

# Strategien zur Synthese kolloidaler Fluorapatitpartikel und Nanokomposite

-Wechselwirkung von Apatit mit organischen Reagenzien-

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von

SÖREN F. WILLIGEROTH

Kiel 2002

Referent: .....

Korreferent: .....

Tag der mündlichen Prüfung: .....

Zum Druck genehmigt: .....

.....

Der Dekan

## MEINEN ELTERN

„Was wir wissen ist geringfügig, was wir nicht wissen ist grenzenlos“.

Pierre-Simon Laplace (1749-1827)

## Danksagung

Ich danke Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Zimehl für die Möglichkeit, diese Arbeit auf dem interessanten Gebiet der Kolloidchemie anzufertigen, für die hilfreichen Anregungen und die Freiheit eigene Ideen zu entwickeln. Meinen Kollegen des Arbeitskreises Zimehl Heiko Frahm und Jovica Zorjanovic und der gesamten Arbeitsgruppe Lagaly danke ich für die gute Zusammenarbeit und für das angenehme Arbeitsklima.

Ein besonderer Dank geht an Klaus Beneke für die hilfreiche Unterstützung bei vielen kolloidchemischen Synthesen und für die aufschlußreichen Gespräche besonders über die Geschichte der Kolloidwissenschaften.

Enno Bojemüller danke ich herzlich für die Durchführung der N<sub>2</sub>-Gasadsorptionsmessungen. Ganz herzlich möchte ich mich bei Frau Schneeweiß für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme und AAS-Messungen bedanken. Großer Dank gilt ebenfalls Frau Cornellisen und Frau Pehlke für die Aufnahme der FT-IR-Spektren. Herrn Dr. G. Peters danke ich für die MAS-NMR-Messungen. Ich danke allen anderen Institutsangehörigen, die hier nicht namentlich erwähnt wurden.

Für die STXM-Aufnahmen und XANES-Messungen bedanke ich mich herzlich bei Prof. C. Jacobsen und Dr. T. Schäfer von der New York State University, Stony Brook, USA.

Prof. Dr. M. Hannig von der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten, Universitätskliniken des Saarlandes, danke ich für die TEM-Aufnahmen und gute wissenschaftliche Zusammenarbeit.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Methoden zur Charakterisierung</b>	<b>5</b>
	2.1 Pulverdiffraktometrie (XRD) .....	5
	2.2 Fourier-Transformation Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) .....	6
	2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDAX) .....	7
	2.4 Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse (TG/DTA).....	7
	2.5 N <sub>2</sub> -Gasadsorptionsmessungen .....	8
	2.6 Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Analyse (CHN) .....	9
	2.7 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) .....	9
	2.8 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) .....	10
	2.9 Elektronenmikroskopie (ELMI; TEM; REM) .....	11
	2.10 <sup>13</sup> C, <sup>31</sup> P Festkörper-Kernresonanz-Spektroskopie (MAS-NMR) .....	11
	2.11 Rasterröntgenmikroskopie (STXM) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES).....	13
<b>3</b>	<b>Strategien zur Synthese kolloidaler Fluorapatitpartikel</b>	<b>14</b>
	3.1 Materialien zur Synthese .....	15
	3.2 Homogene Fällung in wässrigen Systemen .....	16
	3.2.1 Fällung bei Raumtemperatur (25°C) .....	16
	3.2.2 Fällung im Dialysierschlauch.....	18
	3.2.3 Fällung unter Hydrothermalsynthesebedingungen .....	19
	3.2.4 Ziel und Strategien .....	20
	3.3 Scherinduzierte Fällung.....	21
	3.3.1 Fällung mit Schereinfluß.....	22
	3.3.2 Fällung in organischen Lösungsmitteln .....	24
	3.3.3 Umsetzung in den Großmaßstab .....	25
	3.3.4 Zusammenfassung.....	26

3.4 Scherinduzierte Fällung durch Vorlage fester Salze.....	27
3.4.1 Fällung durch Vorlage fester Salze und Zugabe von Wasser.....	28
3.4.2 Fällung in organischen Lösungsmitteln.....	30
3.4.3 Fällung von Ca/Sr-Fluorapatit.....	31
3.4.4 Umsetzung in den Großmaßstab.....	32
3.4.5 Zusammenfassung.....	32
3.5 Sonochemie.....	33
3.5.1 Fällung mit Ultraschall.....	35
3.5.2 Zusammenfassung.....	37
3.6 Synthese durch Verreiben fester Salze ohne Lösungsmittel.....	37
3.6.1 Verreiben mit Schereinfluß bzw. Ultraschall.....	38
3.6.2 Zusammenfassung.....	40
3.7 Templatsynthese mit ternären Mikroemulsionssystemen.....	40
3.7.1 Partielle Phasendiagramme (Zustandsdiagramme).....	41
3.7.2 Fällung aus Mikroemulsion.....	45
3.7.3 Fällung aus zwei Mikroemulsionen.....	47
3.7.4 Fällung aus O/W-Emulsion.....	48
3.7.5 Zusammenfassung.....	50
3.8 Miniemulsionen.....	50
3.8.1 Fällung aus Miniemulsion.....	51
3.8.2 Zusammenfassung.....	52
3.9 PIT-Emulsionen.....	53
3.9.1 Fällung aus PIT-Emulsion mit niedrigem Tensidgehalt.....	54
3.9.2 Zusammenfassung.....	54
3.10 Biomimetische Kristallisation.....	55
3.10.1 Fällung aus Gelatine durch Doppeldiffusion.....	55
3.10.2 Fällung aus Gelatine durch Einfachdiffusion.....	57
3.10.3 Fällung aus Gelatine.....	58
3.10.4 Zusammenfassung.....	59
3.11 Zusammenfassung und Ausblick.....	60

---

<b>4</b>	<b>Strategien zur Synthese fluorapatitartiger Nanokomposite</b>	<b>61</b>
	4.1 Materialien zur Synthese .....	63
	4.2 Nanokomposite aus wässrigen Systemen .....	64
	4.3 Nanokomposite aus ternären Mikroemulsionssystemen .....	65
	4.3.1 Polymerisation in Mikroemulsion .....	66
	4.3.2 Einkapselung aus Mikroemulsion.....	67
	4.3.2.1 Einkapselung mit einem Monomer.....	67
	4.3.2.2 Einkapselung mit einem Polymer .....	69
	4.4 Nanokomposite aus Miniemulsion .....	70
	4.5 Zusammenfassung .....	71
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der Syntheseansätze</b>	<b>72</b>
	5.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen .....	72
	5.2 Elektronenbeugungsmuster von Fluorapatit.....	75
	5.3 FT-IR-Spektroskopische Untersuchungen .....	75
	5.3.1 Fluorapatitansätze .....	75
	5.3.2 Nanokompositansätze .....	78
	5.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDAX).....	80
	5.4.1 Fluorapatitansätze .....	80
	5.4.2 Ca/Sr-Fluorapatitansätze.....	81
	5.5 TG/DTA-Untersuchungen .....	82
	5.6 N <sub>2</sub> -Gasadsorptionsmessungen .....	83
	5.7 CHN-Analyse der Nanokomposite .....	88
	5.8 AAS Untersuchungen zur Löslichkeit von Fluorapatit .....	89
	5.8.1 Probenvorbereitung .....	90
	5.8.2 Fluorapatitansätze .....	91
	5.8.3 Ca/Sr-Fluorapatitansätze .....	93
	5.9 Zusammenfassung.....	93
<b>6</b>	<b>Partikelcharakterisierung</b>	<b>95</b>
	6.1 Charakterisierung der kolloidalen Fluorapatitpartikel.....	95
	6.1.1 Scherinduzierte Fällung .....	95
	6.1.2 Scherinduzierte Fällung durch Vorlage fester Salze .....	102

6.1.3	Sonochemie .....	110
6.1.4	Synthese durch Verreiben fester Salze ohne Lösungsmittel .....	113
6.1.5	Templatsynthese mit ternären Mikroemulsionssystemen.....	116
6.1.6	Miniemulsionen .....	122
6.1.7	PIT-Emulsionen.....	124
6.1.8	Biomimetische Kristallisation .....	125
6.2	Charakterisierung der Nanokompositpartikel .....	126
6.3	Zusammenfassung.....	131
<b>7</b>	<b>Wechselwirkung von Apatit mit organischen Reagenzien</b>	<b>134</b>
7.1	Materialien .....	135
7.1.1	FT-IR-Spektroskopische Untersuchungen .....	135
7.1.2	<sup>13</sup> C, <sup>31</sup> P MAS-NMR-Spektroskopische Untersuchungen .....	136
7.1.3	STXM und XANES Untersuchungen.....	136
7.2	FT-IR-Spektroskopische Untersuchungen.....	136
7.2.1	Probenvorbereitung .....	137
7.2.2	FT-IR-Messungen.....	137
7.2.3	Zusammenfassung .....	142
7.3	<sup>13</sup> C, <sup>31</sup> P MAS-NMR-Spektroskopische Untersuchungen.....	142
7.3.1	Probenvorbereitung .....	143
7.3.2	<sup>13</sup> C CP MAS-NMR-Messungen .....	143
7.3.3	<sup>31</sup> P MAS-NMR-Messungen.....	148
7.3.4	Zusammenfassung .....	154
7.4	STXM und XANES Untersuchungen .....	155
7.4.1	Probenvorbereitung .....	155
7.4.2	STXM-Aufnahmen .....	156
7.4.3	XANES-Messungen .....	157
7.5	Zusammenfassung.....	160

<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>161</b>
	8.1 Materialwissenschaftlicher Teil .....	161
	8.2 Analytischer Teil .....	165
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>166</b>

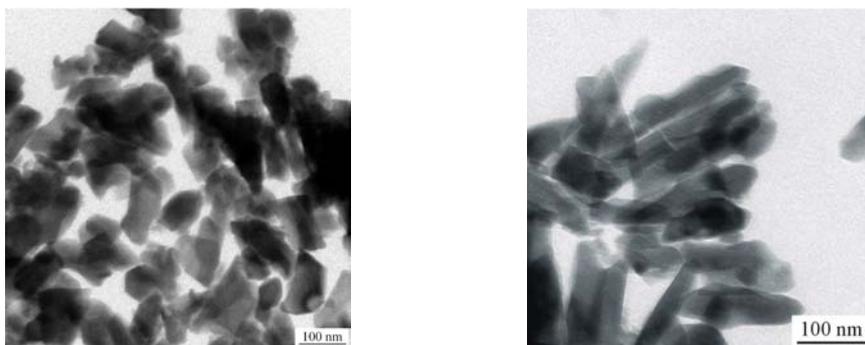


# Kapitel 1

## Einleitung

Natürliche Biomineralien besitzen eine besondere Charakteristik in Bezug auf ihre Kristallmorphologie und Materialeigenschaften. Zu den Biomineralien gehören Apatite und andere Calciumphosphate. Sie besitzen eine ausgezeichnete Biokompatibilität und sind daher seit Jahren von besonderem Interesse bei Materialwissenschaftlern, Chemikern und Medizinern [ELLIOTT, 1994]. Apatite sind für die Anwendung in der Industrie interessante Materialien z.B. als Adsorbentien, Ionenaustauscher und Biokeramiken.

Der biomineralische Hauptbestandteil des menschlichen kalzinierten Gewebes (z.B. Knochen, Zähne) ist Apatit. Zahnschmelz besteht zu 95 Gew% aus Apatit und ist damit die härteste Substanz im menschlichem Körper [SCHROEDER, 1982]. Das natürliche kalzinierte Gewebe besteht aus Nanokristalliten (130 x 30 nm für Zahnschmelz, 20 x 4 nm für Dentin und 25 x 3 nm für Knochen) [LEGEROS, 1991] (Abb. 1.1). Ein typischer Apatit ist der kristalline Fluorapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ). Fluorapatit ist biokompatibel und durch seine in vivo Unlöslichkeit schwer bioresorbierbar. Der Fluoridanteil im Zahnschmelz stabilisiert die Apatitstruktur und macht ihn widerstandsfähiger gegen Säureangriffe.



**Abb. 1.1** TEM-Aufnahmen von Zahnschmelzkristalliten [HANNIG, 2001].

Zur Behandlung kariöser Zähne werden künstliche Füllungsmaterialien eingesetzt, z.B. Amalgam, Kunststofffüllungen oder organische/anorganische Komposite. Bisher war Amalgam, das neben Silber und Quecksilber andere Metalle, wie Zinn und Kupfer enthält weltweit der am häufigsten eingesetzte Füllungswerkstoff.

Eine Alternative zu Amalgam stellen die Komposite dar. Diese modernen Zahnfüllmaterialien bestehen zu rund einem Viertel aus polymerisierbaren Monomeren, sie bilden die Matrix, und zu drei Vierteln aus feinstteiligen anorganischen Füllkörpern. Als organische Monomere werden z.B. Dimethylacrylate eingesetzt [BRADEN ET AL., 1997].

Die Füllung muß nicht nur hohen Kaukräften, sondern auch dem Angriff verschiedenster Speisen, die wir zu uns nehmen, standhalten. Das Füllungsmaterial muß sich durch eine deutliche verringerte Polymersiationschumpfung auszeichnen. Auch meßbare Mengen von Restmonomeren und Füllmaterial sollen sich weder in wässriger Lösung noch durch Milchsäurebehandlung nachweisen lassen.

Diese speziellen biomedizinischen Anforderungen veranlaßten Forschung bzw. Materialwissenschaft, verschiedene Synthesestrategien zur Herstellung von organisch/biomineralischen Kompositmaterialien zu entwickeln [DE GROOT, 1980, 1984; LIN, 1994]. Die Komposite benötigen ein genaues Design der Größe und Morphologie der Biomineralkristallite. Außerdem ist die Art des organischen Materials, das die Biomineralien bzw. Fluorapatite einbettet, wichtig. Dabei sollte das organische Reagenz im Idealfall mit dem Fluorapatit chemisch wechselwirken, so daß zwischen beiden Materialien ein fester Verbund entsteht. Diese Voraussetzung hat einen entscheidenden Effekt auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kompositmaterials.

Das erforderliche Design der Biomineralien führt zur Nanotechnologie. Sie wird zu einer der wichtigsten Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts gezählt. Die Vorsilbe "Nano" bedeutet auf griechisch soviel wie Zwerg. Ein Nanometer entspricht dem millionsten Teil eines Millimeters. Wolfgang Ostwald hat die Kolloidchemie im Nanobereich bereits schon 1915 in seinem Werk „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ [OSTWALD, 1915] beschrieben. Nanopartikel sind Agglomerate aus mehreren Atomen oder Molekülen. Zur Synthese von Nanopartikeln wurden bisher zwei Wege in Forschung und Entwicklung eingeschlagen. Einerseits wurde in der unbelebten Natur durch stetig kleiner hergestellte Materialien der Weg in den Nanobereich eingeschlagen. Andererseits wurde versucht, die in der belebten Natur ablaufenden Vorgänge der sich selbst organisierenden Strukturen zu

verstehen und für die Synthese zu nutzen. Nanopartikel weisen zudem veränderte physikalische und chemische Eigenschaften als die Festkörper im Mikrometerbereich auf. Wenn es gelingt, diese atomare und molekulare Dimension sicher zu beherrschen, entstehen die Voraussetzungen für die Optimierung von Produkteigenschaften im Bereich der Medizintechnik (Prothesen, Knochenersatzstoffe, Zahnfüllstoffe etc.). Die Beherrschung der kolloidchemischen Prozesse bei der Herstellung ist zudem wichtig, um Reproduzierbarkeit und eine große Ausbeute zu erzielen.

Im Zahnschmelz übernehmen Apatitkristallite wichtige Stützfunktionen. Apatit kann durch bestimmte Zellen aus Phosphat und Ca-Ionen erzeugt werden. Dazu werden zunächst in einer Kollagenmatrix aus organischen Phosphaten (vermutlich Glucose-6-phosphat) so lange Phosphationen freigesetzt, bis das Löslichkeitsprodukt für Calciumphosphat überschritten ist und Apatit auskristallisiert. Jedoch ist es zur Zeit noch nicht möglich, diesen Prozeß zur Herstellung von Zahnfüllstoffen künstlich zu simulieren, damit wird der „Zahnschmelz aus dem Reagenzglas“ [KNIEP, 1996] zunächst Science Fiction bleiben.

