

Mechanik versus Thermodynamik: Quellverhalten mehrfach thermosensitiver Kern-Schale-Mikrogele**

Ingo Berndt, Crisan Popescu, Franz-Josef Wortmann
und Walter Richtering*

Für die Herstellung multifunktioneller Nanomaterialien wurde in den vergangenen Jahren eine Reihe von Syntheserouten erforscht, mit denen funktionelle Gruppen an verschiedenen Positionen im Molekül eingeführt werden können. Unter anderem wurden dabei Dendrimere, hyperverzweigte Polymere oder vernetzte Micellen eingesetzt.^[1]

Ein weiteres aktuelles Forschungsgebiet sind schaltbare Nanomaterialien. In den letzten Jahren wurden hier insbesondere thermosensitive Mikrogele untersucht, häufig auf der Basis von Poly-*N*-isopropylacrylamid (PNIPAM), das eine untere kritische Entmischungstemperatur („lower critical solution temperature“, LCST) von ca. 32°C in Wasser (ca. 34°C in schwerem Wasser) aufweist; derartige Systeme finden vielfältige Anwendungen.^[2] Ein Beispiel für höher entwickelte Polymerstrukturen sind die von Lyon et al. vorgestellten, auf zwei externe Reize (Temperatur und pH-Wert) reagierenden Kern-Schale-Mikrogele.^[3] Mehrfach schaltbare Kern-Schale-Mikrogele können wegen der mechanischen Verknüpfung von Kern und Schale ein einzigartiges Verhalten aufweisen – z. B. beeinflussen sich die Quellgrade von Kern- und Schalenregion gegenseitig;^[4] allerdings ist bisher nicht geklärt, ob die mechanische Verknüpfung zu qualitativ unterschiedlichen Eigenschaften führen kann.

Hier berichten wir über das thermische Verhalten von wässrigen und von D₂O-Lösungen von Kern-Schale-Mikrogele mit thermosensitivem PNIPAM-Kern und thermosensitiver Poly-*N*-isopropylmethylacrylamid(PNIPMAM)-Schale; PNIPMAM hat eine LCST von ca. 44°C. Die Partikel vereinen die oben genannten Konzepte: Zwei Polymere mit unterschiedlicher Thermosensitivität sind in einem Kern-Schale-System von kugelförmiger Gestalt kombiniert. Ihre wechselseitige Beeinflussung kann durch das Massenverhältnis von Kern und Schale kontrolliert werden. Dabei

wurde ein großer Bereich des Massenverhältnisses betrachtet. Die Partikel zeigen in wässriger Lösung ein zweistufiges Schrumpfverhalten jeweils bei der zugehörigen LCST von Kern- und Schalenpolymer. In Abbildung 1 sind die Basisli-

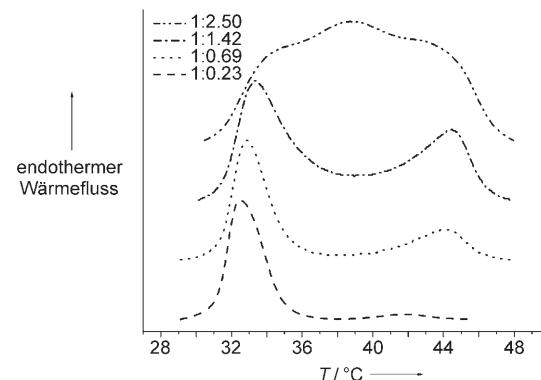


Abbildung 1. Normierte DSC-Thermogramme von PNIPAM-Kern-PNIPMAM-Schale-Mikrogele mit unterschiedlichen Kern-Schale-Massenverhältnissen, aufgenommen bei einer Heizgeschwindigkeit von 2 K min⁻¹.

nien-korrigierten und normierten Differential-Scanning-Calorimetry(DSC)-Thermogramme von vier PNIPAM-Kern-PNIPMAM-Schale-Mikrogele mit Kern-Schale-Massenverhältnissen von 1:0.23, 1:0.69, 1:1.42 und 1:2.50 gezeigt. Alle Proben basieren auf demselben PNIPAM-Kern. Im Allgemeinen zeigen die Thermogramme der Kern-Schale-Mikrogele zwei Peaks, die dem Schrumpfen des Kerns bei niedrigen bzw. dem der Schale bei hohen Temperaturen entsprechen.

