

Veröffentlichung zum AiF-Projekt

Mende, M. ; Schwarz, S. ; Zschoche, St. ; Petzold, G. ; Boyko, V. ; Arndt, K.-F. :

Kolloidale Nanopartikel aus Polyelektrolyten - Einfache Erzeugung von Systemen unterschiedlicher Eigenschaften. -

erschienen in:

in: Produktgestaltung in der Partikeltechnologie : Band 3 / von Ulrich Teipel. - Stuttgart : Fraunhofer IRB Verlag, 2006. - S. 475-483
ISBN 3-8167-7115-7

Poster präsentiert auf dem 3. Symposium Partikeltechnologie. - Pfinztal, 21.06.2006 - 23.06.2006

Kolloidale Nanopartikel aus Polyelektrolyten – Einfache Erzeugung von Systemen unterschiedlichster Eigenschaften

M. Mende¹, S. Schwarz¹, S. Zschoche¹, G. Petzold¹, V. Boyko², Karl-Friedrich Arndt²

¹Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V., Hohe Str. 6, 01069 Dresden

²Technische Universität Dresden, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Mommsenstr. 4, 01062 Dresden

Einleitung

Nanopartikel haben in den letzten Jahrzehnten eine immer größere Beachtung erfahren auf Grund ihres großen Potentials für Anwendungen auf den verschiedensten Gebieten sowohl in der Industrie als auch der Biotechnologie und der Medizin.

Einen besonderen Typ Nanopartikel stellen kolloidale Polyelektrolytkomplexe (PEC) dar, welche durch starke elektrostatische Wechselwirkungen zwischen entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten (PEL) gebildet werden. Dabei ist es relativ einfach gewünschte Eigenschaften, wie Stabilität, Partikelgröße, Ladung und Hydrophobie in gewissem Rahmen einzustellen. Schon über die Auswahl der für die Herstellung der Polyelektrolytkomplexe verwendeten Polyelektrolyte lassen sich Eigenschaften wie Stabilität und Hydrophobie beeinflussen. Eigenschaften wie Partikelgrößen, Partikelgrößenverteilungen und Ladungsüberschuss der Komplexdispersionen lassen sich vor allem über die Mischungsbedingungen und über das Mischungsverhältnis der Ladungen von Polyanion (PA) und -kation (PC) (n_-/n_+) beeinflussen.