Mit fluorapatitartigen Nanokompositpartikeln wird es möglich sein ein Zahnmaterial zu entwickeln, das dem natürlichen Zahnschmelz gleicht. Fluoride in Zahnfüllmaterialien fördern die Wiedereinlagerung von Schmelzbestandteilen in den Zahn. Zusätzlich muß eine organische Matrix eingesetzt werden, die diese Partikel physikalisch und chemisch einbettet. Es müßte ein Zahnfüllstoff entwickelt werden, der nicht nur durch physikalische Kräfte in der Kavität anhaftet, sondern zusätzlich chemische Bindungen mit dem natürlichen Zahnschmelz eingehen kann, um dadurch optimal dem Zahn angepasst zu sein.

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer fluorapatitartiger Kompositmaterialien im Nanometerbereich. Das Interesse lag in der Entwicklung neuer Verfahren, mit denen Nanopartikel von definierter und einheitlicher Größe industriell hergestellt werden können, um bereits existierendes Biomaterial zu verbessern.

Die synthetisierten kolloidalen Fluorapatite und Nanokomposite sollten den Kristalliten des menschlichen Zahnschmelzes in Kristallinität, Morphologie und Größe ähneln. Dazu wurden viele neuartige Synthesestrategien angewendet. Zudem sollte bei der Herstellung für die industrielle Anwendung eine gute Ausbeute erzielt werden. Eine Möglichkeit war es, Fluorapatitkristallite durch Fällungsreaktion in wässrigen Systemen zu erhalten. Durch Variation der Salzkonzentrationen, durch Einsatz von Scherkräften oder Ultraschall, durch

Vorgabe unterschiedlicher organischer Templatsysteme oder durch Zusatz von Tensid und Kohlenwasserstoff sollten Partikel im Nanobereich produziert werden.

Zum anderen lag das Interesse bei der Entwicklung eines neuen Kompositmaterials mit neuen Synthesestrategien durch Einkapselung der hergestellten FAp mit einem organischem Monomer. Das organische Monomer sollte auf der Oberfläche adsorbiert werden und die darauffolgende Polymerisation sollte zur Einkapselung des anorganischen Teilchens mit einem Polymer führen.

Das Zusammenspiel dieser Mechanismen sollte aufklärt und die entscheidenden Einflußgrößen, mit denen die Fällungs- und Einkapselungsvorgänge gesteuert und Partikel einer bestimmten gewünschten Größe hergestellt werden können, identifiziert werden.

Die Arbeit besteht aus einem materialwissenschaftlichen und analytischen Teil. Im materialwissenschaftlichen Teil werden kolloidale Fluorapatitpartikel und fluorapatitartige Kompositmaterialien im Nanometerbereich durch neuartige Synthesemethoden vorgestellt (Kap. 3 und 4) und charakterisiert (Kap. 5 und 6). Im analytischen Teil der Arbeit wird die Wechselwirkung zwischen Apatit und organischen Reagenzien untersucht und durch Anwendung unterschiedlichster Methoden analysiert (Kap. 7).

# Kapitel 2

## Methoden zur Charakterisierung

### 2.1 Pulverdiffraktometrie (XRD)

Zur Kontrolle der Phasenzusammensetzung und Kristallinität wurden die Reaktionsprodukte mit der Pulverdiffraktometrie (X-ray Diffraction; XRD) [WEST, 1992] untersucht. Die Ergebnisse von Phasenzusammensetzung und Kristallinität werden in Kapitel 5 behandelt und diskutiert.

Die röntgenographische Charakterisierung der isolierten Ansätze erfolgte an einem Pulverdiffraktometer D 5000 (Siemens) mit Cu  $K\alpha_1$ -Strahlung (1,5405 Å) im Bereich von 20° bis 60° 2 $\theta$  mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von 0,4° min<sup>-1</sup> und einer Schrittzeit von 4 s. Die Kristallinität der Proben wurde mit Hilfe der JCPDS<sup>1</sup> Pulverdiffraktometrie Datenbank identifiziert. In dieser sind Pulverdiffraktogramme (PD) der meisten bekannten anorganischen Feststoffe in einer auf dem neuesten Stand gehaltenen Pulver-Röntgenbeugungsdatei niedergelegt.

---

<sup>1</sup> JCPDS FILES, Swarthmore, Pennsylvania, USA.

## 2.2 Fourier-Transformation Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Fourier-Transformation Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) zur Untersuchung der hergestellten Fluorapatite und Nanokomposite (Kap. 5) und für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zur Wechselwirkung organischer Materialien mit Apatit (Kap. 7) angewendet.

Ein wichtiges Hilfsmittel zur Ermittlung der Struktur organischer und anorganischer Verbindungen ist die IR-Spektroskopie. Über Frequenzen, mit denen die Atome relativ zueinander schwingen, läßt sie bei geringem Substanzbedarf Schlüsse zur Bestimmung der Geometrie, der Symmetrie und der Art der Bindung zu. Da die Frequenzen von Molekülschwingungen im Bereich von  $10^{12}$  bis  $3 \cdot 10^{14}$  Hz liegen, können sie direkt als Absorption im IR-Spektrum gemessen werden. Die gemessenen Absorptionsbanden sind charakteristisch für die im Molekül vorliegenden Bindungsarten und -typen [SIEBERT, 1966].

Die Messung im Fernen Infrarot Bereich (FT-FIR) deckt einen Bereich von 80 bis  $550 \text{ cm}^{-1}$  ab. Die Messung im Mittleren Infrarot Bereich (FT-IR) wird in einem Bereich von 500 bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt. Die Auflösung betrug  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Zur spektroskopischen Messung wurde ein FT-FIR-Spektrometer IFS-66 mit Michelson Interferometer (Bruker Analytik) und ein FT-IR-Spektrometer Genesis (ATI Mattson) verwendet.

*Zur Messung der FT-FIR-Spektren wurden 10 mg der Probe mit 100 mg Polyethylen vermischt. Das Gemisch wurde unter einem Druck von  $5 \text{ t cm}^{-2}$  zu einer Tablette gepreßt.*

*Zur Messung der FT-IR-Spektren wurden 1 bis 1,5 mg der pulverisierten Probe mit 300 mg trockenem KBr innig verrieben. Das Gemisch wurde unter einem Druck von  $10 \text{ t cm}^{-2}$  zu einer Tablette gepreßt.*

## 2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDAX)

Zur Überprüfung der elementaren Zusammensetzung der Apatite und Nanokomposite wurde die energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy dispersive analysis of X-rays; EDAX) eingesetzt (Kap. 5).

Durch das Einstrahlen von Elektronen auf eine Probe entstehen Röntgenquanten, die von einem Spektrometer detektiert werden. Da die Energie der Röntgenquanten elementspezifisch ist, ermöglicht die EDAX eine Elementaranalyse der Oberfläche. Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls ist abhängig von der Beschleunigungsspannung bzw. vom Winkel des Strahls zur Probe und liegt bei ca. 2-3  $\mu\text{m}$ . Durch das Rastern der Probe wird es möglich, eine örtliche Verteilung der Elemente auf der Oberfläche zu bestimmen.

Das energiedispersive Röntgenspektrum wurde an einem Philips XL 30 ESEM mit PGT-IMIX PTS EDAX-System mit Wolframglühelektrode bei 30 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen.

## 2.4 Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse (TG / DTA)

Die Untersuchung der Ansätze mit der simultanen Thermogravimetrie (TG) und Differenz-Thermoanalyse (DTA) sollte demonstrieren, bis zu welcher Temperatur die kristalline FAp-Phase stabil bleibt (Kap. 5).

Bei der TG wird die Masse oder die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit (isotherm) gemessen. Damit auch die Schritte einer Reaktion, welche ohne Masseänderung ablaufen, jedoch mit einer Wärmetönung verbunden sind, thermisch untersucht werden können, wird die Thermogravimetrie meist mit der DTA gekoppelt. Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer Vergleichsprobe gemessen, während beide einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm unterworfen werden. Die thermischen Messungen wurden mit einem STA 429 TG-DTA-Meßgerät (Netzsch) durchgeführt.

*Zur Messung wurden wenige Milligramm der FAp-Probe in einen  $Al_2O_3$ -Tiegel eingewogen und anschließend unter einem Luftstrom von 100 ml / min mit einer Heizrate von  $6^\circ C / min$  von  $20^\circ C$  auf  $1200^\circ C$  aufgeheizt.*

### 2.5 $N_2$ -Gasadsorptionsmessungen

Die spezifische Oberfläche  $S$  [ $m^2/g$ ] der Syntheseansätze wurde durch  $N_2$ -Gasadsorptionsmessungen bestimmt (Kap. 5).

Stickstoffadsorptions- und desorptionsisothermen wurden volumetrisch bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs ( $T = 77\text{ K}$ ) bestimmt [KRUSE, LAGALY, 1988]. Dazu wurde eine automatische computergesteuerte Gasadsorptionsapparatur verwendet [EWALD, 1993]. Die spez. Oberfläche  $S_{BET}$  [ $m^2/g$ ] wurde ohne Einbeziehung von Mikroporen mit Hilfe des Zylindermodells nach der **Brunauer-Emmett-Teller (BET)** Methode berechnet [GREGG, SING, 1982; ROUQUEROL ET AL., 1999]. Falls Mesoporen (Porendurchmesser  $d > 2\text{ nm}$ ) detektiert wurden, wurde dies durch den Hystereseverlauf der Isothermen erkannt.

Wenn Mikroporen ( $d < 2\text{ nm}$ ) vorhanden sind, ergibt die Auswertung der Adsorptionisothermen von porösen Substanzen nach dem BET-Modell keinen physikalischen sinnvollen Wert für die Oberfläche. Die mit der BET-Gleichung errechneten Oberflächen von mikroporösen Substanzen sind zu groß. Deshalb ist eine Porenanalyse sehr wichtig. In der Regel werden die gemessenen Isothermen mit Standardisothermen porenfreier Substanzen verglichen und ein sogenanntes  $t$ -Diagramm erstellt. Bei den  $t$ -Diagrammen [LIPPENS UND DE BOER, 1965] wird für jedes Druckverhältnis  $p/p^\circ$  die adsorbierte Gasmenge  $n$  der gemessenen Isotherme gegen die statistische Schichtdicke  $t$  [nm] aufgetragen. Die statistische Schichtdicke wird aus einer Standardisotherme für jeden Relativdruck berechnet. Vorausgesetzt das Adsorptionsverhalten der Standardisothermen ist mit dem der experimentell ermittelten vergleichbar, ist ein linearer Zusammenhang zwischen beiden adsorbierten Mengen beider Isothermen vorhanden, und es kann eine Gerade durch die  $t$ -Kurve gelegt werden. Aus der Steigung des linearen Abschnittes der  $t$ -Kurve bei relativ niedrigen Drücken wird die spez. Oberfläche  $S_{t-Plot}$  und aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate das Mikroporenvolumen berechnet [LECLOUX, PIRARD, 1979]. Bei unporösen Substanzen ist die  $t$ -Kurve eine Gerade, die durch den Ursprung läuft.

Die Meßpunkte wurden in Schritten von  $p/p^\circ = 0,04$  aufgenommen. Der Endpunkt des Adsorptionszweiges wurde bei  $p/p^\circ = 0,965$ , der des Desorptionszweiges bei  $p/p^\circ = 0,005$  gewählt. Die Isothermen wurden mit einem von W. Ewald geschriebenen Programm ausgewertet [EWALD, 1993].

*Zur Messung wurden 0,5 bis 1 g der FAp-Probe in ein Glaskolben eingewogen und anschließend 1 d bei RT im Ölpumpenvakuum bei etwa  $10^{-2}$ Torr getrocknet. Die gesamte Messung dauerte je nach Probe 3 bis 8 h.*

## 2.6 Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Analyse (CHN)

Um den Anteil an organischen Material in den Nanokompositansätzen zu bestimmen, wurde eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Analyse (CHN-Analyse) durchgeführt (Kap. 5).

Die CHN-Analyse bestimmt den prozentualen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in der Probe. Die CHN-Analyse wurde mit einem CHN-Euro EA Elemental Analyzer (EuroVector, Instruments & Software) durchgeführt.

## 2.7 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Die Bestimmung der Löslichkeit der hergestellten Apatite wurde über die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) durchgeführt [WELZ, 1983]. Zur AAS-Messung wurde ein Atomabsorptionsspektrometer AAnalyst 300 von Perkin Elmer verwendet. Die Calciumkonzentration wird in ppm Ca [mg / l] angegeben, was in Kap. 5.8 näher erläutert wird.

## 2.8 Photonenkorrelationspektroskopie (PCS)

Zur Messung der mittleren Teilchengröße der synthetisierten Fluorapatitpartikel, wurde die Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) angewendet (Kap. 6).

Bei der Photonenkorrelationspektroskopie [UZGIRIS, 1981] wird die Intensitätsfluktuation des Streulichts, die auf die Brownsche Molekularbewegung zurückzuführen ist, gemessen. Die PCS gehört zu den Standardmethoden zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße im Submikrometerbereich, d.h. unter 1  $\mu\text{m}$ . Aus der PCS wird der hydrodynamische Durchmesser nach der Stokes-Einsteinschen Gleichung erhalten:

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

mit  $d_H$  = hydrodynamischer Durchmesser,  $\eta$  = Viskosität,  $D$  = Diffusionskoeffizient.

Dieser beschreibt die Bewegung der Teilchen in der Flüssigkeit. Daher wird eine gebundene Hülle von Solvensmolekülen im sogenannten hydrodynamischen Durchmesser berücksichtigt.

Die Auswertung der Streulichtfluktuation ist bei Kenntnis der Wellenlänge des Lasers, des Streuwinkels, des Brechungsindex der Lösung und der Korrelationsfunktion, die vom Rechnerprogramm erstellt wird, eine direkte Möglichkeit zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Aus diesem läßt sich über die Stokes-Einstein-Gleichung der hydrodynamische Teilchendurchmesser errechnen. Aus den PCS-Messungen wird eine intensitätsgewichtete Verteilung erhalten. Zum Vergleich mit den mittleren Teilchengrößen aus Elektronenmikroskopieaufnahmen wurde diese in eine anzahlgewichtete logarithmische Verteilung umgerechnet.

Die PCS-Messungen wurden mit einem Brookhaven ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation) mit Sizing Option ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ , 15 mW, Detektor bei  $90^\circ$ ) vorgenommen.

*Wenige Milligramm der Proben wurden in 20 ml 0,2 %iger wässriger  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung 30 Minuten lang in einem Ultraschallbad (Bandelin Sonorex RK 100) dispergiert, anschließend wurden 2 bis 3 ml dieser Dispersion vermessen. Die Teilchengrößenbestimmung einer Probe wurde mehrmals (15 mal) durchgeführt.*

## 2.9 Elektronenmikroskopie (ELMI; TEM; REM)

Die Elektronenmikroskopie (ELMI) mit ihrer hohen Auflösung bzw. Vergrößerung eignet sich gut, um direkt die Teilchengröße und -morphologie zu charakterisieren [RUSKA, 1987] (Kap. 6).

Es wurden zwei elektronenmikroskopische Verfahren zur Teilchencharakterisierung eingesetzt. Für Ansätze, deren gemessene mittlere Teilchengröße (PCS) unterhalb von 0,1  $\mu\text{m}$  lag, wurde die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und oberhalb 0,1  $\mu\text{m}$  die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt.

Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem LEO 912 Transmissionselektronenmikroskop (LEO Elektronenmikroskopie) mit einer Vergrößerung von 200.000 bis zu 300.000 vorgenommen. Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Philips XL 30 Rasterelektronenmikroskop mit einer Vergrößerung von 160 bis 3500 erhalten.

*Zur hochauflösenden TEM-Messung wurden die Proben in einem Tropfen lichtpolymerisierbarem Material eingebettet. Die eingebetteten Proben wurden mit einem Ultracut E ultramicrotome (Reichert) mit einer Diamantschneide in ultradünne Teile geschnitten. Die Proben wurden auf ein Pioloform F-ummanteltes Kupfergitter (Wacker-Chemie) gegeben und anschließend untersucht.*

*Zur REM-Messung wurden wenige Milligramm der Probe auf eine Graphitfolie aufgebracht, die wiederum auf einem Aluminiumprobenträger befestigt war.*

## 2.10 $^{13}\text{C}$ , $^{31}\text{P}$ Festkörper-Kernresonanz-Spektroskopie (MAS-NMR)

Zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Hydroxylapatit (HAp) und organischen Materialien wurde die MAS-(magic angle spinning)-NMR-Spektroskopie angewendet (Kap. 7). Es wurden  $^{13}\text{C}$  CP (cross polarization) MAS- und  $^{31}\text{P}$  SP (single puls) MAS-NMR-Methoden angewendet. Mit der NMR-Spektroskopie lassen sich Aussagen zu der chemischen Umgebung von  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kernen treffen [ELLIOTT, 1994].