Mit steigender Menge von PNIPMAM in der Schale, also mit zunehmender Schalendicke, verschiebt sich der Peak der Übergangstemperatur des Kerns von 32.5 auf 33.9°C, während die Übergangstemperatur der Schale relativ konstant bei ca. 44.5°C bleibt. Eine Ausnahme liegt bei einer sehr dünnen Schale vor, die zu einer niedrigeren Übergangstemperatur von 41.8°C führt. Diese Beobachtung wird weiter unten erklärt.

Zum Entfalten der DSC-Signale wurde ein allgemeiner kinetischer Ansatz verwendet, der eine Beschreibung jedes Peaks anhand seiner Enthalpie und Temperatur, bei Annahme einer gewichteten Überlagerung der einzelnen thermischen Prozesse, zuließ. Die Peaktemperaturen sowie die kalorimetrischen Wärmemengen der thermischen Übergänge der Kern-Schale-Partikel sowie der reinen Kern- und Schalenpolymere sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Enthalpien der Übergänge korrelieren sehr gut mit dem Massenverhältnis von Kern und Schale. Für die Proben 2–4 wurde die Übergangsenthalpie des PNIPAM-Kerns zu 4.8–5.3 kJ mol⁻¹ (je mol Wiederholungseinheit NIPAM) bestimmt. Diese Werte stimmen gut mit aus der Literatur bekannten Daten vergleichbarer Systeme überein.^[5] Diese Befunde zeigen, dass der thermische Übergang des PNIPAM-Kerns in den beschriebenen Kern-Schale-Systemen nicht qualitativ von der zweiten Komponente beeinflusst wird. Andererseits war die Übergangsenthalpie der PNIPMAM-Schale immer deutlich geringer als die Enthalpie für das reine PNIPMAM-Mikrogele mit gleichem Vernetzeranteil. Offen-

[*] Dipl.-Chem. I. Berndt, Prof. W. Richtering
Institut für Physikalische Chemie
RWTH Aachen
Landoltweg 2, 52074 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-809-2327
E-mail: richtering@rwth-aachen.de
Prof. C. Popescu, Prof. F.-J. Wortmann
Deutsches Wollforschungsinstitut (DWI)
RWTH Aachen
Pauwelstraße 8, 52056 Aachen (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung sowie Heiko Huth vom Institut für Physik der Universität Rostock für seine Unterstützung bei den DSC-Experimenten.

Tabelle 1: Peaktemperaturen und kalorimetrische Wärmemengen von Kern-Schale-Mikrogelen und reinen Kern- und Schalenpolymeren.

Probe	$m_{\text{Kern}}/m_{\text{Schale}}$	Kernübergang			Schalenübergang		
		T [°C]	ΔH_{PNIPAM} [kJ mol ⁻¹]	T [°C]	ΔH_{PNIPAM} [kJ mol ⁻¹]	T [°C]	$\Delta H_{\text{PNIPMAM}}$ [kJ mol ⁻¹]
1 ^[a]	1:0	32.5	5.38	—	—	—	—
2	1:0.23	32.5	5.32	41.8	1.20	—	—
3	1:0.69	32.8	4.94	44.3	2.61	—	—
4	1:1.42	33.3	4.82	44.5	2.12	—	—
5	1:2.50	33.9	2.47	44.5	2.01	—	—
5 ^[b]	1:2.50	38.7	9.23	—	—	—	—
6 ^[c]	0:1	—	—	43.0	5.04	—	—

[a] Reiner Kern. [b] Zusätzlicher, dritter Übergang. [c] Reines Schalenpolymer.

sichtlich ist das Quellverhalten in der Schale anders; dies wird weiter unten diskutiert.