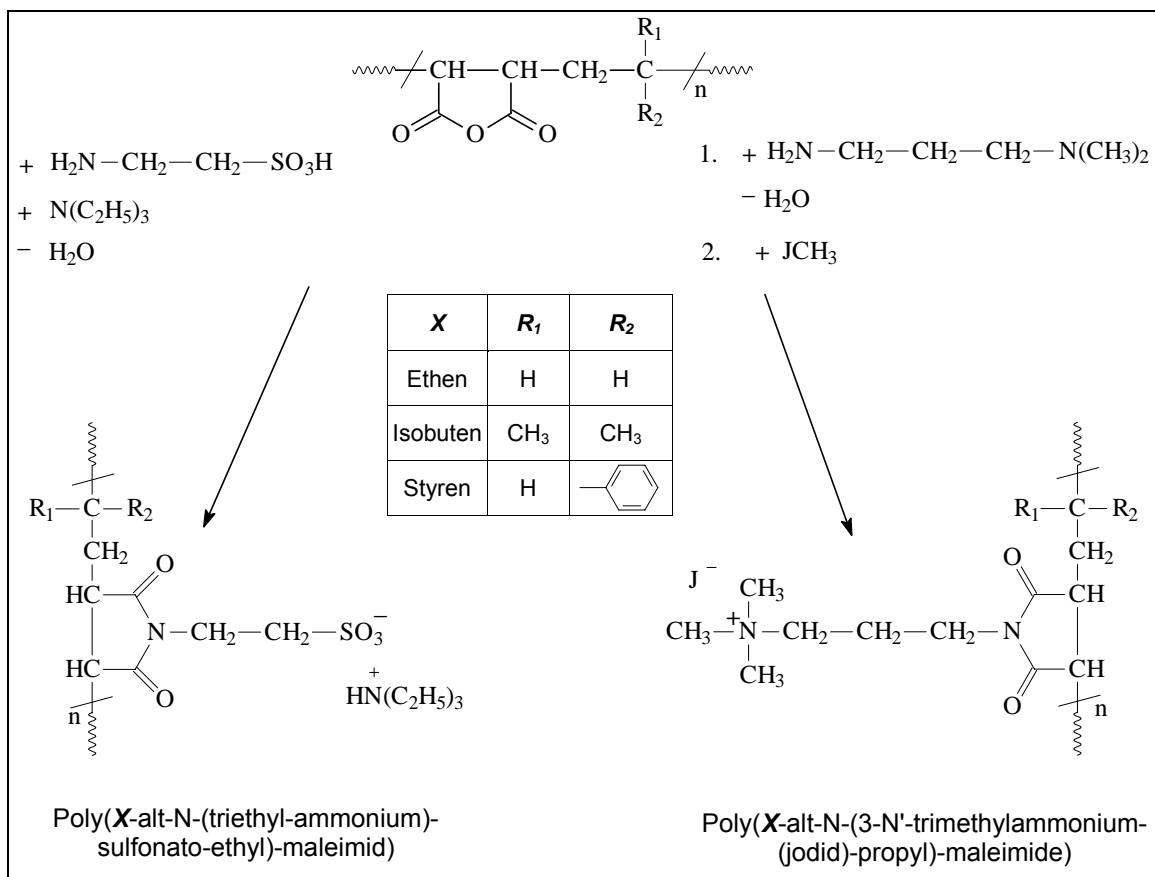
Unsere gegenwärtigen Arbeiten beschäftigen sich u. a. mit dem Einfluss hydrophober Anteile in der PEL-Kette auf die Strukturbildung während der Herstellung von PEC. Dazu werden aus Maleinsäureanhydrid (MSA)-Copolymeren mit Comonomeren unterschiedlicher Hydrophobie (Ethen, Isobuten, Styren) sowohl anionische als auch kationische PEL synthetisiert.

Damit erhält man struktureinheitliche Polykationen und –anionen gleicher Ladungsdichte und Ladungsabstände.

Bisher wurden PEC aus PC und PA mit gleichen Comonomeren hergestellt und charakterisiert. Zur Charakterisierung der Komplexe werden unterschiedlichste Methoden eingesetzt. Die Stabilität der Komplexe wird über Nephelometrische Trübungsmessungen beurteilt. Die Überschussladung der Komplexe wird mittels PEL-Titration bestimmt. Aussagen zu Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen werden mit Dynamischer Lichtstreuung gewonnen. Als bildgebendes Verfahren zur Beurteilung der Partikelform der PEC-Partikel wird AFM angewendet.

Material

Die zur Komplexbildung eingesetzten PEL werden aus den entsprechenden MSA-Copolymeren erhalten.



Schema 1. Umsetzung von MSA-Copolymeren in kationische und anionische PEL

In Schema 1 sind die Synthesewege sowohl zum entsprechenden PC (Poly(X-alt-N-(3-N'-trimethylammonium-(jodid)-propyl)-maleimide)) als auch zum PA (Poly(X-alt-N-(triethyl-ammonium)-sulfonato-ethyl)-maleimid)) dargestellt. X entspricht Ethen, Isobuten oder Styren.

Beide Synthesewege werden in einem Autoklaven bei ca. 140 - 160°C durchgeführt. Das PA wird aus der Umsetzung des entsprechenden MSA-Copolymeren mit Taurin (Merck) und Triethylamin (Fluka) in Wasser erhalten. Um den kationisch modifizierten PEL zu erhalten, wird das entsprechende MSA-Copolymer in einem ersten Schritt im Autoklaven mit Dimethylaminopropylamid in Wasser umgesetzt. Das entstandene Maleimid wird anschließend unter Kühlung mit Methyljodid (Fluka) in THF quarternisiert.