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte mit einem Puls-Fourier-Transform-(PFT)-Spektrometer AM 400 (9,4 Tesla) der Fa. Bruker mit Multikernprobenkopf und  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplungseinheit. Die Datenverarbeitung erfolgte mit einer Bruker X32 Work Station. Die  $^{13}\text{C}$  CP (cross polarization) MAS- und  $^{31}\text{P}$  SP (single puls) MAS-NMR Spektren wurden bei 100,6 MHz und 163,7 MHz aufgenommen, wobei die Rotationsfrequenz des Rotors bei 5 kHz und 6 kHz lag. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Natrium-3-trimethylsilyltetradetero-propionat (TSP) für  $^{13}\text{C}$  und auf  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%ig) für  $^{31}\text{P}$ . Die MAS-NMR-Spektren ( $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$ ) wurden bei Rotationsfrequenzen von 5 kHz und 6 kHz aufgenommen, um die durch chemische Anisotropie entstehenden „spinning sidebands“ der Proben zu lokalisieren.

Jede Resonanz liefert drei Parameter: Chemische Verschiebung, Linienbreite und Intensität (relative Integralfäche). Diese werden durch die Molekülstruktur der betreffenden Materialien verursacht. Die chemische Verschiebung wird z.B. negativer bei sinkender Elektronendichte am Kern, also stärker hochfeldverschoben. Die Elektronendichte ist abhängig von den Bindungspartnern, von der Koordination des Kerns, von z.B. C-O- bzw. P-O-Bindungslängen und Bindungswinkeln.

Die Spektren wurden mit dem Programm WIN-NMR 1D ausgewertet. Die Linienbreite und die relativen Integralfächen wurden mit dem Unterprogramm Deconvolution (Peakentfaltung) angenähert. Zur Peakentfaltung wurden als Linienform 100% Gaußkurven vorgegeben.

## 2.11 Rasterröntgenmikroskopie (STXM) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES)

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Apatit mit organischen Materialien wurde die Rasterröntgenmikroskopie (Scanning transmission X-ray microscopy; STXM) und die Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy; XANES) in Zusammenarbeit mit PROF. C. JACOBSEN und DR. T. SCHÄFER an der X-1A-Beamline, New York State University, Stony Brook, USA angewendet [JACOBSEN ET AL., 1991; MASER ET AL., 1998; NIEMEYER ET AL., 1994; THIEME ET AL., 1994] (Kap. 7).

Die Auflösung der STXM liegt zwischen der des Lichtmikroskops und Elektronenmikroskops, die eingesetzt wurde, um das organische Material auf dem behandelten HAp-Agglomeraten sichtbar zu machen. Dazu wurden Bilder an der Kohlenstoff-Absorptionskante aufgenommen, was ein Vorteil gegenüber anderen Abbildungs- und Mikroskopietechniken ist, wenn man Systeme mit unterschiedlichen Komponenten sichtbar machen will.

# Kapitel 3

## Strategien zur Synthese kolloidaler Fluorapatitpartikel

Apatite können durch trockene und nasse Synthesemethoden hergestellt werden. Die Bedeutung und die Komplexität der Apatite wird dadurch reflektiert, daß deren Synthese und Struktur das Thema einer Vielzahl von Aufsätzen und Übersichtsartikeln sind [ELLIOTT, 1994].

Die Festphasenreaktion wird für die Herstellung einiger Metallphosphate benutzt, wobei eine kontrollierte Morphologie der Teilchen schwer zu erreichen ist. Zudem wird bei der Festphasenreaktion mehr Energie verbraucht als bei der Reaktion in wässrigen Systemen, mit Ausnahme der Hydrothermalsynthese bei erhöhten Temperaturen.

Die homogene Fällungsreaktion in wässrigen Systemen wird oft angewendet, um kristalline und gleichförmige Teilchen zu erhalten. In Hinblick auf die Energieersparnis und die Möglichkeit vieler Variationen bei den Herstellungsbedingungen hat die Fällung in wässrigen Systemen bei niedriger Temperatur an Bedeutung gewonnen. Um Biomaterialien auf mineralischer Basis wie Fluorapatit (FAP) zu synthetisieren, ist es wichtig, die letztendlich maßgeschneiderten Mineralkomponenten durch wirtschaftlich günstige, und vor allem schnelle Synthesemethoden zu erhalten [WILLIGEROTH ET AL., 2002].

Daher wurde in dieser Arbeit vor allem Wert auf einen Vergleich der verschiedenen Syntheserouten zur Herstellung von kolloidalen Fluorapatitteilchen gelegt. Die Charakterisierung der Ansätze wird in Kap. 5 und 6 vorgenommen.

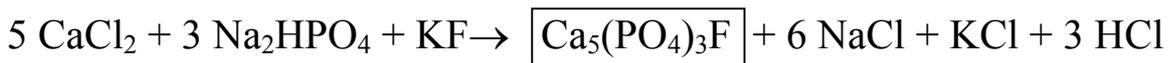
### 3.1 Materialien zur Synthese

Im einzelnen wurden folgende Materialien zur Synthese kolloidaler Fluorapatitpartikel eingesetzt:

- *Calciumchlorid Hexahydrat ( $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck, reinst)*
- *Dinatriumphosphat Dodecahydrat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck, z.A.)*
- *Kaliumfluorid (KF) bzw. Natriumfluorid (NaF) (Merck, z.A.)*
- *Strontiumchlorid Hexahydrat ( $\text{SrCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck, z.A.)*
- *Ethanol (Merck, absolut)*
- *Aceton (Merck, reinst)*
- *2-Propanol (Merck, reinst)*
- *n-Oktan (Fluka, z.A.)*
- *n-Heptan (Fluka, z.A.)*
- *Cyclohexan (Riedel-de Haën, z.A.)*
- *Diethylcyclohexan (Cognis)*
- *Gelatine (weiß, gemahlen, RUF Lebensmittelwerk KG)*
- *Empilan KB6ZA (nichtionisches Tensid; Laurylalkohol kondensiert mit 6 mol Ethylenoxid / mol) (Albright & Wilson)*
- *Sorbitanmonooleat (Span 80) (Merck, zur Synthese)*
- *Isoceteth-20 (Uniqema)*
- *Tegin Iso (Glycerinisostearinsäureester) (Tensid vom Typ O/W aus partiellen Estern des Glycerins) (Goldschmidt),*
- *Cococaprylat (Kokosfettsäureester) (Cognis),*
- *Caprictriglycerid (Kokosfett) (Hüls)*
- *Glycerin (Cognis)*

## 3.2 Homogene Fällung in wässrigen Systemen

Zur Synthese durch Fällung in wässrigen Systemen werden in dieser Arbeit neue Syntheserouten vorgestellt. Zunächst wurde zur Herstellung von Fluorapatit (FAP) eine klassische Fällungsreaktion aus wässriger Lösung durchgeführt. Die Reaktion läßt sich in der folgenden stöchiometrischen Reaktionsgleichung zusammenfassen:



Die Fällung von FAP gehört zu den sogenannten Aufbaureaktionen. Eine chemische Verbindung fällt noch nicht aus, wenn das Löslichkeitsprodukt gerade erreicht wird, sondern erst bei einer gewissen Übersättigung der Lösung. Keime, die zu Primärteilchen heranwachsen, können sich erst bei ausreichender Übersättigung bilden. Die Synthese kolloidaler Teilchen erfordert daher eine ausreichende Übersättigung, damit in kurzer Zeit möglichst viele Keime gebildet werden, sowie verdünnte Lösungen, damit der Materialvorrat rechtzeitig zu Ende geht [LAGALY ET AL., 1997].

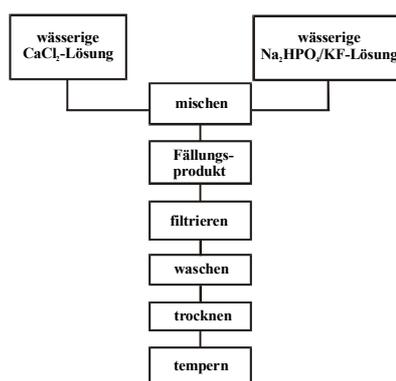
### 3.2.1 Fällung bei Raumtemperatur (25 °C)

Verschiedene Fällungsreaktionen bei Raumtemperatur (RT) wurden durchgeführt, wobei die Salzkonzentrationen der Fällungslösungen konstant gehalten wurden. In einer Synthesevariante wurde das Ansatzvolumen verändert. Zusätzlich wurden verschiedene Temperbedingungen getestet. Die genauen Angaben zu den Synthesevariationen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Fällungsreaktion wird in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

*Eine 0,080 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,027 M KF-Lösung (pH 9) wurde unter Rühren mit einem Magnetrührer mit einem Tropftrichter langsam zu einer 0,133 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung (pH 5) in eine 250 ml bzw. 5 l PE-Weithalsflasche gegeben. Nach Zugabe weniger Tropfen war eine deutliche Trübung der Mischung sichtbar. Die Lösung erreichte nach der vollständigen Fällung einen konstanten pH-Wert von 4,5. Das Fällungsprodukt wurde filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und 24 h bei RT getrocknet. Das resultierenden Produkt wurde anschließend getempert.*

**Tab. 3.1** Übersicht der Ansätze aus der homogenen Fällung bei Raumtemperatur

Ansatz	Salzkonzentration [mol/l]		Ansatz- volumen [ml]	Tempern [°C; h]
	CaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /KF		
103	0,133	0,080/ 0,027	100	-----
116	0,133	0,080/ 0,027	100	400; 6
115	0,133	0,080/ 0,027	100	600; 6
114	0,133	0,080/ 0,027	2000	800; 4

**Abb. 3.1** Schematische Darstellung der homogenen Fällung bei Raumtemperatur.

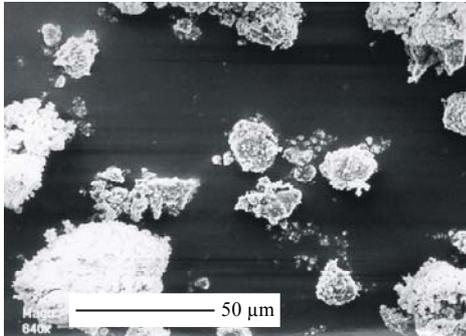
Die Ergebnisse der homogenen Fällung in wässrigen Systemen werden in diesem Kapitel vorgestellt und diskutiert, dabei wurden folgende Charakterisierungsmethoden verwendet, die im Einzelnen in Kap. 2 vorgestellt wurden:

- Pulverdiffraktometrie, Infrarot-Spektroskopie, Elektronenmikroskopie

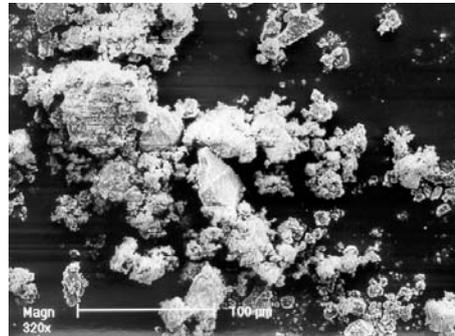
Die pulverdiffraktometrischen und infrarotspektroskopischen Untersuchungen demonstrieren, daß alle hergestellten Ansätze in der phasenreinen Fluorapatitstruktur kristallisierten (Kap. 5). Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 3.2) zeigen, daß die Kristallite zum Teil stäbchenförmige Gestalt besaßen. Es sind auch formlose Teilchen und Aggregate im Mikrometerbereich zu sehen. Die Synthesevariationen ergaben im allgemeinen Teilchengrößen bei 1 µm. Es sind aber auch teilweise große Kristallite von 50 µm (Abb. 3.2 b) zu erkennen. Durch Variation des Ansatzvolumens und der Temperbedingungen wurden kaum Veränderungen der Teilchengröße erzielt (Ansatz 114). In Abb. 3.2 d sind deutlich stäbchenförmige und auch formlose Kristallite von 1 µm bis zu 20

$\mu\text{m}$  zu erkennen. Es wurde somit zunächst kristalliner FAp durch Verwendung der angegebenen Salzlösungen mit Teilchengrößen im Mikrometerbereich hergestellt.

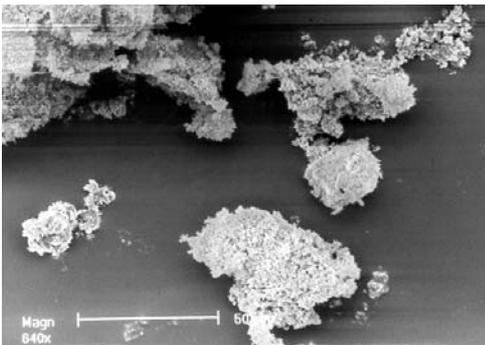
a)



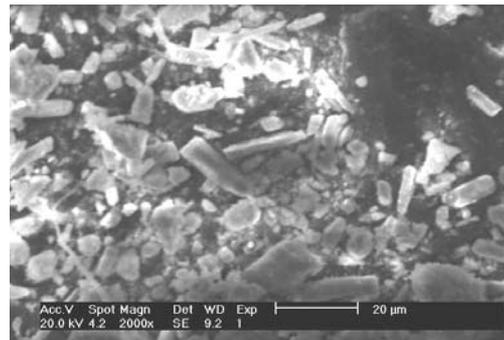
b)



c)



d)



**Abb. 3.2** REM-Aufnahmen von FAp aus der Fällung bei RT; **a)** Ansatz 103 (luftgetrocknet), **b)** Ansatz 116 (400 °C; 6h), **c)** Ansatz 115 (600 °C; 6 h), **d)** Ansatz 114 (800 °C; 4h).

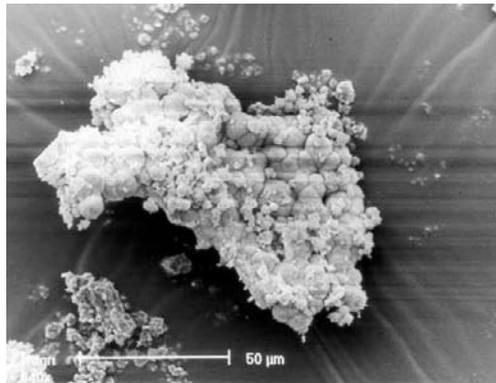
#### 3.2.2 Fällung im Dialysierschlauch

Die folgende Synthese wurde in einem Dialysierschlauch durchgeführt, um durch langsamere Diffusionsprozesse zu veränderter Teilchenmorphologie zu gelangen. Die Konzentration der Salzlösungen wurde im Vergleich zur Synthese bei RT nicht verändert.

*100 ml 0,133 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung wurde in einen Dialysierschlauch  $\varnothing$  19 mm aus Celluloseacetat (Medicell International Ltd.) gegeben, verschlossen und in ein Becherglas gehängt. Anschließend wurde 100 ml 0,080 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / 0,027 M KF-Lösung in das Becherglas gegeben. Es bildete sich eine leichte Trübung sowie ein Niederschlag im*

*Dialysierschlauch. Der Schlauch wurde nach 6 Wochen Alterung aufgeschnitten, das Fällungsprodukt aus dem Schlauch ausgespült, filtriert, mit dest. Wasser ausgewaschen und anschließend 24 h bei RT getrocknet.*

Der Einsatz eines Dialysierschlauches und die Alterung von 6 Wochen führte zur Bildung knollenartiger Kristallite mit Teilchengrößen zwischen 800 nm und 10 µm (Abb. 3.3).