Am wichtigsten jedoch ist der Fall des Kern-Schale-Mikrogels mit der größten Menge an Schalenpolymer, d.h. mit der dicksten Schale: Hier tritt ein dritter Peak auf, und zwar bei einer Temperatur zwischen den LCSTs von Kern- und Schalenkomponente. Dieser Peak hat keinen offensichtlichen Bezug zu den beiden Polymeren. In Abbildung 2 erkennt man, dass alle drei Peaks auch beim Abkühlen beobachtet

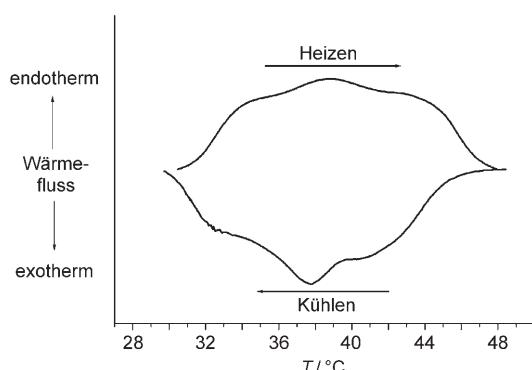


Abbildung 2: DSC-Heiz- und -Kühlkurve der Probe 5 aus einem PNIPAM-Kern-PNIPMAM-Schale-Mikrogel mit einem Kern-Schalen-Massenverhältnis von 1:2.50, aufgenommen bei 2 K min⁻¹.

wurden: Alle Übergänge waren voll reversibel und erschienen bei jedem Heiz-Kühl-Zyklus. In Anbetracht der oben erwähnten Peakverschiebungen kann dieser dritte thermische Übergang nicht als Überlagerung zweier unterschiedlicher Peaks von Kern und Schale erklärt werden.

Der Einfluss der Zusammensetzung auf den thermischen Übergang des Kernes kann mit einem relativ einfachen mechanischen Modell interpretiert werden: Es werden kugelförmige Kern-Schale-Mikrogel mit einem Gesamtradius R betrachtet. Jedes Partikel besteht aus einem PNIPAM-Kern mit dem Radius r und einer PNIPMAM-Schale der Dicke d . Es kann angenommen werden, dass die Dichten von PNIPAM und PNIPMAM ähnlich sind, sodass das Kern-Schale-Massenverhältnis durch Gleichung (1) ausgedrückt

$$\frac{m_{\text{Kern}}}{m_{\text{Schale}}} = \frac{r^3}{R^3 - r^3} = \frac{1}{a} \quad (1)$$

werden kann. Dabei ist a die relative Menge der PNIPMAM-Schale. Der Radius r des PNIPAM-Kerns kann durch Gleichung (2) bestimmt werden.

$$r = \frac{R}{\sqrt{1+a}} \quad (2)$$

Der Kern schrumpft beim Aufheizen des Systems von einer Temperatur unterhalb der LCST und verdrängt Wasser durch die wasserdurchlässige PNIPMAM-Schale, wobei das bei der DSC aufgenommene Wärmesignal direkt proportional zur geschrumpften Größe des Kerns $x = r_0 - r$ (r_0 : Kernradius bei 25 °C) ist. Der Kern und die Schale sind über eine Grenzschicht, in der sich die beiden Polymer-Netzwerke durchdringen, miteinander verbunden. Unter Annahme dieser Wechselwirkung von Kern und Schale kann die Temperaturverschiebung durch eine elastische Kraft in der Schale verstanden werden, die die thermodynamische Kraft teilweise ausgleicht und dadurch die Schrumpfkraft des Kerns verringert.

