of Modern Physics B, 2007. **21**(28n29): p. 5018-5025.

142. Bell, R.C., et al., *Magnetorheology of submicron diameter iron microwires dispersed in silicone oil*. Smart Materials and Structures, 2008. **17**(1): p. 015028.
143. D. Bellusova, T.A., R. H. Schuster, M. Myndyk, V. Sepelak, I. Hudec, *Magneto-Active Elastomers: Effect of the Particle Dispersion on the Switching Ability*. Kautsch. Gummi Kunstst. , 2008. **Ausgabe: 61 / 3**.
144. Skoog, D.A., et al., *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. 1996: Springer.
145. Bragg, W.H. and W.L. Bragg, *The Reflection of X-rays by Crystals*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1913. **88**(605): p. 428-438.
146. Buckel, W. and R. Kleiner, *Supraleitung: Grundlagen und Anwendungen*. 2012: Wiley.
147. Jaklevic, R.C., et al., *Superconducting circuit components and method for use as transducing device*, 1968, Google Patents.
148. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/Squid.html>. 02.12.2016.
149. Gütlich, P., *Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I*. Chemie in unserer Zeit, 1970. **4**(5): p. 133-144.
150. Garcia-Serres, R., et al., *Distinct Reaction Pathways Followed upon Reduction of Oxy-Heme Oxygenase and Oxy-Myoglobin as Characterized by Mössbauer Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(5): p. 1402-1412.
151. Greenwood, N.N., *Mössbauer Spectroscopy*. 2012: Springer Netherlands.
152. Gabbott, P., *Principles and Applications of Thermal Analysis*. 2008: Wiley.
153. Kniep, R., W. F. Hemminger, H. K. Cammenga: *Methoden der Thermischen Analyse (Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis), Band 24, Springer-Verlag 1989. 300 Seiten, Preis: DM 198.—*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1990. **94**(2): p. 205-206.
154. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
155. Lowell, S., et al., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. 2012: Springer Netherlands.
156. Cantow, M.J.R., *Polymer Fractionation*. 2013: Elsevier Science.
157. Berek, D., *Size exclusion chromatography – A blessing and a curse of science and technology of synthetic polymers*. Journal of Separation Science, 2010. **33**(3): p. 315-335.
158. Macek, K., Z. Deyl, and J. Janák, *Liquid Column Chromatography: A Survey of Modern Techniques and Applications*. 2011: Elsevier Science.
159. Balke, S.T., et al., *Gel Permeation Chromatography*. Product R&D, 1969. **8**(1): p. 54-57.
160. Johnson, J.F. and R.S. Porter, *Gel permeation chromatography*. Progress in Polymer Science, 1970. **2**: p. 201-256.
161. Gellerstedt, G., *Gel Permeation Chromatography*, in *Methods in Lignin Chemistry*, S.Y. Lin and C.W. Dence, Editors. 1992, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 487-497.
162. Keeler, J., *Understanding NMR Spectroscopy*. 2011: Wiley.
163. Schorn, C. and B.F. Taylor, *NMR-Spectroscopy: Data Acquisition*. 2004: Wiley.
164. Angel, J. and L. De Chiffre, *Comparison on Computed Tomography using industrial items*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2014. **63**(1): p. 473-476.
165. De Chiffre, L., et al., *Industrial applications of computed tomography*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2014. **63**(2): p. 655-677.
166. Kasperl, S., J. Hiller, and M. Krumm, *Computed Tomography Metrology in Industrial Research and Development*. Materials Testing, 2009. **51**(6): p. 405-411.
167. Kruth, J.P., et al., *Computed tomography for dimensional metrology*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2011. **60**(2): p. 821-842.
168. Kalender, W.A., *Computertomographie: Grundlagen, Gerätetechnologie, Bildqualität, Anwendungen*. 2000: Publicis-MCD-Verlag.
169. Alshibli, K.A. and A.H. Reed, *Advances in Computed Tomography for Geomaterials: GeoX 2010*. 2012: Wiley.