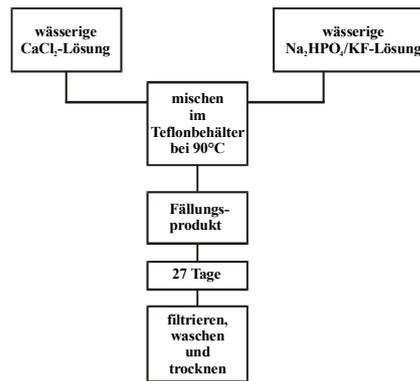


**Abb. 3.3** REM-Aufnahme von FAp aus der Fällung im Dialysierschlauch (Ansatz 7b).

### 3.2.3 Fällung unter Hydrothermalsynthesebedingungen

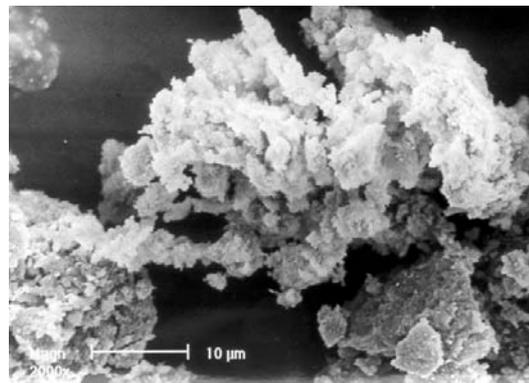
Die folgende Synthese wurde bei erhöhter Temperatur durchgeführt, um zu veränderter Kristallitmorphologie zu gelangen. Die Konzentration der Lösungen wurde im Vergleich zur Synthese bei RT nicht verändert. In einem verschlossenen Teflonbehälter wurden nahezu Hydrothermalsynthesebedingungen durch die Temperaturerhöhung auf 90 °C erzielt. Die Fällung ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

*Zur Synthese bei erhöhter Temperatur wurden die Salzlösungen in einem verschließbaren Teflonbehälter gemischt und auf 90 °C für 27 d erhitzt. Dabei wurden 60 ml 0,080 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / 0,027 M KF-Lösung zu 60 ml 0,133 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gegeben. Eine Pufferlösung (pH 4,75) (Natriumacetat/Essigsäure) wurde hinzugefügt. Die Lösung erreichte nach der Fällung einen konstanten pH-Wert von 3,5. Das Fällungsprodukt wurde filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und 24 h bei RT getrocknet.*



**Abb. 3.4** Schematische Darstellung der Fällung unter Hydrothermalsynthesebedingungen.

Durch Temperaturerhöhung und Verlängerung der Alterung auf fast einen Monat wurden formlose Agglomerate mit Teilchengrößen zwischen 1 bis 8  $\mu\text{m}$  erzielt (Abb. 3.5).



**Abb. 3.5** REM-Aufnahme von FAP aus der Fällung unter Hydrothermalsynthesebedingungen (Ansatz 201).

#### 3.2.4 Ziel und Strategien

Fluorapatit wurde durch die Fällungsreaktion von  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und KF hergestellt. Die Synthesen von kristallinen Fluorapatitteilchen wurden durch Fällung bei Raumtemperatur, im Dialysierschlauch sowie unter Hydrothermalsynthesebedingungen durchgeführt. Bei allen Varianten bildete sich phasenreiner und kristalliner FAP, wobei Teilchen im Mikrometerbereich synthetisiert wurden. Dabei wurden verschiedene Teilchenmorphologien wie z.B. stäbchenförmige, knollenartige und formlose Teilchen bzw. Agglomerate erhalten. Damit wurde das Ziel, FAP durch eine homogenen Fällungsreaktion zu synthetisieren, erfolgreich umgesetzt. Durch die Variation der Temperatur und

Diffusionsbedingungen konnte die Morphologie beeinflusst werden. Die Syntheserouten ergaben Kristallite bzw. Agglomerate im Mikrometerbereich.

Das Ziel Nanopartikel herzustellen wurde hierbei nicht erreicht. Die Salzkonzentrationen waren nicht geeignet, um kolloidale Teilchen mit den beschriebenen Synthesevariationen durch eine Aufbaureaktion auszufällen. Jedoch sollten nicht verdünntere Lösungen eingesetzt werden, da diese den Nachteil einer unerwünschten geringen Ausbeute von FAp zur Folge hätten. Eine mögliche Synthesestrategie zur Herstellung von Nanopartikeln wäre der Einsatz von Scherung unter Verwendung eines Ultra-Turrax-Rührers, von Ultraschall oder von organischen Templatsystemen. In den folgenden Kapiteln 3.3 bis 3.10 werden diese Strategien umgesetzt.

## 3.3 Scherinduzierte Fällung

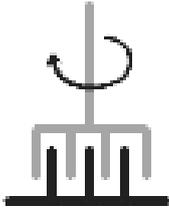
Eine Synthesestrategie war die Durchführung der Fällungsreaktion unter Einsatz von Scherung mit einem Ultra-Turrax-Rührer T 25 (Janke & Kunkel, IKA Labortechnik), einem Dispergiergerät zum Emulgieren, Suspendieren und Homogenisieren fließfähiger Medien. Die Wirkung von Dispergiergeräten beruht u.a. auf der Erzeugung von turbulenten Strömungen, hohen Schergefällen und Kavitationseffekten.

Durch Rotor-Stator-Systeme im Ultra-Turrax-Rührer wird das fließfähige Medium axial vom Rührer angesaugt und radial durch die Schlitze der Rotor-Stator-Anordnung gepreßt (Abb. 3.6 a). Im Scherspalt zwischen Rotor und Stator tritt eine große Turbulenz auf. Hohe Scherkräfte und kontrollierte Kavitation verursachen turbulente Strömungen. Diese führen zur Erhöhung der Diffusionsrate und der Relativgeschwindigkeit, mit der Ionen, Moleküle und Teilchen aufeinanderstoßen, d.h. chemische Reaktionen laufen beschleunigt ab. Die Rührintensität kann durch Variation der Spaltweite und Drehzahl beeinflusst werden.

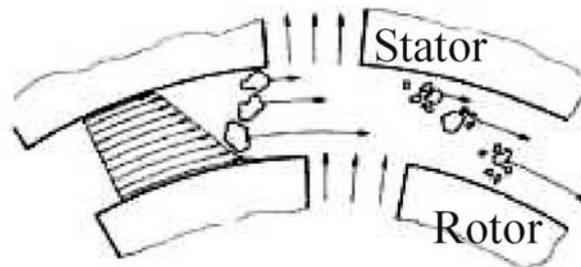
Die Entstehung von Nanopartikeln beruht zusätzlich auf Desagglomeration und Nachmahlvorgängen im Augenblick der Kristallisation, z.B. durch turbulente Strömungen, Prall-, Reibeffekte bzw. durch Kavitation (Abb. 3.6 b). Als Kavitation (lat.: cavum = Höhle) bezeichnet man die Hohlraumbildung durch Entgasung oder Dampfbildung in strömenden Flüssigkeiten infolge Absinkens des Druckes (Zerreißbeanspruchung der Flüssigkeiten). Der in Flüssigkeiten mit hohen Strömungsgeschwindigkeit und Drücken beim Einstürzen dieser

Hohlräume auftretende sogenannter Wasserschlag (Druckstöße bis 105 bar) bewirkt im allgemeinen eine Verkleinerung der Teilchengröße der dispersen Phase.

a)



b)



**Abb. 3.6** Schematische Darstellung **a)** des Rotor-Stator-Systems (Ultra-Turrax-Rührer) und **b)** der Beanspruchung des Fällungsproduktes von Scherkräften

#### 3.3.1 Fällung mit Schereinfluß

Die Fällungen wurden unter Verwendung eines Ultra-Turrax-Rührers T 25 (Jahnke & Kunkel) mit Rührgeschwindigkeiten von 8000 bis 24000 Umdrehungen pro Minute durchgeführt. Das Ziel der Synthesestrategie war die Herstellung von FAp-Teilchen im Nanometerbereich.

Dabei wurden mehrere Synthesevariationen vorgenommen:

Variiert wurden

- Salzkonzentrationen
- Rührgeschwindigkeit
- Rührzeit
- Reihenfolge der Salzlösungszugabe
- Alterung, Trocknung, Temperbedingung
- Zusatz eines Schutzkolloides (Gelatine)

In folgender Vorschrift wird eine typische Synthesevariante vorgestellt.

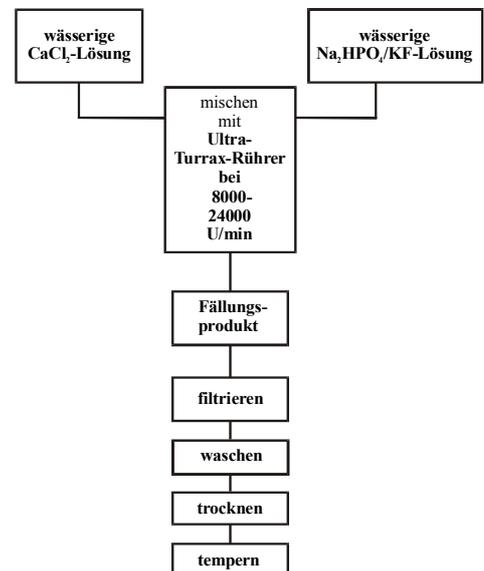
*Bei der Synthese wurde 350 ml 0,05 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / 0,0169 M KF-Lösung unter Rühren mit einem Ultra-Turrax-Rührer bei 8000 U/min langsam (40 min) mit einem Tropftrichter zu 400 ml 0,095 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung in einen 1 l PE-Weithalsflasche gegeben. Die Salzlösung wurde direkt am Scherkopf des Ultra-Turrax-Rührers hinzugegeben. Danach wurde noch 5 min gerührt. Die Lösung erwärmte sich leicht (30 °C) und erreichte nach der vollständigen Fällung einen pH-Wert von 4,5. Das Fällungsprodukt wurde nach 1 d Alterung in der Mutterlauge filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Ein Teil des resultierenden Pulvers wurde zusätzlich 4 h bei 600 °C getempert. Ein Teil des Fällungsproduktes wurde einer Gefriertrocknung unterzogen. Bei einigen Synthesen wurde eine  $\text{CaCl}_2$ -Lösung mit gelöster Gelatine (Fa. Ruf, gemahlen, weiß) als Schutzkolloid verwendet (0,36 % Gelatine-Gehalt).*

Der Versuchsaufbau und ein Syntheschema sind in Abb. 3.7 dargestellt.

a)

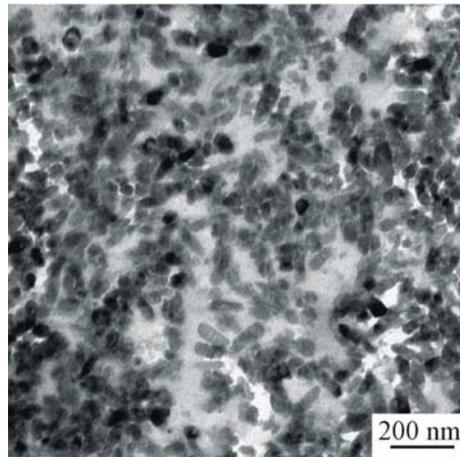


b)



**Abb. 3.7 a)** Versuchsaufbau mit Ultra-Turrax-Rührer T 25 und Tropftrichter und **b)** die schematische Darstellung der Fällung mit Schereinfluß.

Die hergestellten Kristallite waren stäbchenförmig mit einer mittleren Länge von 114 nm und einem mittleren Durchmesser von 39 nm (Abb. 3.8). Die PCS-Messungen bestätigten eine mittlere Teilchengröße von 77 nm (Kap. 6).



**Abb. 3.8** TEM-Aufnahme von FAp aus der Fällung mit Schereinfluß (Ansatz 165).

#### 3.3.2 Fällung in organischen Lösungsmitteln

Zur Fällung mit Schereinfluß wurden zusätzlich organische Lösungsmittel eingesetzt. Ziel dieser Synthesestrategie war die Fällung von Fluorapatiten im Nanometerbereich unter Einsatz organischer Lösungsmittel, um den Einfluß des Lösungsmittels auf die Teilchengröße und Morphologie zu untersuchen. Dabei wurden unterschiedliche organische Lösungsmittel eingesetzt, in denen die Salze gute Löslichkeit besaßen.

##### *1. Synthesevariante*

Die Synthese erfolgt in ähnlicher Weise, wie die Fällung mit Schereinfluß, nur daß hierbei ein Lösungsmittelgemisch aus Wasser/Ethanol verwendet wurde. Statt KF wurde NaF verwendet, da KF nicht in Ethanol und auch nicht in Wasser/Ethanol löslich ist, was für die Reaktion entscheidend ist.

*Es wurde 400 ml einer wässrigen / ethanolischen (250 ml / 150 ml) 0,05 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,01725 M NaF-Lösung unter Rühren mit einem Ultra-Turrax-Rührer bei 13500 U/min langsam (10 min) mit einem Tropftrichter zu 300 ml einer wässrigen / ethanolischen (150 ml / 150 ml) 0,111 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung in einen 1 l PE-Weithalsflasche gegeben. Die Salzlösung wurde direkt am Scherkopf des Ultra-Turrax-Rührers hinzugegeben. Danach wurde noch 5*

*min gerührt. Das Fällungsprodukt wurde nach 1 d Alterung in der Mutterlauge filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Ein Teil wurde gefriergetrocknet.*

Die PCS Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 156 nm (Kap. 6).

#### 2. Synthesevariante

Abweichend von den vorangegangenen Synthesen wurde das reine Lösungsmittel Aceton bzw. 2-Propanol vorgelegt, und anschließend wurden die Salzlösungen durch zwei Tropftrichter direkt am Scherkopf des Ultra-Turrax-Rührers zum kräftig gerührten Lösungsmittel hinzugegeben. Auch hier wurde statt KF Natriumfluorid verwendet, da KF nicht in Aceton bzw. 2-Propanol löslich ist.

*Es wurde 400 ml Aceton bzw. 2-Propanol in einer 1 l PE-Weithalsflasche vorgelegt. Anschließend wurden durch zwei Tropftrichter 200 ml 0,1 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,0345 M NaF-Lösung und 200 ml 0,1665 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung gleichzeitig langsam in Aceton bzw. 2-Propanol eingeleitet (10 min). Das Lösungsmittel wurde mit dem Ultra-Turrax-Rührer bei 13500 U/min gerührt. Die Salzlösungen wurden direkt am Scherkopf des Ultra-Turrax-Rührers hinzugegeben. Danach wurde 5 min gerührt. Das Produkt wurde nach 1 d Alterung in der Mutterlauge filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Ein Teil wurde gefriergetrocknet.*

Die PCS-Messungen ergaben bei der Aceton-Vorlage einen mittlere Teilchengröße von 511 nm und bei der 2-Propanol-Vorlage 99 nm (Kap. 6).

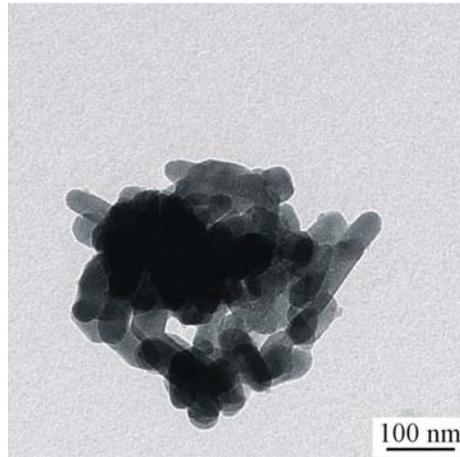
### 3.3.3 Umsetzung in den Großmaßstab

Die Fällung mit Schereinfluß wurde in den Großmaßstab umgesetzt. Dazu wurde die Herstellung in einem 10 l Reaktionsgefäß durchgeführt. Die Umsetzung in den Großmaßstab wurde vorgenommen, um größere Mengen an FAp herzustellen. Zusätzlich wurde die Reproduzierbarkeit untersucht, d.h. die Synthese im Labormaßstab wurde in einem 10 l Behälter mit einem Ultra-Turrax-Rührers T 25 umgesetzt.

*Es wurden 5200 ml 0,1 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,0338 M KF-Lösung unter Rühren mit einem Ultra-Turrax-Rührer T 25 bei 13500 U/min langsam (50 min) mit einem Becherglas zu 4550 ml 0,19 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung in einen 10 l PE-Behälter gegeben. Die Salzlösung wurde direkt am Scherkopf des Ultra-Turrax-Rührers hinzugegeben. Die Mischung erreichte nach der*

*vollständigen Fällung einen pH-Wert von 4. Das Fällungsprodukt wurde filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Ein Teil des Ansatzes wurde gefriergetrocknet.*

Die Ausbeute betrug 51 g FAp, d.h. 58 Gew% der theoretischen Ausbeute von 87,2 g. Die hergestellten Kristallite waren stäbchenförmig mit einer mittleren Länge von 103 nm und einem mittleren Durchmesser von 42 nm (Abb. 3.9). Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 98 nm (Kap. 6).