Da die Bestimmung der Molmassen von PEL, besonders der kationischen PEL, schwierig ist, wurden die Molmassen der modifizierten MSA-Copolymere aus den Molmassen der Ausgangs-MSA-Copolymeren berechnet. Die Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Comonomer	PEL	M_0 / g/mol	P_w	M_w / g/mol
Ethen	PC	334	992	331 000
	PA	351.9		349 000
Isobuten	PC	379.9	390	148 200
	PA	362	1071	388 000
Styren	PC	427.9	1485	635 000
	PA	410.5		610 000

PEC-Herstellung

Die PEC-Bildung erfolgte über einfache Mischung gleicher Volumina der Lösungen der entgegengesetzt geladenen PEL mittels Schlauchpumpe, wobei folgende Mischungsbedingungen bisher getestet wurden:

- a) Vorlage des Polykation (Weg a)
- b) Vorlage des Polyanion (Weg b)

Die Zutropfgeschwindigkeit betrug 0.2 l/h.

Für alle bisher hergestellten PEC wurde die Ausgangskonzentration der PC-Lösung konstant gehalten ($C_0^{PC} = 1 \text{ mmol/l}$). Die Konzentration der PA-Lösung

wurde variiert. Damit variiert auch das Verhältnis n/n_+ . Dies ist das berechnete molare Verhältnis von PA-Ladung zu PC-Ladung.

Methoden

Nephelometrische Trübungsmessungen

Mittels der Nephelometrischen Trübungsmessungen kann die Stabilität von Dispersionen beurteilt werden. Bei dem hier verwendeten Gerät handelte es sich um das Nephelometer 2100AN IS der HACH Company, Deutschland. Dieses Gerät besitzt als Lichtquelle eine Infrarot LED mit $\lambda = 860 \text{ nm}$. Das gestreute Licht wird mittels einer Photozelle bei einem Winkel von 90° detektiert.

Dynamische Lichtstreuung

Die Dynamische Lichtstreuung ist auch als Photokorrelationsspektroskopie (PCS) und Quasi-elastische Lichtstreuung (QLS) bekannt. Das Messprinzip beruht auf der Brownschen Bewegung von Partikeln in einem Medium. Aus der Analyse der Autokorrelationsfunktion erhält man den Diffusionskoeffizienten, welcher über die Stokes-Einstein-Gleichung mit der Partikelgröße in Beziehung steht.

Für die Bestimmung der Partikelgröße wurde der Zetasizer Nano S (ZEN1600) von Malvern Instruments, UK, ausgestattet mit einem 4mW He-Ne-Laser verwendet. Dieses Gerät ist mit der NIBS[®]-Technologie der ALV GmbH, Deutschland, ausgestattet. Hier wird das rückgestreute Licht bei einem Winkel von 173° detektiert und analysiert.

AFM-Messungen

AFM-Bilder wurden mit dem NanoScop IV-D 3100 (Veeco, USA) aufgenommen. Die Messungen erfolgten im tapping-Mode.

Ergebnisse

Stabilitätsuntersuchungen

In Abbildung 1 sind die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen mittels Nephelometrischer Trübungsmessungen zusammengefasst. Die Trübung ist

abhängig von der Partikelgröße, der Partikelform, der Partikelanzahl (Konzentration) und der Polydispersität. Dargestellt sind unter a die PEC, für die das PC vorgelegt wurde und unter b die PEC, für die das PA vorgelegt wurde. Bei 1 handelt es sich um die Ethen-Copolymere, bei 2 um die Isobuten-Copolymere und bei 3 um die Styren-Copolymere.