Der Gesamtbetrag der Schrumpfkraft F_K im Kern ist temperaturabhängig und kann durch Gleichung (3) beschrieben werden. Der Parameter k_K ist eine Materialkonstante des Kerns. Diese Kraft treibt den Schrumpfprozess im

$$F_K = k_K T \quad (3)$$

Kern bei erhöhten Temperaturen an und hängt mit den elastischen Kräften im PNIPAM-Netzwerk zusammen. Zur Beschreibung der elastischen Kraft im kugelförmigen Kern mit dem Radius r_0 kann das Hookesche Gesetz [Gl. (4)] angewendet werden. Dabei beschreibt $S_K = 4\pi(r_0 - x)^2$ die

$$\frac{F_K}{S_K} = \frac{k_K T}{4\pi(r_0 - x)^2} = -E_K \frac{x}{r_0} \quad (4)$$

Oberfläche, auf die die Kraft wirkt. Ist eine PNIPMAM-Schale anwesend, die den Kollaps des Kerns verhindert, kann die Schrumpfung durch Gleichung (5) beschrieben werden.

$$\frac{F_{KS}}{S_{KS}} = \frac{k_{KS} T'}{4\pi(r - x)^2} = -E_{KS} \frac{x}{r} \quad (5)$$

Der Index KS kennzeichnet eine Materialkonstante des Kern-Schale-Systems, und T' ist die wegen der Schale verschobene Peaktemperatur. Die von der elastischen Kraft hervorgerufene Verschiebung der Peaktemperatur lässt sich jetzt als Differenz der beiden oben genannten Temperaturen, berechnet bei x_p (der Kernschrumpfung bei der Peaktemperatur) ableiten [Gl. (6)].

$$\Delta T_p = 4\pi x_p \left(\frac{E_{KS}}{k_{KS}} \frac{(r_0 - x_p)^2}{r_0} - \frac{E_{KS}}{k_{KS}} \frac{(r - x_p)^2}{r} \right) \quad (6)$$

In Abbildung 3 sind die experimentell bestimmten und die berechneten Verschiebungen ΔT_p der Kern(PNIPAM)-Peaktemperatur dargestellt, die gut miteinander übereinstimmen. Je dicker die Schale, umso stärker ist die elastische Kraft und umso höher ist die Übergangstemperatur des Kerns. Das einfache Elastizitätsmodell erklärt ebenfalls das

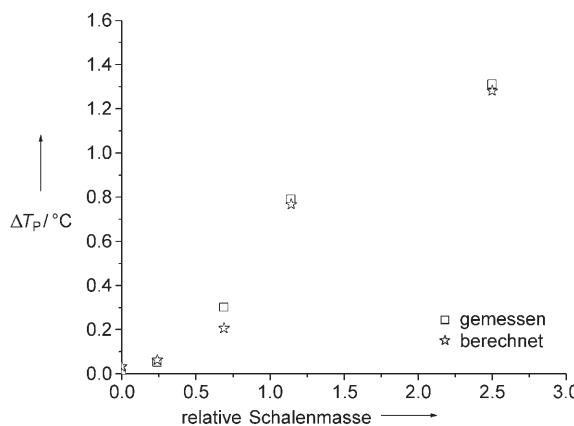


Abbildung 3. Verschiebung der Kern(PNIPAM)-Peaktemperaturen, ΔT_p , bestimmt mittels DSC und berechnet anhand des Elastizitätsmodells. Eine dicke Schale führt zu stärkeren elastischen Kräften und höheren Übergangstemperaturen.

Verhalten des zweiten Peaks. Liegt eine sehr dünne Schale vor, reicht ihre Dicke nicht aus, um der Schrumpfkraft des Kerns standzuhalten. Der Kollaps des Kerns führt dann wegen des verringerten Schalenvolumens zum Kollabieren der Schale bei niedrigen Temperaturen. Folglich ist die Peaktemperatur auf 41.7°C gesenkt. Bei allen anderen Proben kann die Schale sich dem Kollaps des Kerns widersetzen, und die Temperatur, bei der die Schale schrumpft, bleibt annähernd konstant bei ca. 44.5°C.