**Abb. 3.9** TEM-Aufnahme von FAp aus der Fällung mit Schereinfluß im Großmaßstab (Ansatz 172).

#### 3.3.4 Zusammenfassung

Nanoskalige Fluorapatitpartikel wurden unter Einsatz eines Ultra-Turrax-Rührers hergestellt. Es wurden verschiedene Syntheseveränderungen angewendet, z.B. wurden Rührergeschwindigkeit und Salzkonzentrationen variiert. Unter Einsatz von organischen Lösungsmitteln wurde ebenfalls FAp gebildet. Eine Übertragung der Synthese in den Großmaßstab war möglich. Eine Verbesserung der Trocknung wurde durch die Gefriertrocknung vorgestellt. Dadurch wurde ein makroskopisch feineres Pulver erhalten, das z.B. für industrielle Anwendungen bzw. die Verarbeitung besser geeignet ist. Dazu gehört z.B. das Mischen eines organischen Monomers mit FAp. Die anschließende Polymerisation führt z.B. zur Herstellung eines organisch/anorganischen Kompositwerkstoffes (Kap. 1).

Die scherinduzierte Fällung hatte den Nachteil, daß zu verdünnte Salzlösungen bzw. Salzkonzentrationen eingesetzt wurden, und daher eine relativ geringe Ausbeute erzielt wurde. Zur Steigerung der Menge an gefällten Fluorapatit müßten konzentriertere

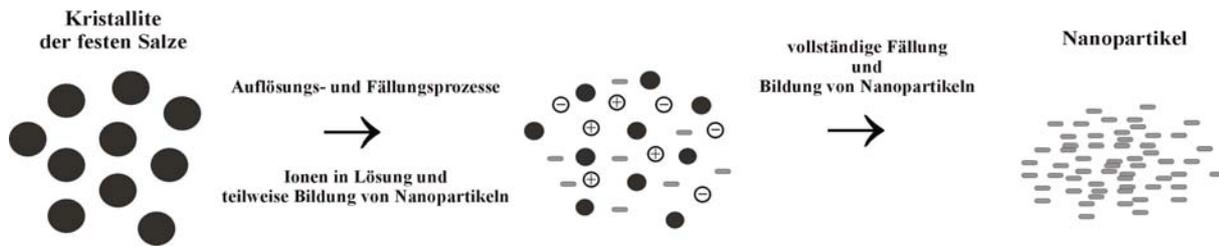
Salzlösungen verwendet werden. Im folgenden Kapitel wird die Modifizierung der scherinduzierten Fällung durch Vorlage fester Salze vorgestellt.

### 3.4 Scherinduzierte Fällung durch Vorlage fester Salze

Die Modifizierung der Fällung mit Schereinfluß unterscheidet sich von den vorangegangenen Synthesen dadurch, daß feste Salze im Reaktionsgefäß vorgelegt werden und anschließend das Lösungsmittel (dest. Wasser bzw. Aceton bzw. 2-Propanol) direkt am Scherkopf des Ultra-Turrax-Rührers zu den festen Salzen gegeben wird.

Das Fällungsprinzip besteht darin, daß die festen Salze durch Zugabe des Lösungsmittels an der Kristalloberfläche angelöst werden. Das eingesetzte Volumen des Lösungsmittels reicht nicht aus, um die festen Salze vollständig zu lösen. Denn die festen Salze werden nur teilweise aufgelöst. Hierbei bilden sich Salzlösungen, in denen größere Mengen an Calcium-, Phosphat- und Fluoridionen für die Fällungsreaktion zur Verfügung stehen.

Nach einer Regel von von Weimarn [VON WEIMARN, 1908] lassen sich kolloidale Teilchen entweder in sehr verdünnten oder sehr konzentrierten Lösungen herstellen. Zusätzlich werden durch Einsatz hoher Scherkräfte mit einem Ultra-Turrax-Rührer turbulente Strömungen verursacht, die zur Erhöhung der Diffusionsrate und der Relativgeschwindigkeit führen, mit der die Ionen und auch schon gebildete Teilchen aufeinanderstoßen. Während des Kristallisationsprozesses wird das Fällungsprodukt von sehr starken Scher- und Schubkräften beansprucht (Kap. 3.3). Nach der teilweisen Bildung der FAp-Partikel steht das Lösungsmittel für weitere Auflösungs- und Fällungsreaktionen zur Verfügung bis der Vorrat an Salzen bzw. Ionen zu Ende geht, und eine vollständige Fällung erreicht wird (Abb. 3.10).



**Abb. 3.10** Schematische Darstellung der Bildung von Nanopartikeln mit schereinduzierter Fällung durch Vorlage fester Salze.

#### 3.4.1 Fällung durch Vorlage fester Salze und Zugabe von Wasser

Es wurden mehrere Synthesevariationen vorgenommen:

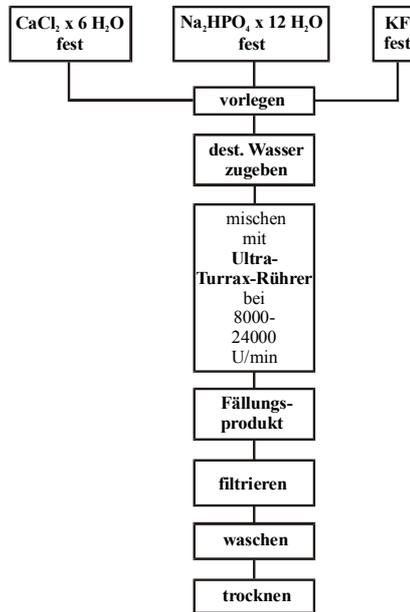
Variiert wurden

- Lösungsmittelvolumen
- Rührgeschwindigkeit
- Rührzeit
- Alterung und Trocknung

Zur Veränderung der Salzkonzentration der Mischung wurden die Einwaagen der festen Salze konstant gehalten, und die Menge des Lösungsmittels wurde variiert. Verschiedene schereinduzierte Fällungen durch Vorlage fester Salze wurden unter Verwendung eines Ultra-Turrax-Rührers T 25 mit Scherraten von 8000 bis 24000 U/min durchgeführt. In folgender Synthesevorschrift, wird eine typische Präparation gezeigt.

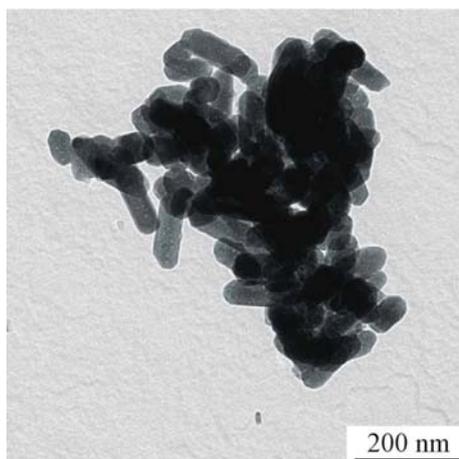
*Es wurden 14,58 g (0,0666 mol)  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , 14,33 g (0,04 mol)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  und 0,79 g (0,0135 mol) KF in einer 100 ml PE-Weithalsflasche vorgelegt. Anschließend wurden 40 ml dest. Wasser unter Rühren mit einem Ultra-Turrax-Rührer bei 13500 U/min zu den vorgelegten Salzen gegeben. Das dest. Wasser wurde bei der Zugabe direkt am Scherkopf des Ultra-Turrax-Rührers hinzugegeben. Danach wurde 10 min gerührt. Die Mischung war Anfangs kalt und erwärmte sich am Ende auf bis zu 60 °C und erreichte nach der vollständigen Fällung einen pH-Wert von 2,0. Das Fällungsprodukt wurde sofort filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Ein Teil des Produktes wurde einer Gefrierdrying unterzogen.*

In der Regel erwärmt sich die Ansätze leicht auf ca. 30 °C, es wurden auch bis zu 60 °C gemessen. Am Ende der Fällung wird ein pH-Wert von 2,0 bis 4,5 erreicht. Die Synthese wird in Abb. 3.11 schematisch dargestellt.



**Abb. 3.11** Schematische Darstellung der scheringinduzierten Fällung durch Vorlage fester Salze.

Die hergestellten Kristallite waren stäbchenförmig mit einer mittleren Länge von 110 nm und einem mittleren Durchmesser von 49 nm (Abb. 3.12). Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 77 nm (Kap. 6).



**Abb. 3.12** TEM-Aufnahme von FAp aus der scheringinduzierten Fällung durch Vorlage fester Salze (Ansatz 604).

#### 3.4.2 Fällung in organischen Lösungsmitteln

Bei den folgenden Synthesen wurden zur Herstellung von FAp anstatt dest. Wasser organische Lösungsmittel (LSM) eingesetzt. Dabei wurden zwei unterschiedliche organische Lösungsmittel verwendet. Voraussetzung hierfür war die gute Löslichkeit der zur Fällung verwendeten Salze in den organischen Lösungsmitteln.

Die Synthesevariante folgte den vorangegangenen Synthesen, nur daß ein anderes Lösungsmittel (Aceton bzw. 2-Propanol) verwendet wurde. Statt KF wurde Natriumfluorid verwendet, da sich KF nicht in Aceton oder 2-Propanol löst, was für die Reaktion entscheidend ist. Es wurden zudem verschiedene Salz- und Lösungsmittelvolumen eingesetzt.

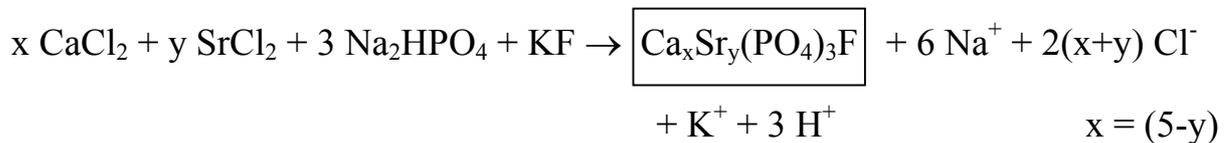
*Es wurden (14,58 g = 0,0666 mol bzw. 7,29 g = 0,0333 mol)  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , (14,33 g = 0,04 mol bzw. 7,16 g = 0,02 mol)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  und (0,57 g = 0,0135 mol bzw. 0,29 g = 0,0069 mol) NaF in einer 1000 ml PE-Weithalsflasche vorgelegt. Anschließend wurden 300 ml Aceton bzw. 400 ml 2-Propanol unter Rühren mit einem Ultra-Turrax-Rührer bei 13500 U/min zu den vorgelegten Salzen gegeben. Das LSM wurde direkt am Scherkopf des Ultra-Turrax-Rührers hinzugegeben. Danach wurde 20 min bzw. 10 min gerührt. Das Fällungsprodukt wurde sofort bzw. nach 1 d Alterung filtriert, mit Aceton bzw. 2-Propanol gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Ein Teil des Produktes wurde einer Gefrierdrying unterzogen.*

Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 113 nm für die FAp-Teilchen aus Aceton und eine Größe von 91 nm für FAp aus 2-Propanol (Kap. 6).

### 3.4.3 Fällung von Ca/Sr-Fluorapatit

Bei der folgenden Synthesevariante wurde zusätzlich Strontiumchlorid Hexahydrat ( $\text{SrCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ) zur Herstellung von Ca/Sr-FAP eingesetzt. Strontium ist ein Element der 2. Hauptgruppe und steht in der Gruppe direkt unter Calcium. Das Ziel der Synthese ist die Herstellung Strontium-dotierter fluorapatitartiger Nanopartikel mit bis zu 50 Gew% Sr-Gehalt.

Strontium verhält sich im menschlichem Organismus ähnlich wie Calcium, d.h. Sr lagert sich in Knochen und Zähnen ab. Der menschliche Zahnschmelz enthält z.B. 0,03 Gew% Sr [LOSEE ET AL., 1974]. Das Element Sr hat wie Fluor einen hemmenden Einfluß auf die Kariesanfälligkeit des Zahnschmelzes. Strontium besitzt gute Röntgenopazität und wird in vielen Zahnfüllstoffen eingesetzt. Veränderungen der Hartgewebe (Knochen, Zahnschmelz) und der Zahnfüllstoffe, können durch ein Röntgenbild sichtbar gemacht werden. Daher lag es nahe, nach einer Synthesevariante zu suchen, um zu künstlichem Ca/Sr-FAP zu gelangen. Die Fällungsreaktion läßt sich in der folgenden stöchiometrischen Reaktionsgleichung zusammenfassen:



Es wurden im Vergleich zu den vorangegangenen Synthesen alle Parameter konstant gehalten. Nur die Einwaagen von 8,76 bis 14,02 g (0,04 bis 0,064 mol) Calciumchlorid Hexahydrat und 0,71 bis 7,09 g (0,0027 bis 0,0266 mol) Strontiumchlorid Hexahydrat wurden variiert. Die genauen Angaben zu den Synthesevariationen und deren Einfluß auf die Zusammensetzung, die Phasenreinheit und die Teilchengröße der Ca/Sr-FAP werden im Kap. 5 und 6 vorgestellt. In diesem Kapitel wird eine typische Synthesevariante zur Herstellung von Ca/Sr-FAP mit der scherinduzierten Fällung durch Vorlage fester Salze in folgender Synthesevorschrift vorgestellt.

*Es wurden 8,76 g (0,04 mol)  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , 7,09 g (0,027 mol)  $\text{SrCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , 14,33 g (0,04 mol)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  und 0,79 g (0,0135 mol) KF in eine 100 ml PE-Weithalsflasche vorgelegt. Anschließend wurden 40 ml dest. Wasser unter Rühren bei 13500 U/min mit einem Ultra-Turrax-Rührer zu den vorgelegten Salzen gegeben. Danach wurde noch 5 min gerührt.*

*Die Mischung blieb kalt und erreichte nach der vollständigen Fällung einen pH-Wert von 5,0. Das Fällungsprodukt wurde filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet.*

Die PCS Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 55 nm (Ansatz 637) (Kap. 6).

#### 3.4.4 Umsetzung in den Großmaßstab

Die Fällung durch Vorlage fester Salze wurde in den Großmaßstab umgesetzt. Die Herstellung wurde in einem 5 l Reaktionsgefäß durchgeführt. Die Synthese wurde in einem 5 l Behälter unter Einsatz eines größeren Ultra-Turrax-Rührers T 50 durchgeführt, um nanoskalige Fluorapatitteilchen herzustellen.

*Es wurden 1533,56 g (7,0 mol)  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , 1504,19 g (4,2 mol)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  und 81,34 g (1,4 mol) KF in einer 5 l PE-Weithalsflasche vorgelegt. Anschließend wurden 3 l dest. Wasser unter kräftigem Rühren mit einem großen Ultra-Turrax-Rührer T 50 bei 10000 U/min schnell zu den vorgelegten Salzen gegeben. Das dest. Wasser wurden bei der Zugabe direkt am Scherkopf des Ultra-Turrax-Rührers hinzugegeben. Danach wurde 30 min gerührt. Die Mischung war Anfangs kalt und gefror, wurde dann beim Rühren viskos, erwärmte sich am Ende leicht und wurde schließlich dünnflüssig. Nach der vollständigen Fällung hatte die Mischung einen pH-Wert von 4,0. Das Fällungsprodukt wurde filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet.*

Die Ausbeute betrug 567,37 g FAp, d.h. 80,4% der theoretischen Ausbeute von 706,03 g. Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 78 nm (Ansatz G600) (Kap. 6).

#### 3.4.5 Zusammenfassung

Fluorapatitpartikel im Nanometerbereich wurden durch die Vorlage der festen Salze  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  und KF bzw. NaF unter Einsatz eines Ultra-Turrax-Rührers hergestellt. Es wurden verschiedene Synthesevariationen durchgeführt, z.B. wurden Lösungsmittelvolumen und Rührgeschwindigkeit verändert. Auch in organischen Lösungsmitteln konnte FAp synthetisiert werden. Ein Scale-up der Synthese war möglich. Bei der Synthese von Nanopartikeln war die Geometrie des Reaktionsbehälters nicht entscheidend, solange die Fällungsreaktion, d.h. die Zugabe des Lösungsmittels direkt am

Scherkopf der Rührers durchgeführt wurde (Kap. 6). Diese Verfahrensweise wurde bei allen Synthesen angewendet. Zusätzlich wurden kristalline Ca/Sr-FAP-Nanopartikel mit unterschiedlichem Ca/Sr-Verhältnis hergestellt.