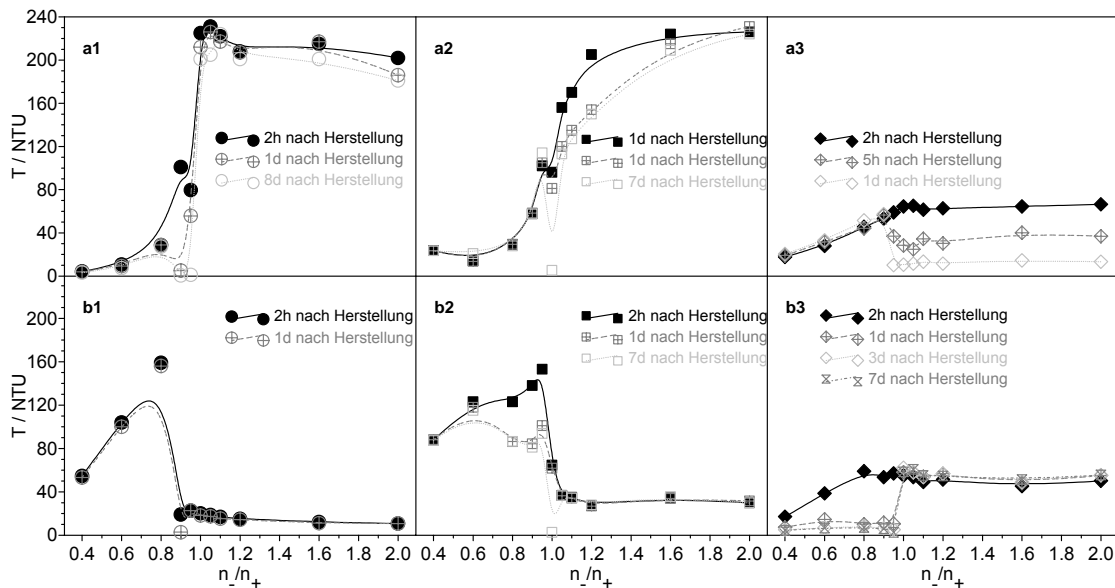


Abb. 1. Nephelometrische Trübung T der Komplexdispersionen in Abhängigkeit des n_-/n_+ -Verhältnisses der Komplexe. a: PC wurde vorgelegt, b: PA wurde vorgelegt, 1: PEC aus Ethen-Copolymeren, 2: PEC aus Isobuten-Copolymeren, 3: PEC aus Styren-Copolymeren.

Folgende allgemeine Schlussfolgerungen können gezogen werden:

- 1) Alle PEC, deren Herstellung im Überschuss der vorgelegten Komponente endet, weisen eine relativ geringe Trübung auf und sind über den untersuchten Zeitraum sehr stabil. Es wird keine Sedimentation beobachtet. Dies betrifft im Falle von Weg a alle PEC mit $n_-/n_+ < (n_-/n_+)_{IP}$ (IP ... Isoelektrischer Punkt) und im Falle von Weg b alle PEC mit $n_-/n_+ > (n_-/n_+)_{IP}$.
- 2) Wird der isoelektrische Punkt eines Systems während der Komplexbildung überschritten, erhöht sich die Trübung deutlich. Dies betrifft im Falle von Weg a alle PEC mit $n_-/n_+ > (n_-/n_+)_{IP}$ und im Falle von Weg b alle PEC mit $n_-/n_+ < (n_-/n_+)_{IP}$. Die Stabilität dieser PEC ist

abhängig von der Hydrophobie der Comonomeren der PEL und fällt mit steigender Hydrophobie. Die Hydrophobie steigt von Ethen über Isobuten zu Styren.

Vergleicht man die absoluten Trübungswerte dieser PEC fällt auf, dass die Trübungswerte, gemessen 2h nach Herstellung, für die Styren-PEC deutlich unter denen der Ethen- und Isobuten-PEC liegen.

- 3) Nahe am isoelektrischen Punkt sind alle PEC instabil auf grund des fehlenden Ladungsüberschusses.

Partikelgrößenmessungen

In Abbildung 2 sind die Intensitätsverteilungen der Partikelgrößen einiger ausgewählter stabiler PEC dargestellt. Die Bezeichnung erfolgte folgendermaßen: n/n_+ -Verhältnis_Comonomer der PEL_Herstellungsweg.