Die Probe mit der dünnen Schale ist vergleichbar mit Systemen, bei denen ein thermosensitives Polymer an ein starres Partikel gebunden ist.^[6] Bei derartigen Systemen reduziert das starre Substrat die Beweglichkeit der Ketten in der Schale, und der Übergang ist zu höheren Temperaturen verschoben. Im vorliegenden Fall kann der Kern als „aktives“ Substrat betrachtet werden, und der schrumpfende Kern verschiebt den Übergang des Schalenpolymers zu niedrigeren Temperaturen. Das Elastizitätsmodell kann allerdings das Auftreten eines dritten Peaks im Fall der sehr dicken Schale nicht erklären.

Unsere Arbeitsgruppe hat kürzlich ein Formfaktormodell für die Analyse von Kleinwinkelneutronenstreu(SANS)-Daten solcher Kern-Schale-Mikrogele eingeführt.^[4d] Dieses Modell ermöglicht die Bestimmung des Volumenbruchs der Polymersegmente in Kern und Schale sowie der Größe des Kerns und der Schalendicke. Die Auswertung von SANS-Daten, aufgenommen bei 39°C, wo der dritte Peak auftaucht, ergibt das in Abbildung 4 dargestellte Dichteprofil. Die Neutronenstreuungsdaten liefern zusätzliche Informationen über das Quellverhalten von Kern und Schale.

Die Quelleigenschaften des Schalenpolymers können anhand der Volumenänderung bei Herabsetzung der Temperatur von 50 auf 39°C diskutiert werden. Das in Lit. [4d] beschriebene Formfaktormodell ermöglicht die Berechnung des Schalenvolumens bei unterschiedlichen Temperaturen, wobei die abfallende Dichte an der Oberfläche berücksichtigt wird. Wir fanden heraus, dass die Volumenänderung der PNIPMAM-Schale bei Herabsetzung der Temperatur von 50 auf 39°C viel kleiner als in dem reinem PNIPMAM-Mikrogele

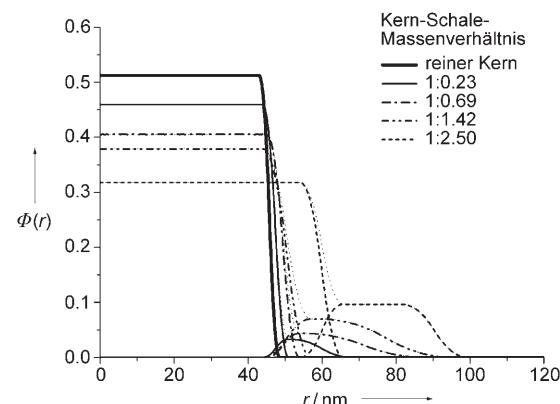


Abbildung 4. Mit SANS bestimmtes Profil der radalen Volumenfraktion $\phi(r)$ des Polymers von PNIPAM-Kern-PNIPMAM-Schale-Mikrogele und des reinen PNIPAM-Mikrogeles bei 39°C gegen den Abstand (r) vom Partikelzentrum.

ist. Nimmt man die Volumenänderung und die Enthalpie des reinen PNIPMAM-Mikrogeles als Referenz, so kann man das Verhältnis der experimentell bestimmten Enthalpiewerte (d.h. ΔH je Wiederholungseinheit in der Schale, normiert mit ΔH je Wiederholungseinheit im reinen Mikrogele) mit dem Verhältnis der Volumenänderungen der Schale und des reinen Mikrogeles vergleichen. Diese Daten sind in Abbildung 5 gezeigt; man sieht deutlich, dass die niedrigen En-