Mit der scherinduzierte Fällung durch Vorlage fester Salze wurde ein größerer Anteil an FAP im Vergleich zur normalen homogenen Fällungsreaktion hergestellt. Der geringere Bedarf an Lösungsmittel führt aus ökologischer Sicht zu weniger Rohstoffverbrauch und weniger Abfall. Diese Modifizierung führt somit zur Vereinfachung der Herstellung, z.B. müssen keine Salzlösungen angesetzt werden, und das bedeutet eine große Zeitersparnis bei der Präparation.

Der Nachteil der Synthese liegt in der mechanischen Beanspruchung bzw. im Materialverschleiß des Ultra-Turrax-Rührers und im relativ großen Energieaufwand. Im folgenden Kapitel wird die Fällung durch Vorlage fester Salze mit Ultraschall vorgestellt.

## 3.5 Sonochemie

Die Sonochemie ist ein Teilgebiet der Chemie und befaßt sich mit den chemischen Wirkungen des Ultraschalls. Ultraschall kommt dabei für chemische Reaktionen und Prozesse zum Einsatz. Ultraschall ist ein Teil des Schallspektrums, daß von 20 kHz to 10 MHz reicht. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Haupteffekte, der nur in flüssiger Phase durchführbaren sonochemischen Reaktionen, auf Kavitationen zurückgehen [PETERS, 1996].

Ultraschall verursacht in flüssigen Systemen sogenannte Kavitationsblasen. Beim Kollabieren dieser Blasen treten kurzzeitig hohe Temperaturen und Drücke auf. Dabei kommt es oft zur Einstülpung einer Wandseite, woraus sich ein Flüssigkeitsstrahl bildet, der mit hoher Geschwindigkeit durch die Blase schießt und auf die gegenüberliegende Wand trifft (Abb. 3.13). Der Bereich von 20 kHz bis 1 MHz wird für die Sonochemie und Frequenzen weit über 1 MHz werden als medizinischer und diagnostischer Ultraschall genutzt.

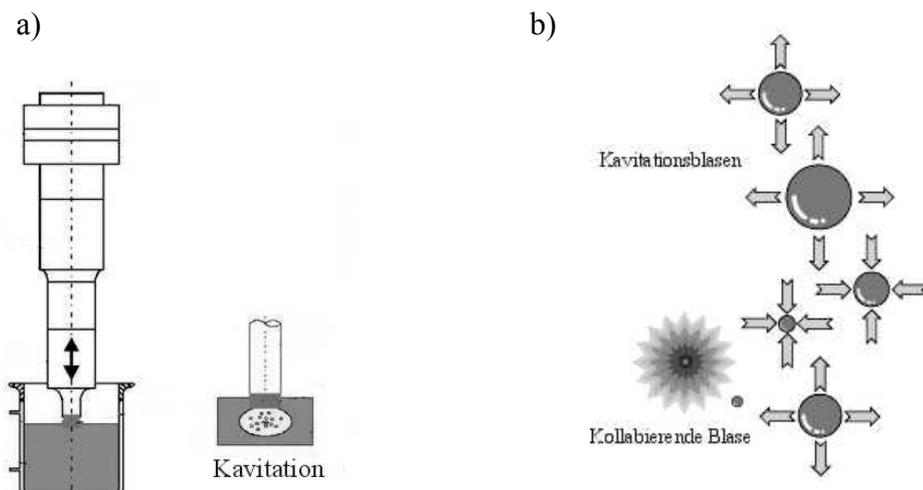
Wie bereits erwähnt ist der Ursprung des sonochemischen Effektes in Flüssigkeiten das Phänomen der akustischen Kavitation. Der Ausdruck Kavitation kommt aus dem Lateinischen und heißt Hohlraum (*cavus*). Wenn die Intensität des Ultraschalls in einer Flüssigkeit erhöht wird, wird ein Punkt erreicht bei dem die intramolekularen Kräfte nicht fähig sind, die molekulare Struktur aufrecht zu halten. Daher bricht sie zusammen und ein Hohlraum wird

geformt. Der Hohlraum wird Kavitationsblase genannt. Eine Blase reagiert auf das Schallfeld in der Flüssigkeit durch Ausdehnung und Schrumpfung, d.h. sie wird durch zeitvariierenden Druck angeregt (Abb 3.14). Die Größe, Lebenszeit und das Schicksal einer Kavitationsblase hängt von den folgenden Parametern ab: Frequenz, Intensität (akustischer Druck), Lösung, Blasengas, äußere Parameter (Temperatur, Druck). Der Kollaps einer Blase verursacht starke physikalische Effekte außerhalb der Blase: Scherkräfte, Strömungen und Schockwellen.

Daher hat auch Ultraschall Anwendung in der Chemie und in den Materialwissenschaften gefunden, z.B. bei der Kristallisation und Fällung von Metallen, Zeolithen und anderen Feststoffen, Herstellung kolloidaler Teilchen (Ag, Au, CdS), Dispergierung von Feststoffen, bei der Entgasung von Flüssigkeiten, Behandlung und Reinigung fester Oberflächen, [PETERS, 1996]. Durch die Fällung mit Ultraschall erhält man kleine Kristallite mit regelmäßiger Größe und Gestalt ohne dabei den Effekt des mechanischen Rührens anzuwenden [LEY, LOW, 1989].



**Abb. 3.13** Schematische Darstellung der Kavitationswirkung [Quelle: WWW.ENTFETTUNG.DE].



**Abb. 3.14** a) Schematischer Versuchsaufbau und b) die schematische Darstellung der Kavitationsblasen [Quellen: WWW.ISAF.TU-CLAUSTHAL.DE; WWW.VARICLEAN.NL].

### 3.5.1 Fällung mit Ultraschall

Eine weitere neue Synthesestrategie ist die Fällung von Fluorapatit durch Vorlage fester Salze unter Einsatz von Ultraschall. Die Präparation unterscheidet sich von den vorangegangenen Synthesen, daß anstatt mechanischer Scherkräfte Ultraschall zum Einsatz kommt. Das Fällungsprinzip ist mit der scherinduzierten Fällung durch Vorlage fester Salze vergleichbar. Es wurden wiederum verschiedene Synthesen durchgeführt:

Variiert wurden

- Lösungsmittelvolumen
- Ultraschalleistung
- Ultraschallbehandlungszeit
- Trocknung

Zur Veränderung der Salzkonzentration der Mischung wurden die Einwaagen der festen Salze konstant gehalten, und die Menge des Lösungsmittels wurde variiert. In folgender Vorschrift wird eine typische Synthese vorgestellt.

*Verschiedene Fällungen wurden durch Vorlage fester Salze mit Ultraschallbehandlung mit einem Labsonic 2000 und einer Schwingsonde (35 mm, Ø 18 mm) (B. Braun) mit Ultraschalleistungen von 200 bis 390 Watt durchgeführt.*

*In diesem Fall wurden 14,58 g (0,0666 mol)  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , 14,33 g (0,04 mol)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  und 0,79 g (0,0135 mol) KF in einer 100 ml PE-Weithalsflasche vorgelegt. Anschließend wurden 40 ml dest. Wasser unter Ultraschallbehandlung schnell zu den vorgelegten Salzen gegeben. Die Mischung wurde 3 min mit der Ultraschalleistung von 390 W behandelt. Das Fällungsprodukt wurde sofort filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Ein Teil des Fällungsproduktes wurde einer Gefrierdrying unterzogen.*

Am Anfang war die Mischung der Reaktion kalt und erwärmten sich teilweise am Ende bis auf 90°C und erreichte nach der vollständigen Fällung einen pH-Wert von 3,0. Das Syntheschema ist in Abb. 3.15 dargestellt.

a)



b)

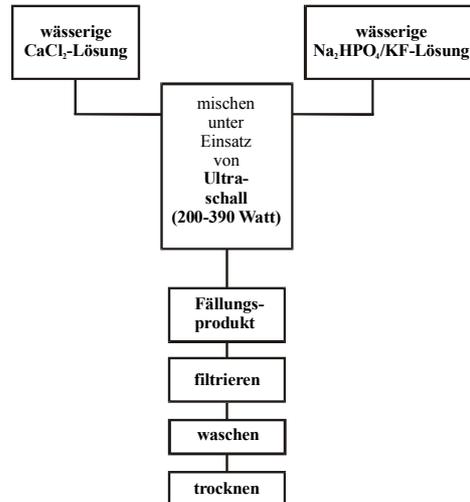


Abb. 3.15 a) Versuchsaufbau und b) schematische Darstellung der Fällung mit Ultraschall.

Die hergestellten Kristallite waren stäbchenförmig mit einer mittleren Länge von 122 nm und einem mittleren Durchmesser von 48 nm (Abb. 3.16). Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 62 nm (Kap. 6).

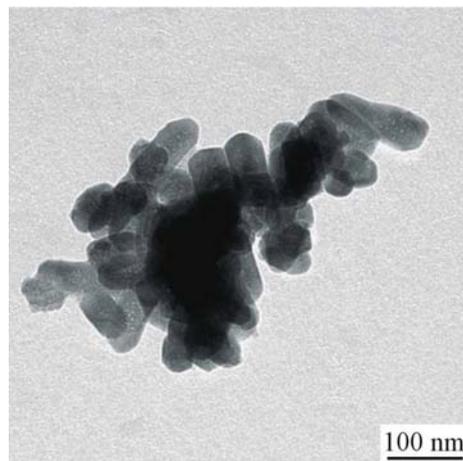


Abb. 3.16 TEM-Aufnahme von FAp aus der Fällung mit Ultraschall (Ansatz 619).

### 3.5.2 Zusammenfassung

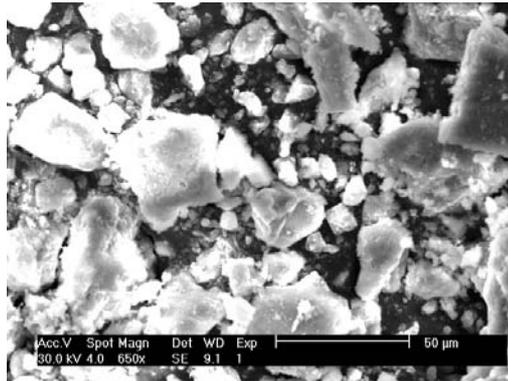
Nanoskalige Fluorapatitteilchen wurden durch Vorlage der festen Salze  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ , KF unter Einsatz von Ultraschall hergestellt. Es wurden verschiedene Syntheseveränderungen angewendet, z.B. wurden die Ultraschalleistung und das Lösungsmittelvolumen variiert. Die Fällung mit Ultraschall ergab eine größere Ausbeute im Vergleich zur homogenen Fällung aus wässrigen Systemen. Die Ultraschallbehandlung hat den Vorteil, daß praktisch keine mechanische Beanspruchung der Mischvorrichtung und dadurch kaum Materialverschleiß vorhanden ist. Im folgenden Kapitel wird die Synthese durch Verreiben fester Salze ohne Lösungsmittel vorgestellt.

## 3.6 Synthese durch Verreiben fester Salze ohne Lösungsmittel

In diesem Kapitel werden zur Synthese von Fluorapatit feste Salze mit einem relativ großen Kristallwasseranteil eingesetzt, so daß auf Lösungsmittel gänzlich verzichtet werden kann. Das erforderliche Lösungsmittel zur Durchführung einer Fällung steht durch das Kristallwasser der festen Salze zur Verfügung. Das Fällungsprinzip ist ähnlich wie schon in Kap. 3.4 erwähnt. Auch hier werden die festen Salze durch das Verreiben mit einem Mörser, Ultra-Turrax-Rührer oder mit Ultraschall durch das austretende Kristallwasser an der Kristalloberfläche angelöst, und dadurch stehen die gelösten Bestandteile bzw. Ionen für die Fällungsreaktion zur Verfügung. In der folgenden Synthese wurde die Fällung durch Verreiben in einem Mörser durchgeführt.

*Es wurden 29,14 g (0,133 mol)  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , 28,65 g (0,08 mol)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  und 1,57 g (0,027 mol) KF in einem Achatmörser mit einem Pistill innig miteinander verrieben. Das Fällungsprodukt wurde filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 600 °C für 4h getempert.*

Die hergestellten Kristallite bildeten formlose Aggregate und besaßen eine Teilchengröße von 1,5 µm bis zu 50 µm (Abb. 3.17).



**Abb. 3.17** REM-Aufnahme von FAp aus der Synthese durch Verreiben fester Salze im Mörser (Ansatz 108).

#### 3.6.1 Verreiben mit Schereinfluß bzw. Ultraschall

Das einfache Verreiben der festen Salze im Mörser mit einem Pistill führte zwar zur Herstellung von FAp, doch gelang es nicht, Nanokristallite zu synthetisieren. Daher wurde der Vorgang des Verreibens durch Einsatz von Scherkräften mit einem Ultra-Turrax-Rührer bzw. durch Ultraschallbehandlung modifiziert. Wie bereits in Kap. 3.4 und 3.5 erwähnt, werden durch die hohen Scherkräfte und Kavitation turbulente Strömungen verursacht. Diese führen zur Erhöhung der Diffusionsrate und der Relativgeschwindigkeit mit der das Kristallwasser aus den festen Salzen austreten und die Kristalloberfläche der Salze anlösen kann. Die gelösten Ionen können anschließend miteinander reagieren.

Variiert wurden:

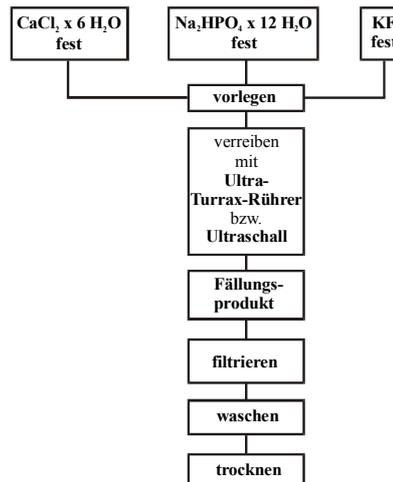
- Rührgeschwindigkeit
- Ultraschalleistung
- Trocknung

Eine Synthesevariante der Synthese durch Verreiben mit Schereinfluß bzw. Ultraschall wird in folgender Synthesevorschrift vorgestellt.

*Die Fällung wurde durch Vorlage fester Salze unter Verwendung eines Ultra-Turrax-Rührers T 25 mit einer Rührgeschwindigkeit von 13500 U/min bzw. mit einem Labsonic 2000 (B. Braun) mit Ultraschalleistungen von 300 bis 390 Watt durchgeführt. Es wurden 14,58 g (0,0666 mol)  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , 14,33 g (0,04 mol)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  und 0,79 g (0,0135 mol) KF in einer 100 ml PE-Weithalsflasche vorgelegt. Danach wurde 10 min bei 13500 U/min*

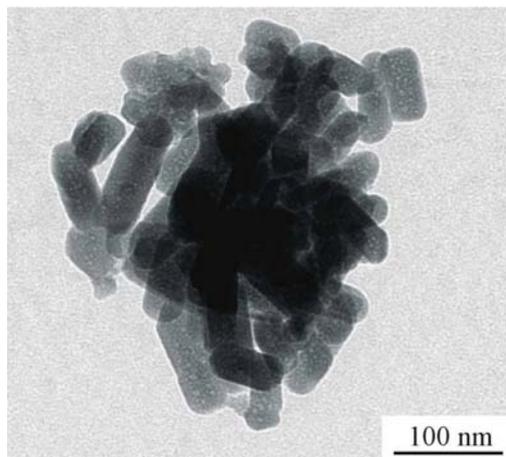
gerührt bzw. 5 min Ultraschall eingesetzt. Die Mischung war Anfangs kalt und erwärmte sich bei Scherbehandlung auf bis zu 60 °C bzw. Ultraschallbehandlung am Ende bis auf 80° C und erreichte nach der vollständigen Fällung einen pH-Wert von 3,0. Das Fällungsprodukt wurde filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Ein Teil des Fällungsproduktes wurde einer Gefrierdrying unterzogen.

Das Syntheseschema ist in Abb. 3.18 dargestellt.