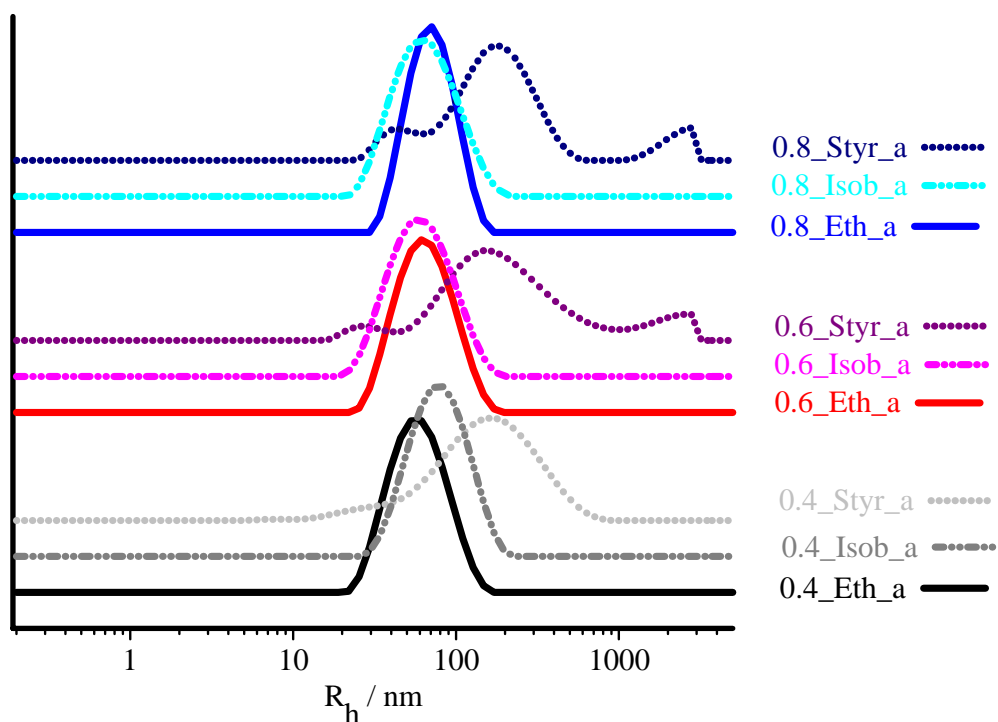


Abb. 2. Ausgewählte Verteilungen der hydrodynamischen Radien R_h von Komplexpartikeln mit verschiedenen n/n_+ -Verhältnissen und unterschiedlicher Hydrophobie der zur Komplexbildung eingesetzten PEL. Bei der Herstellung der PEC wurde das PC vorgelegt (Weg a).

Unabhängig von den dargestellten n_-/n_+ -Verhältnisse gilt für die Komplexe der Ethen-Copolymere, dass die Partikelgrößenverteilungen monomodal und relativ eng verteilt sind. Die Isobuten-PEC sind ebenfalls monomodal verteilt, weisen aber in der Regel eine leicht breitere Verteilung auf. Deutlich unterscheiden sich die Styren-PEC. Für diese PEC erhält man extrem breite Intensitätsverteilungen. Wobei ganz offensichtlich auch sehr kleine Partikelgrößen in einem deutlichen prozentualen Anteil vorhanden sind. Dies deckt sich mit den geringen Trübungswerten, die für diese PEC gemessen wurden. Ganz analoge Intensitätsverteilungen erhält man für die über Weg b hergestellten stabilen Komplexe ($n_-/n_+ > (n_-/n_+)_{IP}$).

Vergleicht man der Übersichtlichkeit halber die aus der Dynamischen Lichtstreuung erhaltenen sogenannten z average Werte der hydrodynamischen Partikelgrößen $d_{h, z_{av}}$ (Abb. 3) zeigen sich, verglichen mit den Trübungswerten, ganz analoge Änderungen in den hydrodynamischen Partikelgrößen der Ethen- und Isobuten-PEC. In diesen Fällen kann man davon ausgehen, dass eine Änderung in der Trübung vornehmlich auf einer Änderung der Partikelgröße beruht. Nicht so offensichtlich sind die Verhältnisse im Falle der Styren-PEC. Hier werden für kleine Trübungswerte große Partikelgrößen gemessen. Aufschluss über die eigentlichen Ursachen dieser scheinbaren Diskrepanz brachten AFM-Messungen.