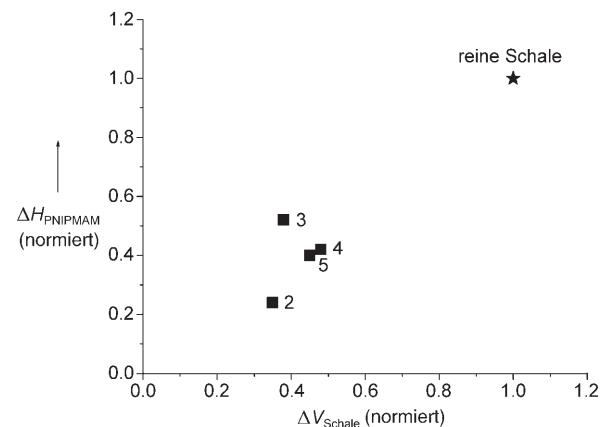


Abbildung 5. Normierte Übergangsenthalpie $\Delta H_{\text{PNIPMAM}}$ der Schalenkomponente im Kern-Schale-System gegen die normierte Volumenänderung ΔV_{Schale} der Schalenkomponente. Zur Normierung wurden die experimentellen Daten des reinen PNIPMAM-Mikrogeles verwendet.

thalpiewerte für den Schalenübergang mit dem niedrigeren Quellverhältnis korrelieren. Offensichtlich kann die PNIPMAM-Schale weniger quellen als ein reines PNIPMAM-Mikrogele, weshalb der Wärmefluss geringer ist.

Die Analyse der SANS-Daten liefert außerdem wichtige Informationen über die Größe des Kerns der Kern-Schale-Mikrogele. Im Vergleich zu dem reinen PNIPAM-Mikrogele-Kern (hervorgehobene Kurve in Abbildung 4) sind die Kerne in Kern-Schale-Systemen mit Massenverhältnissen bis zu 1:1.42 nur geringfügig größer. In Übereinstimmung mit dem oben angesprochenen Modell steigt die Größe des Kerns mit

wachsender elastischer Kraft der Schale, d. h. mit wachsender Schalendicke. In der Probe mit der dicksten Schale ist der Kern deutlich gestreckt.

Der DSC-Analyse zufolge wird der dritte Peak bei mittlerer Temperatur von zusätzlichen molekularen Wechselwirkungen hervorgerufen. Prinzipiell könnten diese aus den sich gegenseitig durchdringenden Netzwerken an der Grenzfläche von Kern und Schale resultieren; Gan und Lyon haben allerdings gezeigt, dass diese Schicht recht dünn ist^[7] und außerdem für alle Proben gleich sein sollte. Würde der dritte Peak nur durch die Grenzfläche hervorgerufen, müsste er bei jeder Probe auftreten. Die Tatsache, dass der dritte Peak nur bei der Probe mit der dicken Schale beobachtet wird, die zu einer signifikanten Ausdehnung des Kerns bei mittleren Temperaturen führt, lässt uns vermuten, dass der zusätzliche thermische Übergang durch die Öffnung von Wasserstoffbrücken zwischen mechanisch gestreckten Kettensegmenten hervorgerufen wird. Anders ausgedrückt: Die Konformatio-nen der Polymerketten in der Nähe der Grenzfläche werden verändert, wenn die elastische Kraft der Schale die thermodynamische Kraft während des PNIPAM-Übergangs überkompensiert. Diese veränderten Kettenkonformationen führen zur Bildung anderer Wasserstoffbrücken, aus deren Aufbrechen der zusätzliche thermische Übergang resultiert.

Fassen wir zusammen: Thermische Eigenschaften von PNIPAM-Kern-PNIPMAM-Schale-Mikrogele in D₂O wurden mit DSC untersucht. Die DSC-Thermogramme zeigen zwei Übergänge, die den thermischen Übergängen von Kern und Schale zugeordnet werden können. Mit zunehmender Schalendicke verschiebt sich der Kernübergang zu höheren Temperaturen, was mithilfe eines Elastizitätsmodells erklärt wurde. Umgekehrt kann ein kollabierender Kern die Übergangstemperatur einer dünnen Schale herabsetzen. Ein zusätzlicher thermischer Übergang wurde im Falle einer sehr dicken Schale detektiert; dies führt zu der Vermutung, dass das Gleichgewicht zwischen der aus der Temperaturerhöhung resultierenden thermodynamischen Kraft im Kern und der elastischen Kraft der Schale, die der Volumenänderung entgegenwirkt, zu einer Dehnung von Kettensegmenten führt; dadurch wird die Bildung zusätzlicher Wasserstoffbrücken ermöglicht. Auf diese Weise wird ein „chemo-mechanischer“ Prozess erzeugt. Offensichtlich führen die konkurrierenden thermodynamischen und elastischen Kräfte zu einem qualitativ veränderten Verhalten. Dies verdeutlicht die einzigartigen Eigenschaften vernetzter, mehrfach sensibler Kern-Schale-Nanomaterialien.