170. Liu, Z., et al., *Integrated Imaging and Vision Techniques for Industrial Inspection: Advances and Applications*. 2015: Springer London.
171. Fleger, H., Klomparens, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen. Methoden. Anwendungen*. 1995: Spektrum Akademischer Verlag.
172. Goldstein, J., et al., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. 2013: Springer US.
173. Reimer, L., *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. 1998: Springer.
174. *LIBRA 120 Transmission Electron Microscope - User's Manual*. 2012.
175. Reimer, L. and H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. 2008: Springer New York.
176. Williams, D.B. and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Diffraction. II*. 1996: Springer.
177. Paar, A., *Instruction Manual Physica MCR Series*. 2006.
178. Boczkowska, A. and S.F. Awietjan, *Smart composites of urethane elastomers with carbonyl iron*. Journal of Materials Science, 2009. **44**(15): p. 4104-4111.
179. P. Wagner, S.R., J. McIntyre, P. Gaczynski, K.-D. Becker, D. Menzel, T. Alshuth, R. H. Schuster, U. Giese, *Synthesis and Characterization of soft magnetic MnFe₂O₄ Particles as a Basis for Magneto-Active Elastomers (MAEs)*. KGK, 2014(514): p. 40-46.
180. Hastings, J.M. and L.M. Corliss, *Neutron Diffraction Study of Manganese Ferrite*. Physical Review, 1956. **104**(2): p. 328-331.
181. Boal, A.K., et al., *Monolayer Exchange Chemistry of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(6): p. 2628-2636.
182. Raman, A., et al., *Formation of Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acid on the Native Oxide Surface of SS316L*. Langmuir, 2006. **22**(15): p. 6469-6472.
183. White, M.A., et al., *Toward the Syntheses of Universal Ligands for Metal Oxide Surfaces: Controlling Surface Functionality through Click Chemistry*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(35): p. 11356-11357.
184. Raman, A. and E.S. Gawalt, *Reduction of 3T3 fibroblast adhesion on SS316L by methyl-terminated SAMs*. Materials Science and Engineering: C, 2010. **30**(8): p. 1157-1161.
185. Smolensky, E.D., et al., *Surface functionalization of magnetic iron oxide nanoparticles for MRI applications – effect of anchoring group and ligand exchange protocol*. Contrast Media & Molecular Imaging, 2011. **6**(4): p. 189-199.
186. Xia, J., S.G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylates at Ambient Temperature*. Macromolecules, 1998. **31**(17): p. 5958-5959.
187. Antic, B., et al., *Cation Distribution and Size-Strain Microstructure Analysis in Ultrafine Zn–Mn Ferrites Obtained from Acetylacetonato Complexes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(34): p. 12646-12651.
188. Scherrer, P., *Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*, in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. 1912, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 387-409.
189. Sawatzky, G.A., F. Van der Woude, and A.H. Morrish, *Note on cation distribution of MnFe₂O₄*. Physics Letters A, 1967. **25**(2): p. 147-148.
190. König, U., *Note on the Mössbauer effect in MnFe₂O₄*. Solid State Communications, 1971. **9**(7): p. 425-427.
191. Kulkarni, G.U., et al., *Particle-size effects on the value of MnFe₂O₄ Evidence for finite-size scaling*. Physical Review B, 1994. **49**(1): p. 724-727.
192. Chen, J.P., et al., *Size-dependent magnetic properties of MnFe₂O₄ fine particles synthesized by coprecipitation*. Physical Review B, 1996. **54**(13): p. 9288-9296.
193. S.A. Howard, K.D.P., *Profile Fitting of Powder Diffraction Patterns*. Reviews in Mineralogy, Modern Powder Diffraction, Mineralogical Society of America, Washington DC, USA, 1989. **20**.
194. Fowler, R.H., *A Statistical Derivation of Langmuir's Adsorption Isotherm*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1935. **31**(2): p. 260-264.

195. Smith, W.R., F.S. Thornhill, and R.I. Bray, *Surface Area and Properties of Carbon Black*. Industrial & Engineering Chemistry, 1941. **33**(10): p. 1303-1307.
196. Mary Jacintha, A., et al., *Comparative Studies of Spinel MnFe₂O₄ Nanostructures: Structural, Morphological, Optical, Magnetic and Catalytic Properties*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015. **15**(12): p. 9732-9740.
197. Tauxe, L., T. Mullender, and T. Pick, *Potbellies, wasp-waists, and superparamagnetism in magnetic hysteresis*. JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH-ALL SERIES-, 1996. **101**: p. 571-583.
198. Valdés-Solís, T., et al., *Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting route as a highly active Fenton catalyst*. Catalysis Communications, 2007. **8**(12): p. 2037-2042.
199. Qin, S., et al., *Polymer Brushes on Single-Walled Carbon Nanotubes by Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Methacrylate*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(1): p. 170-176.
200. Peng, C.-H., et al., *Mechanism of Halogen Exchange in ATRP*. Macromolecules, 2011. **44**(19): p. 7546-7557.
201. Matyjaszewski, K., *Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives*. Macromolecules, 2012. **45**(10): p. 4015-4039.
202. Stöber, W., A. Fink, and E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. Journal of Colloid and Interface Science, 1968. **26**(1): p. 62-69.
203. Petcharoen, K. and A. Sirivat, *Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method*. Materials Science and Engineering: B, 2012. **177**(5): p. 421-427.
204. Kim, D.-H., et al. *In vitro & in vivo toxicity of CoFe₂O₄ for application in magnetic hyperthermia*. in *NSTI Nanotech*. 2007.
205. Haynes, W.M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*. 2012: Taylor & Francis.
206. Kim, H.K.D., et al., *Magnetoelectric Control of Superparamagnetism*. Nano Letters, 2013. **13**(3): p. 884-888.