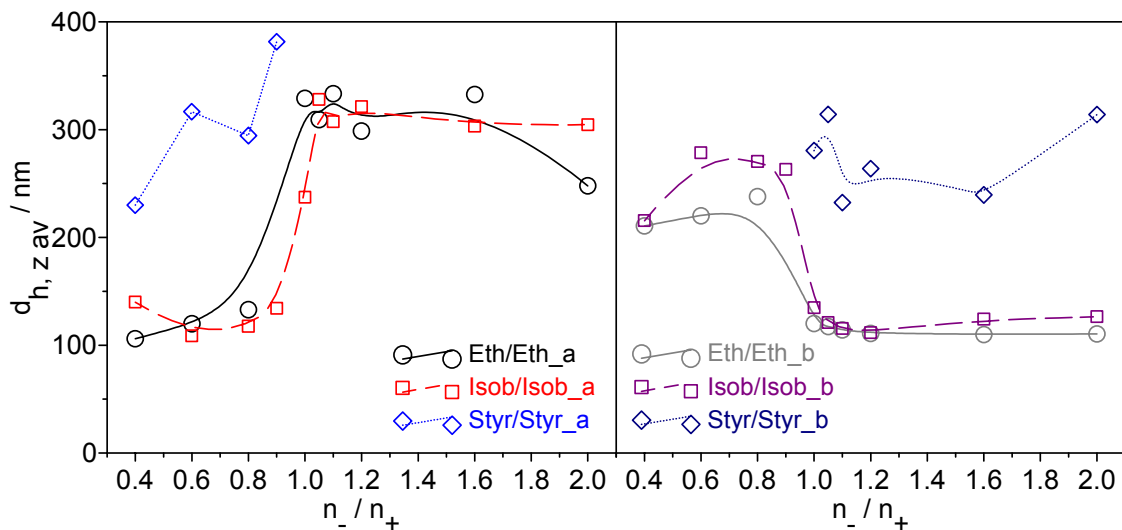
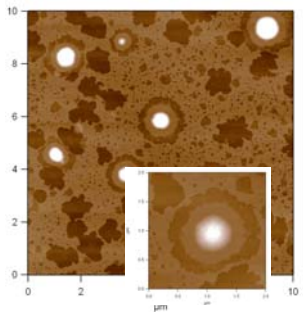
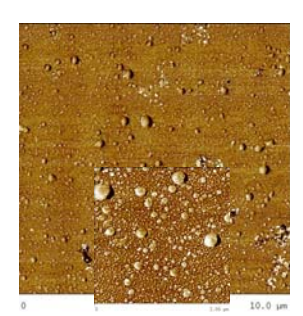
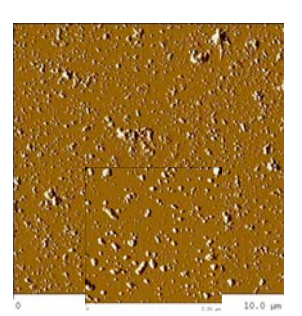


Abb. 3. Hydrodynamische Partikelgrößen ($d_{h, z_{av}}$; Durchmesser) in Abhängigkeit des n_-/n_+ -Verhältnisses

AFM-Messungen

In Tabelle 2 sind die AFM-Aufnahmen von Ethen-, Isobuten- und Styren-PEC mit $n_1/n_2 = 0.6$ zusammengestellt, die nach Weg a hergestellt wurden. Als Substrat wurde eine frisch abgezogene Glimmeroberfläche verwendet. Die Adsorptionszeit betrug 2h. Anschließend wurde 4x mit Millipore-Wasser gespült und danach luftgetrocknet.

Tabelle 2

Comonomer	Ethen	Isobuten	Styren
AFM (Substrat: Glimmer)			
Hydrophobie der Comonomere	← Zunahme →		

Bevor die AFM-Abbildungen zur Auswertung bzw. Charakterisierung der PEC-Partikel in Bezug auf deren Größe herangezogen werden, muss Folgendes klargestellt werden:

1. Es handelt sich bei den abgebildeten Partikeln/-größen nur um einen kleinen Ausschnitt aus den, in den Dispersionen vorhandenen, Partikelgrößenverteilungen.
2. Auf Grund der Wechselwirkungen zwischen den geladenen Partikeln und der entgegengesetzt geladenen Glimmeroberfläche können die Partikeldurchmesser, gemessen auf der Substratoberfläche, durchaus von denen, gemessen in der Dispersion, abweichen. Dies sollte unter anderem auch abhängig sein von der Dichte der Partikel.

Entscheidend für uns war in diesem Fall nicht die absolute Partikelgröße einzelner Partikel bzw. die Partikelgrößenverteilung, sondern die

Partikelform. Diese beeinflusst deutlich die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels DLS.