Experimentelles

Die thermischen Messungen wurden mit einer Pyris 1 DSC (Perkin-Elmer) durchgeführt. Als Probenhalter wurden Edelstahlriegel mit Siliconkautschukdichtungen verwendet. Als Referenz wurde ein Tiegel mit 30 mg D₂O eingesetzt. Während der Messung wurde die Umgebung der Probe mit Stickstoff gespült. Je Messung wurden etwa 30 mg einer 6-proz. (w/w) Mikrogeldispersion in D₂O eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde D₂O verwendet, um die Ergebnisse mit denen der Neutronenstreuungsexperimente (SANS) vergleichen zu können. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 25 bis 55 °C mit einer Heizgeschwindigkeit von 2 K min⁻¹ durchgeführt. Jede Probe durchlief mindestens zwei Heizläufe und einen Kühllauf, wobei alle

Übergänge voll reversibel waren und in jedem Heiz-Kühl-Zyklus auftraten. Für Probe 3 wurden unterschiedliche Heizgeschwindigkeiten (0,5, 1, 2, 5, 10 und 20 K min⁻¹) eingesetzt. Ein Einfluss der Heizgeschwindigkeit auf die Übergänge wurde nur bei Heizgeschwindigkeiten ≥ 10 K min⁻¹ beobachtet. Die Fehler der Berechnung der Enthalpien wurden aus den Peaks von mehreren Messzyklen bestimmt und waren $\leq 5\%$, in den meisten Fällen $\leq 1\%$. Alle Kern-Schale-Proben basieren auf demselben PNIPAM-Kern mit einem molaren Vernetzeranteil von 1,4%. Das reine PNIPMAM-Mikrogele sowie die PNIPMAM-Schale haben einen molaren Vernetzeranteil von 5%. Synthese, Entfernung löslicher Polymerketten durch Ultrazentrifugation sowie die Probenvorbereitung wurden bereits an anderer Stelle beschrieben.^[4c,d]

Eingegangen am 15. August 2005
Online veröffentlicht am 10. Januar 2006

Stichwörter: Gele · Kern-Schale-Partikel · Polymere · Thermochemie · Thermodynamik

- [1] a) G. E. Oosterrom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1878–1901; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1828–1849; b) S. E. Stiriba, H. Kautz, H. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9698–9699; c) R. Haag, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 280–284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 278–282; d) H. Huang, E. E. Remsen, T. Kowalewski, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3805–3806; e) T. K. Broich, P. A. Keifer, L. S. Shlyakhtenko, A. V. Kabanov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8236–8237.
- [2] R. Pelton, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *85*, 1–33.
- [3] a) C. D. Jones, L. A. Lyon, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8301–8306; b) S. Nayak, L. A. Lyon, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6874–6877; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6706–6709.
- [4] a) C. D. Jones, L. A. Lyon, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1988–1993; b) C. D. Jones, L. A. Lyon, *Langmuir* **2003**, *19*, 4544–4547; c) I. Berndt, W. Richtering, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8780–8785; d) I. Berndt, J. S. Pedersen, W. Richtering, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9372–9373.
- [5] H. Kawasaki, S. Sasaki, H. Maeda, *Langmuir* **2000**, *16*, 3195–3199.
- [6] a) M. Schönhoff, A. Larsson, P. B. Welzel, D. Kuckling, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7800–7808; b) S. Seelenmeyer, I. Deike, S. Rosenfeldt, C. Norhausen, N. Dingens, M. Ballauff, T. Narayanan, P. Lindner, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10471–10478.
- [7] D. Gan, L. A. Lyon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8203–8209.