**Abb. 3.18** Schematische Darstellung der Fällung durch Verreiben fester Salze.

Die hergestellten Kristallite durch Scherbehandlung waren stäbchenförmig mit einer mittleren Länge von 91 nm und einem mittleren Durchmesser von 36 nm (Abb. 3.19). Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 73 nm (Kap. 6)



**Abb. 3.19** TEM-Aufnahme von FAP aus der Synthese durch Verreiben fester Salze mit Schereinfluß (Ansatz 613).

#### 3.6.2 Zusammenfassung

Die Synthese wurde ohne Lösungsmiteleinsetz und durch die Vorlage der festen Salze  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ , KF durch Scher- bzw. Ultraschallbehandlung durchgeführt. Es wurden Nanopartikel hergestellt. Durch Verreiben fester Salze ohne Lösungsmittel wurde die Ausbeute im Vergleich zu den vorangegangenen Fällungsstrategien nochmals gesteigert. Es wurde zudem kein zusätzliches Wasser bzw. Lösungsmittel benötigt. Die Synthese wurde in der Weise vereinfacht, daß keine Salzlösungen angesetzt werden mußten, was zu einer großen Zeitersparnis bei der Herstellung führte. Andererseits wirkte sich bei der Synthese der hohe Energieeintrag nachteilig aus. In den folgenden Kapiteln 3.7 bis 3.10 werden einige Synthesen in organischen Systemen vorgestellt.

#### 3.7 Templatsynthese mit ternären Mikroemulsions-systemen

Mikroemulsionen sind flüssige Mischungen von Wasser, Öl und Tensiden, die sich spontan bilden und thermodynamisch stabil sind. Die Tröpfchengröße von Mikroemulsionen liegt zwischen 10 bis 200 nm und ist damit unter der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, d.h. Mikroemulsionen sind optisch transparent [DÖRFLER, 2002]. Mikroemulsionen wurden zuerst von Schulman beschrieben [HOAR, SCHULMAN, 1943]. Durch spezielle Gefriertechnik-Elektronenmikroskopie wurde gezeigt, daß Mikroemulsionen z.B. in wasserreiche und ölige Domänen aufgeteilt sind, die durch eine amphiphile Grenzschicht getrennt werden [JAHN, STREY, 1988]. Neben bikontinuierlichen Netzstrukturen können lamellare Flüssigkristallstrukturen und Tröpfchenstrukturen in Mikroemulsionen vorliegen. Ihre Strukturen können durch komplexe Phasendiagramme dargestellt werden.

Mikroemulsionen bestehen aus drei bzw. vier Komponenten und bilden sich nur innerhalb bestimmter Gebiete in Phasendiagrammen. Mikroemulsionen können von O/W-Mikroemulsionen in W/O-Mikroemulsionen und umgekehrt umschlagen [LAGALY ET AL., 1997]. Dies erreicht man z.B. durch Temperatur- oder durch Phasenvolumenänderung. Da Mikroemulsionen längere Zeit problemlos gelagert werden können, sind sie für industrielle Anwendungen von besonderem Interesse.

In diesem Kapitel werden FAp-Nanoteilchen durch Fällung in einem Mikroemulsionssystem hergestellt. Für dieses Vorhaben ist das transparente und thermodynamisch stabile Mikroemulsionssystem ein exzellentes flüssiges Medium. Die Tröpfchen der wässrigen Phase sind beschränkte Bereiche in der die Fällungsreaktion unter milden Bedingungen geschehen kann [PRINCE, 1977; DÖRFLER, 1994].

Zur Fällung wurde ein ternäres Mikroemulsionssystem und eine wässrige Titrationslösung verwendet. Die Mikroemulsion enthielt Calciumionen in der wässrigen Phase und die wässrige Titrationslösung enthielt die Phosphat- und Fluoridionen. Das hierbei verwendete nichtionische Tensid Empilan KB6ZA des ternären Systems gehört zu der Gruppe der Alkoholethoxylate, welche vollständig hydrolysierbar sind und daher eine gute biologische Abbaubarkeit besitzen [SWISHER, 1970]. Empilan KB6ZA wird z.B. in der Lebensmittel-, Pharmazeutischen und Kosmetischen Industrie eingesetzt.

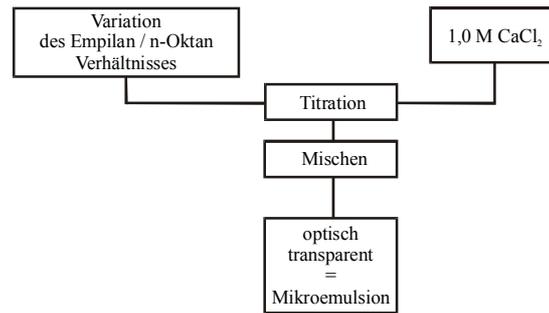
Am Anfang wurde der Einfluß der Zusammensetzung und der Temperatur auf die Bildung des ternären Systems untersucht (Kap. 3.7.1). Anschließend wurden mehrere Synthesevarianten zur Herstellung von FAp durchgeführt (Kap. 3.7.2 bis 3.7.4).

*Zur Synthese der Mikroemulsionen (bzw. O/W-Emulsionen, Kap. 3.7.4) wurde  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  als Salz für die wässrige Phase verwendet. Empilan KB6ZA als nichtionisches Tensid bildete die Tensidphase der Mikroemulsion und *n*-Oktan wurde als Ölphase eingesetzt.*

#### 3.7.1 Partielle Phasendiagramme (Zustandsdiagramme)

Zunächst wurden drei partielle Phasendiagramme für das ternäre System mit Empilan KB6ZA, *n*-Oktan und 1,0 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung bei den Temperaturen 25 °C, 30 °C und 35 °C untersucht.

*Um optisch transparente Phasen der Mikroemulsion zu erhalten, wurde die 1,0 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung unter Rühren mit einem Magnetrührer in eine Mischung mit fixiertem Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis über einen Bereich von 0 bis 1:1 titriert (Abb. 3.20).*



**Abb. 3.20** Schematische Darstellung zur Erstellung der partiellen Phasendiagramme.

In Abbildung. 3.22 bis 3.24 sind die partiellen Phasendiagramme des ternären Systems bei 25°C, 30°C und 35°C dargestellt. Die Grenzlinie zwischen den Gebieten der Emulsion und Mikroemulsion wurde auf der Basis des Überganges von Trübung zur Transparenz bestimmt. Um mehrere Grenzlinienpunkte zwischen den transparenten Mikroemulsionsregionen und den trüben Emulsionsregionen zu erhalten, wurde das Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis variiert. Die gestrichelten Gebiete repräsentieren die optischen transparenten Mikroemulsionsgebiete, die sich signifikant mit steigendem Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis in einem Bereich von 0 bis 1:1 aufweiteten.

Bei 25 °C war das transparente Mikroemulsionssystem mit einem niedrigem Gehalt an wässriger 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase flüssig (Abb 3.22). Im zweiten gestrichelten Bereich mit einem höheren Wassergehalt wurde die Mikroemulsion viskos und gelartig. Zudem erschien zwischen den beiden gestrichelten Bereichen eine Region, in der nur ein trübes gelartiges System existierte.

Bei 30 °C war die ternäre Mischung erheblich flüssiger. Ebenso gab es zwischen den beiden gestrichelten Bereichen eine Region, in der mehr ein viskoelastischer trüber Gelzustand existierte. Bei 30 °C wurde zudem eine flüssige Mikroemulsion mit einem fixierten Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis von 3:7 mit hohem Gehalt bis zu 50 Gew% wässriger 1,0 M CaCl<sub>2</sub> Phase erhalten (Abb. 3.23). Dabei muß hierbei erwähnt werden, daß es nicht einfach ist ein Mikroemulsionssystem zu finden, das fähig ist, hoch konzentrierte Salzlösungen zu stabilisieren ohne dabei Auszusalzen [CLINT, 1992].

Bei 35°C (Abb. 3.24) konnten überdies drei getrennte transparente Mikroemulsionsbereiche beobachtet werden und mit einem fixierten Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis von 1:1 wurde der höchste Gehalt bis 67 Gew% wässriger 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase erhalten. Diese ternäre Mischung war optisch transparent, jedoch viskoelastisch und gelartig

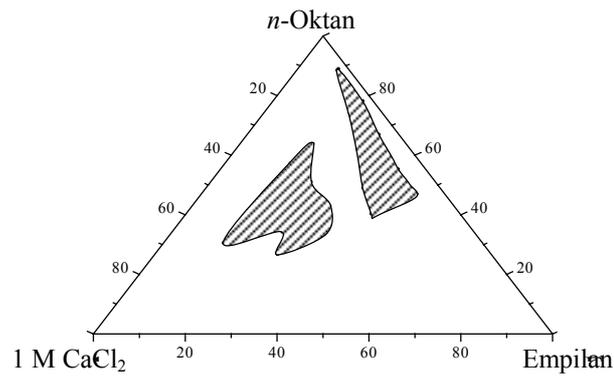
und daher für die Synthese von FAp nicht so gut zu handhaben, wie eine flüssige Mikroemulsion bei 30°C.

Einige ternäre Zusammensetzungen durchstreiften in manchen Regionen einen viskoelastischen Gelzustand, der besonders stark bei 25 °C und 35 °C beobachtet werden konnte, da Empilan KB6ZA dann eine vollständige Hydratation einging [BEUNEN, RUCKENSTEIN, 1982].

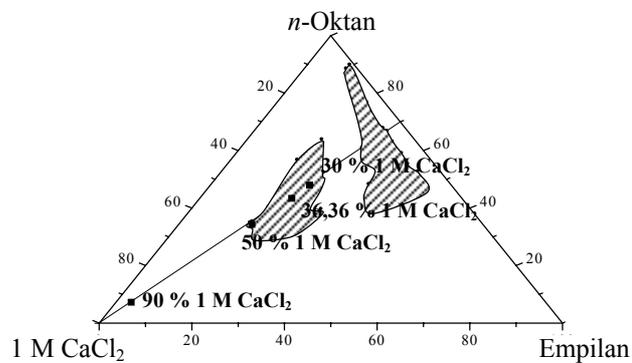
In Abb. 3.21 ist eine Aufnahme einer hergestellten Mikroemulsion zu sehen. Es wurden Mikroemulsionzusammensetzungen mit einem fixierten Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis von 3:7 zur Herstellung von FAp ausgewählt (Tab. 3.2 und Abb. 3.23 entlang der durchgezogenen Linie).



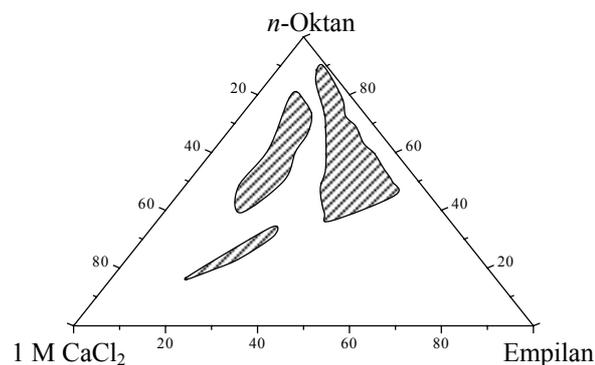
**Abb. 3.21** Aufnahme einer Mikroemulsion mit 50 Gew% wässriger 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase.



**Abb. 3.22** Partielles Phasendiagramm bei 25 °C für das Mikroemulsionssystem (Empilan KB6ZA, *n*-Oktan und 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung) (gestrichelte Bereiche = transparente Mikroemulsion).



**Abb. 3.23** Partielles Phasendiagramm bei 30 °C für das Mikroemulsionssystem (Empilan KB6ZA, *n*-Oktan und 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung) (gestrichelte Bereiche = transparente Mikroemulsion) und die ternären Systeme mit fixiertem Empilan KB6ZA / *n*-Oktan-Verhältnis von 3:7 zur Synthese von FAp (siehe die Markierungen entlang der durchgezogenen Linie).



**Abb. 3.24** Partielles Phasendiagramm bei 35 °C für das Mikroemulsionssystem (Empilan KB6ZA, *n*-Oktan und 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung) (gestrichelte Bereiche = transparente Mikroemulsion).

### 3.7.2 Fällung aus Mikroemulsion

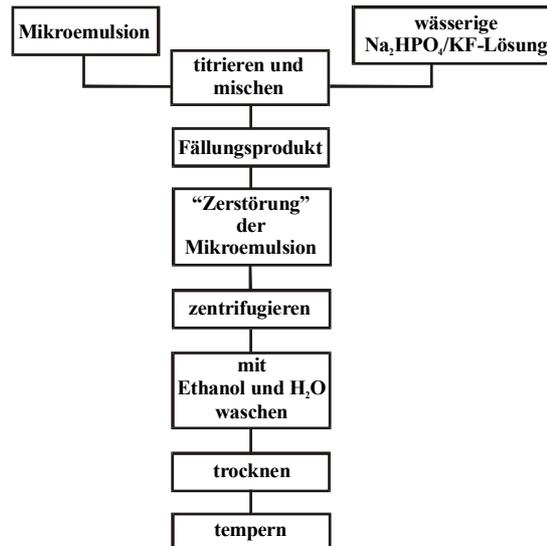
Zur Synthese kolloidaler Fluorapatite wurden Mikroemulsionszusammensetzungen mit einem fixierten Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis von 3:7 bei 25°C und 30 °C mit 30, 36,4 und 50 Gew% 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase ausgewählt (Abb. 3.23, Tab. 3.2). Es wurden die Mikroemulsionszusammensetzungen, die Temperatur und die Alterung variiert. Zusätzlich wurde ein Teil der Ansätze getempert. Die Fällung aus Mikroemulsion ist in Abb. 3.25 schematisch dargestellt.

**Tab 3.2** Zusammensetzung der Mikroemulsionen

<b>Mikroemulsions- ansatz</b>	<b>Tensidphase [Gew%]</b>	<b>Ölphase [Gew%]</b>	<b>wässrige 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase [Gew%]</b>
301, 305, 307	21	49	30
302, 304, 308	19,09	44,55	36,36
303, 306, 309, 312	15	35	50

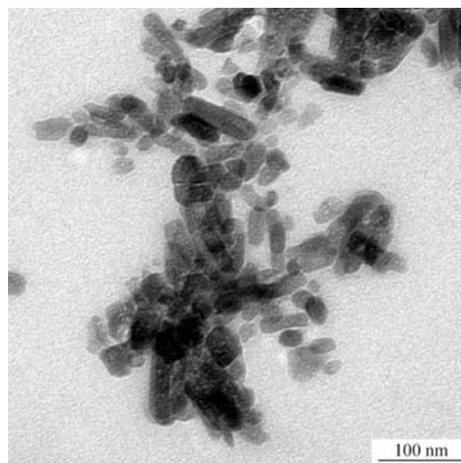
Eine typische Synthesevariante wird in folgender Synthesevorschrift vorgestellt.

*Eine stöchiometrische Menge der Titrationslösung (0,6 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,2 M KF-Lösung) wurde bei 30 °C unter Rühren mit einem Magnetrührer zu der Mikroemulsion gegeben. Die Kristallisation der Teilchen begann sofort nach der Titration der 0,6 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,2 M KF-Lösung zu der Mikroemulsion. Das ternäre System schlug von optisch transparent zu trüb und schließlich nach weiß um. Die Mischung wurde anschließend bei 30 °C für 24 h in einem verschlossenen Behälter temperiert. Das Produkt wurde durch Auswaschen der Tensidphase und Ölphase mit Ethanol und anschließendem Zentrifugieren bei 4500 U/min für 15 min abgetrennt. Das Pulver wurde zweimal mit Ethanol und einmal mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend wurden die erhaltenen FAp-Pulver bei 50 °C für 24 h getrocknet. Ein Teil wurde anschließend bei 600 °C für 4 h getempert.*



**Abb. 3.25** Schematische Darstellung der Fällung aus Mikroemulsion.

Eine repräsentative TEM-Aufnahme eines Ansatzes aus Mikroemulsion wird in Abb. 3.26 gezeigt. Die Kristallite waren stäbchenförmig und hatten eine mittlere Länge von 52 nm und einen mittleren Durchmesser von 23 nm. Die PCS-Messungen ergaben in diesem Fall eine mittlere Teilchengröße von 102 nm (Kap. 6).