Im vorliegenden Fall ist dies auf extreme Weise zu beobachten. Grundlegend kann für alle gezeigten PEC (AFM-Aufnahmen) festgestellt werden, dass unabhängig vom Comonomeren der PEL kugelförmige Partikel gebildet werden. Die Partikelgrößen nehmen im Mittel mit steigender Hydrophobie der Comonomeren ab. Besonders deutlich ist dies im Fall der Styren-PEC zu beobachten. Es werden offensichtlich sehr kleine runde Primärpartikel (15 - 20 nm) gebildet. Sekundär erfolgt Aggregation, die aber noch nicht zu einer makroskopisch beobachtbaren Sedimentation führt. Die gebildeten Aggregate weichen deutlich von der Kugelform ab, was unter anderem für die sehr breite Partikelgrößenverteilung, bestimmt über DLS, verantwortlich ist.

Erwähnenswert ist außerdem, dass im Falle der Ethen-PEC deutlich, das schon oft beschriebene, Modell eines in Dispersion stabilen PEC-Partikels zu sehen ist. Ganz offensichtlich bestehen diese Partikel aus einem dichten Kern und einer, das Partikel stabilisierenden Hülle, deren Dichte deutlich geringer ist.

Zusammenfassung

Es wurde anhand von PEC, gebildet aus entgegengesetzt geladenen struktureinheitlichen Maleinsäure-Copolymeren, untersucht, auf welche Weise sich die mittlere Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung und die Partikelform beeinflussen lassen. Die Stabilität wurde mittels Nephelometrischer Trübungsmessungen beurteilt. Dabei wurde eine Abhängigkeit sowohl von der Hydrophobie der PEL bzw. deren Comonomeren als auch eine Abhängigkeit von der Art der Herstellung der Komplexe festgestellt. Hergestellt wurden die PEC-Dispersionen, indem eines der PEL vorgelegt und das entgegengesetzt geladen PEL zudosiert wurde. Solange die PEC-Bildung im Überschuss des vorgelegten PEL endet, sind alle PEC, unabhängig der Hydrophobie der PEL, stabil. Nahe bzw. am Isoelektrischen Punkt der Systeme sind alle PEC instabil. Überschreitet man den Isoelektrischen Punkt während der PEC-Herstellung, d.h. endet die PEC-Bildung im Überschuss des zugetropften PEL, hängt die

Stabilität von der Hydrophobie der PEL bzw. deren Comonomeren ab. Je höher die Hydrophobie, desto geringer die Stabilität.

Bezogen auf die mittleren Partikelgrößen ($d_{h, z av}$) der PEC-Partikel wurde festgestellt, dass diese im Wesentlichen ebenfalls abhängig von der Art der PEC-Herstellung sind. Endet die PEC-Bildung im Überschuss des vorgelegten PEL, erreicht man für die geringer hydrophoben PEL (Ethen- und Isobuten-Copolymere) mittlere Partikelgrößen ($d_{h, z av}$) von ca. 100 – 120 nm. Überschreitet man den Isoelektrischen Punkt während der PEC-Herstellung, erhöht sich dieser Wert deutlich auf ca. 200 – 300 nm. Im Falle der Styren-PEC, gebildet aus den höher hydrophoben Styren-Copolymeren, erhält man mittlere Partikelgrößen von ca. 250 – 350 nm für die stabilen PEC. Stabile PEC erhält man hier nur, wenn die PEC-Bildung im Überschuss des vorgelegten PEL endet. AFM-Aufnahmen zeigen, dass diese Partikelgrößen aus der Aggregation sehr kleiner Primärpartikel ($d_{h, z av}$: ca. 15-20 nm) herrühren. Diese Aggregation bedingt auch eine sehr breite Partikelgrößenverteilung, im Gegensatz zur Partikelgrößenverteilung von PEC-Partikeln, gebildet aus den geringer hydrophoben PEL (Ethen- und Isobuten-Copolymere).

Alle AFM-Aufnahmen zeigen, dass unabhängig der eingesetzten PEL, runde Partikel gebildet werden. Im Falle der Styren-PEC betrifft dies nur die Primärpartikel. Die Aggregate dieser Primärpartikel haben eine von der Kugelform deutlich abweichende Gestalt.

Im Falle der Ethen-PEC wird die schon oft in der Literatur beschriebene Gestalt von in Dispersion stabilen PEC-Partikeln (Kern + Hülle) beobachtet.

Das Forschungsvorhaben mit der Nr. 120 ZBR wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AiF) gefördert.