8 Anhang

8.1 Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Texte

- M. Wurz, T. Oekermann, P. Wagner, C. Ruffert, J. Caro, H.H. Gatzert, *Investigations on Embedding Nanoparticles by Electroplating*; Proceedings of The Electrochemical Society, 214th Meeting, Hawaii 2008; Meet. Abstr. Electrochem. Soc. 2008, 802, 2595
- M. Wurz, P. Wagner, J. Caro, L. Rissing; *Assembly and Embedding of Nanoparticles in a Ni-matrix*, 218th ECS Meeting, Las Vegas 2010, ECS Trans. 2011 33(34): 33-42
- *Organisation von Nanoteilchen an metallischen Oberflächen*, Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Caro an der Leibniz Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, 2010
- P. Wagner, T. Steinke, M. Möwes, J. McIntyre, D. Menzel, T. Alshuth, R. Schuster (2011): „Synthesis and characteristics of magnetic core-shell Nanoparticles for anisotropic composites“, PMA 2011 & RubberCon 2011, Chem. Listy 105; 401-402
- J. McIntyre, S. Jerrams, T. Steinke, A. Maslak, P. Wagner, M. Möwes, T. Alshuth, R. H. Schuster; *Optimisation and characterisation of magnetorheological elastomers*; Constitutive Models for Rubber VII, CRC Press/Balkema/Taylor and Francis Group, London, ISBN 978-0-415-68389-0' Ausgabe: S. Jerrams and N. Murphy (Eds.), 2012; 313 – 317
- P. Wagner, S. Robin, J. McIntyre, T. Alshuth, P. Gaczynski, K. Becker, D. Menzel, U. Giese, R. Schuster; *Synthesis and Characterization of soft magnetic MnFe₂O₄ Particles as a Basis for Magneto-Active Elastomers (MAE)*; Kautschuk Gummi Kunststoffe, 514, Mai 2014, 40 - 46

Posterbeiträge

- P. Wagner, T. Steinke, M. Möwes, J. McIntyre, D. Menzel, T. Alshuth, R. Schuster; *Synthesis and characteristics of magnetic core-shell Nanoparticles for anisotropic composites*; PMA 2011 & RubberCon 2011, Bratislava 12-14.04.2011
- P. Wagner, S. Robin, M. Möwes, J. McIntyre, D. Menzel, P. Gaczynski, T. Alshuth, R. H. Schuster (2012): *Magneto-Active Elastomers based on MnFe₂O₄*, ZFM Summer School 2012 “Functional Solids”, Celle 22-27.07.2012
- P. Wagner, S. Robin, M. Möwes, J. McIntyre, D. Menzel, P. Gaczynski, T. Alshuth, R. H. Schuster (2012): *Magneto-Active Elastomers based on MnFe₂O₄*, KHK 2012, Hannover 7-9.11.2012

- P. Wagner, C. M. Hui, Ulrich Giese and Krzysztof Matyjaszewski, R. Schuster; *Grafting from MnFe₂O₄ NP via ATRP as Basis for Magneto-Active Elastomers (MAEs)*; Controlled Radical Polymerization Symposium 2013, Pittsburgh, USA; Mai 2013

Wissenschaftliche Vorträge

- P. Wagner, S. Robin, J. McIntyre, M. M. Möwes, T. Alshuth, R. H. Schuster, *Magneto-Active Elastomers based on MnFe₂O₄*; DKT 2012 Nürnberg 2-5.07.2012

8.2 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Piotr Konrad Wagner
Geburtsdatum: 01.06.1981
Geburtsort: Piotrków Trybunalski, Polen
Staatsangehörigkeit: Polnisch, Deutsch

Schulbildung

09.1989 – 06.1996
Grundschule Nr. 7 in Piotrków Trybunalski, Polen
09.1996 – 06.2001
Abitur mit Ausbildung zum Techniker für Umweltschutz an der Berufsoberschule (pol: Technikum) ZSP Nr 3 im. W. S. Reymonta Piotrków Trybunalski, Polen

Studium

10.2001 – 09.2003
Beginn des Elektrotechnikstudiums an der Leibniz Universität Hannover
10.2003 – 04.2010
Wechsel zum Chemiestudium an der Leibniz Universität Hannover
10.2009 – 04.2010
Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Caro an der Leibniz Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie „Organisation von Nanoteilchen an metallischen Oberflächen“
Seit dem 09.2010
Promotion am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. „Untersuchungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Magnetisch-Aktiven Elastomeren auf Basis von magnetischen Hybridmaterialien“

Auslandsaufenthalt

01.2013 – 09.2013

Forschungsaufenthalt an der Carnegie Mellon University in Pittsburgh, USA im Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Matyjaszewski. Stipendium der Leibniz Universität Hannover

Beruflicher Werdegang

06.2014 – 10.2016

Sales Representative bei der Zeon Europe GmbH in Düsseldorf

Seit dem 01.2017

Senior Specialist Product Management bei der West Pharmaceutical Services Deutschland GmbH & Co. KG in Eschweiler