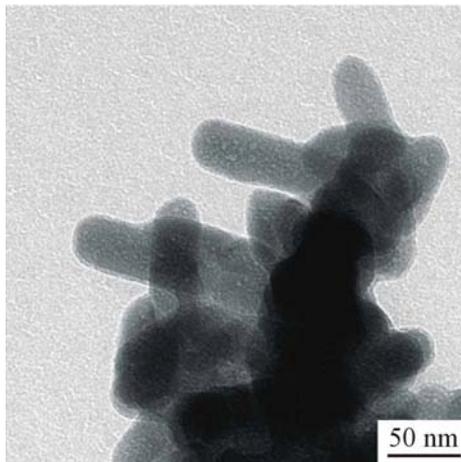
**Abb. 3.26** TEM-Aufnahme eines FAP aus einer Mikroemulsion (Ansatz 309).

### 3.7.3 Fällung aus zwei Mikroemulsionen

Es gibt mehrere Methoden zur Synthese anorganischer Teilchen aus Mikroemulsion. In diesem Kapitel wird die Fällung aus zwei Mikroemulsionen vorgestellt. Es wurden die Zusammensetzungen mit einem fixierten Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis von 3:7 bei 30 °C und 50 Gew% wässriger 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase bzw. 0,6 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,2 M KF-Phase ausgewählt.

*Zwei Mikroemulsionen mit jeweils einer 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase und einer 0,6 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,2 M KF-Phase wurden bei 30 °C unter Rühren mit einem Magnetrührer zusammengegeben. Die Mischung wurde anschließend bei 30°C für 24 h in einem verschlossenen Behälter temperiert. Das Fällungsprodukt wurde durch Auswaschen der Tensidphase und Ölphase mit Ethanol und anschließendem Zentrifugieren abgetrennt. Das Pulver wurde zweimal mit Ethanol und einmal mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend wurden die erhaltenen FAp-Pulver bei 50 °C für 24 h getrocknet. Ein Teil wurde anschließend bei 600 °C für 4 h getempert.*

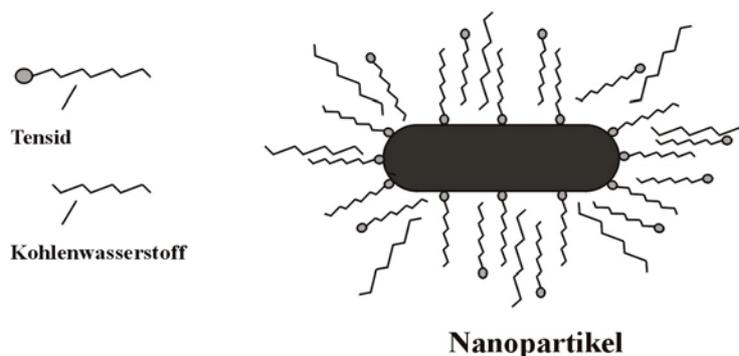
Eine repräsentative TEM-Aufnahme der Nanopartikel wird in Abb. 3.27 gezeigt. Die hergestellten Kristallite waren stäbchenförmig und hatten eine mittlere Länge von 124 nm und einen mittleren Durchmesser von 32 nm. Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 74 nm (Kap. 6).



**Abb. 3.27** TEM-Aufnahme von FAp aus zwei Mikroemulsionen (Ansatz 312).

### 3.7.4 Fällung aus O/W-Emulsion

Das Maximum der wässrigen Phase der verwendeten Mikroemulsion mit einem fixierten Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis von 3:7 bei 30 °C lag bei 50 Gew%. Bis zu diesem Gehalt existierte eine transparente Mikroemulsion (Kap. 3.7.1). Ein höherer Gehalt der wässrigen Phase führte zu einer trüben O/W-Emulsion. Ein zusätzlicher Nachteil der Fällung aus Mikroemulsion war auch aus ökologischen Gesichtspunkten der hohe Rohstoffbedarf und der dadurch anfallende organische Abfall mit einem Tensidgehalt von bis zu 21 Gew% und Lösemittelgehalt von bis zu 49 Gew%. Zur Verbesserung des Verfahrens wurde der Gehalt der wässrigen Phase auf 90 Gew% erhöht. Die transparente Mikroemulsion ging dabei in eine trübe O/W-Emulsion über. Der Gehalt der übrigen Phasen und damit der Rohstoffbedarf wurde auf ein Minimum erniedrigt. Die O/W-Emulsion dient hierbei nicht mehr als Templat, um das Wachstum der Partikel einzuschränken. Bei der Fällung aus O/W-Emulsion wird eine Stabilisierung während des Kristallisationsprozesses der Teilchen durch das eingesetzte nichtionische Tensid (Empilan KB6ZA) und den Kohlenwasserstoff (*n*-Oktan) an der Grenzfläche fest/flüssig erreicht (Abb. 3.28). Die organischen Stoffe, d.h. das Empilan KB6ZA und *n*-Oktan im ternären System üben praktisch eine Schutzwirkung aus, indem sie die entstehenden Teilchen bzw. Kristallite sterisch stabilisieren und damit am weiteren Wachstum hindern. Die Zugabe des nichtionischen Tensids und Kohlenwasserstoffs muß gut dosiert sein, damit an der Grenzfläche ein Überschuß der organischen Stoffe entsteht, so daß sich mono- oder sogar bimolekulare Schutzschichten bilden [LAGALY, 1997].



**Abb. 3.28** Schematische Darstellung der Adsorption von Tensid und Kohlenwasserstoff an der Festkörperoberfläche.

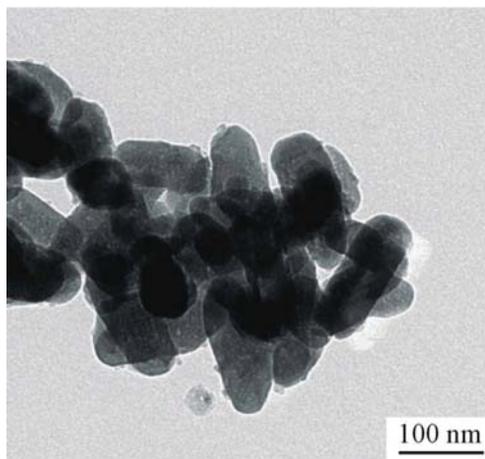
Zur Synthese wurde eine Emulsionszusammensetzung mit einem fixierten Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis von 3:7 bei 25 °C und 30 °C mit 90 Gew% 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase ausgewählt (Abb. 3.23, Tab. 3.3).

**Tab 3.3** Zusammensetzung der O/W-Emulsion

Emulsionsansatz	Tensidphase [Gew%]	Ölphase [Gew%]	wässrige 1,0 M CaCl <sub>2</sub> -Phase [Gew%]
310, 313, 314, 315	3	7	90

Eine stöchiometrische Menge von 90 g Titrationslösung (0,6 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,2 M KF-Lösung) wurde bei 25 °C unter Rühren mit einem Magnetrührer zu der O/W-Emulsion gegeben. Die Mischung wurde anschließend bei 25 °C für 24 h in einem verschlossenen Behälter temperiert. Das Fällungsprodukt wurde durch Auswaschen der Tensidphase und Ölphase mit Ethanol und anschließendem zentrifugieren abgetrennt. Das Pulver wurde zweimal mit Ethanol und einmal mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend wurden die erhaltenen FAp-Pulver bei 50 °C für 24h getrocknet.

Eine repräsentative TEM-Aufnahme eines FAp-Ansatzes aus einer O/W-Emulsion wird in Abb. 3.29 gezeigt. Die Kristallite waren stäbchenförmig und hatten eine mittlere Länge von 158 nm und einen mittleren Durchmesser von 60 nm. Die PCS-Messungen ergaben in diesem Fall eine mittlere Teilchengröße von 67 nm (Kap. 6).



**Abb. 3.29** TEM-Aufnahme von FAp aus O/W-Emulsion (Ansatz 313).

#### 3.7.5 Zusammenfassung

FAP-Nanopartikel wurden durch die Reaktion von  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und KF in transparenten Mikroemulsionen bzw. trüben O/W-Emulsionen, bestehend aus einem nichtionischen Tensid (Empilan KB6ZA), *n*-Oktan bzw. *n*-Heptan und einer wässrigen 1,0 M  $\text{CaCl}_2$ -Phase hergestellt. Es wurde ein biologisch abbaubares nichtionische Tensid verwendet. Partielle Phasendiagramme wurden bestimmt, um das optimale Mikroemulsionssystem bzw. Emulsionssystem zur Herstellung der Nanoteilchen zu ermitteln. Dabei wurde zur Steigerung der Ausbeute speziell eine Mikroemulsions- und Emulsionszusammensetzung mit einem hohen Gehalt der wässrigen 1,0 M  $\text{CaCl}_2$ -Phase verwendet. Zur Synthese war es wichtig, Mikroemulsionen bzw. Emulsionen mit guten Fließeigenschaften unter milden Temperaturbedingungen ( $30^\circ\text{C}$ ) zu erhalten, da flüssige ternäre Systeme im Vergleich zu viskosen Zusammensetzungen bei  $25^\circ\text{C}$  besser mit der Titrationslösung mischbar waren. Es wurde zusätzlich eine Fällung aus zwei Mikroemulsionen durchgeführt. Der Nachteil dieser Methode war die vorausgehende Präparation zweier Mikroemulsionen, und der dadurch anfallende hohe Rohstoffbedarf.

Der Vorteil der Fällung aus Mikroemulsion ist der geringe Energieaufwand im Vergleich zu den Synthesemethoden aus Kap. 3.3 bis 3.6. Jedoch ist der anfallenden organische Abfall aus ökologischer Sicht ein Nachteil. Zur Verbesserung des Verfahrens wurde der Gehalt der wässrigen Phase auf 90 Gew% erhöht, dadurch entstand eine trübe O/W-Emulsion, in der anschließend die Synthese von FAP-Nanopartikeln durchgeführt wurde.

#### 3.8 Miniemulsionen

Miniemulsionen sind wässrige Dispersionen tensidstabilisierter Öltröpfchen mit einer Größe zwischen 50 und 500 nm [UGELSTAD ET AL., 1973]. Dabei wird die Ölphase in einer wässrigen Phase, die das Tensid enthält, durch schnelles und kräftiges Rühren dispergiert. Um monodisperse, stabile Miniemulsionen mit kleinen Tröpfchen zu erhalten, ist ein hoher Energieeintrag nötig. Dieser wird entweder durch Ultraschall oder durch Scherkräfte zugeführt [BRÖSEL, SCHUBERT, 1999]. Das Prinzip von Miniemulsionen wird als Fission/Fusion-Prozeß bezeichnet. Es werden durch Zerschlagung (Fission) kleine Tröpfchen gebildet, die sich durch Zusammenstoßen (Fusion) zu Tröpfchen optimaler Größe vereinigen

[LANDFESTER ET AL., 1999]. Der Zusatz eines Tensides soll die Tröpfchen vor Koaleszenz stabilisieren. Miniemulsionen haben im Vergleich zu anderen Emulsionstypen eine relativ hohe Oberflächenspannung, d.h. daß die gebildeten Tröpfchen nicht komplett mit Emulgator bedeckt sind, und die Emulsion mizellenfrei ist. Dies ist ein wichtiges Kriterium für Miniemulsionen, was bedeutet, daß das eingesetzte Tensid sehr effizient genutzt wird. Die eingesetzte Tensidmenge hat einen Einfluß auf die Tröpfchengröße. Sind die Tröpfchen komplett mit Tensid bedeckt, wird das Gebiet der Miniemulsionen verlassen. Es wird per Definition eine Mikroemulsion erhalten (Kap. 3.7) [BECHTHOLD ET AL., 2000].

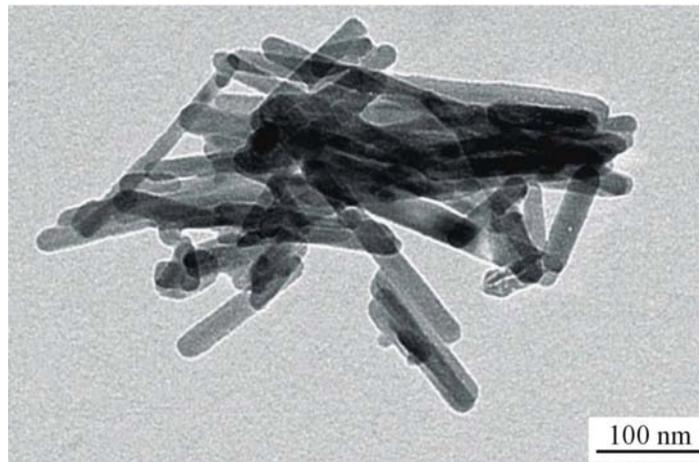
Jedes stabilisierte Wassertröpfchen in einer W/O-Miniemulsion wird als kleiner „Nanoreaktorraum“ betrachtet, in dem die anschließende Fällungsreaktion stattfindet. Die Herstellung kann wie bei der Fällung aus Mikroemulsion als Templatsynthese angesehen werden. Die Ultraschallbehandlungszeit und –intensität hat einen Einfluß auf die Anzahl und die Größe der Teilchen. Durch Steigerung des Energieeintrages (Ultraschall) werden kleinere Teilchen erzeugt.

#### 3.8.1 Fällung aus Miniemulsion

In den Synthesevarianten wurde die Menge des eingesetzten Tensides verändert, um den Einfluß des Tensides auf die Herstellung von FAp zu untersuchen. Um eine höhere Ausbeute zu erhalten, wurde das Volumen der Salzlösung erhöht. Eine typische Synthesevariante der Fällung aus W/O-Miniemulsion wird in folgender Synthesevorschrift vorgestellt.

*Zunächst wurden zwei W/O-Miniemulsionen hergestellt. 1g der jeweiligen Salzlösung (1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung bzw. 0,6 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,2 M KF-Lösung) wurden mit 100 mg Tensid (Span 80) in 10 g Cyclohexan unter Verwendung von Ultraschall (390 W) mit einem Labsonic 2000 und einer Nadelsonde (127 mm, Ø 4 mm) (B. Braun) für 60 s miniemulgiert. Anschließend wurden die beiden Miniemulsionen zusammengegeben und nochmals 120 s mit Ultraschall behandelt. Durch Zentrifugieren ließ sich der entstandene Niederschlag abtrennen. Das Fällungsprodukt wurde zweimal mit Aceton gewaschen, um das Tensid zu entfernen, und einmal mit dest. Wasser gewaschen, um die Salze zu entfernen. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und bei 50 °C getrocknet.*

Die Kristallite waren bei diesem Ansatz nadelförmig und hatten eine Länge bis zu 159 nm und einen mittleren Durchmesser von nur 24 nm (Abb. 3.30). Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 83 nm (Kap. 6).



**Abb. 3.30** TEM-Aufnahme von FAp aus Miniemulsion (Ansatz 800).

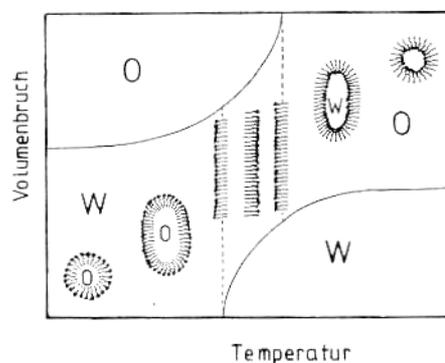
#### 3.8.2 Zusammenfassung

FAp-Nanopartikel wurden durch die Reaktion von  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und KF in W/O-Miniemulsion hergestellt. Die Miniemulsion bestand aus einem Tensid (Span 80), Cyclohexan und einer wässrigen Salzlösung. Mit Miniemulsionen wurden stabile kleine Wassertröpfchen erhalten, die als „Nanoreaktorraum“ zur Fällung von FAp zur Verfügung standen. Die Miniemulsion hat für die industrielle Anwendung den Vorteil, daß nur geringe Tensidmengen nötig sind. Ein großer Vorteil liegt in der sehr einfachen und schnellen Herstellungsmethode. Der Nachteil liegt in der sehr geringen Ausbeute in Relation zum eingesetzten Lösungsmittelvolumen und im großen Energiebetrag, der zur Herstellung der Miniemulsion benötigt wird.

### 3.9 PIT-Emulsionen

Emulsionen sind flüssig/flüssig Systeme. Die eine flüssige Phase verhält sich als Dispersionsmittel und die zweite als disperse Phase. Ist Wasser die kohärente Phase und das Öl die disperse Phase, dann liegt eine O/W-Emulsion vor. Der Tröpfchendurchmesser liegt zwischen 100 nm und 1 mm [LAGALY ET AL., 1997]. Die notwendige Energie zum Dispergieren wird z. B. durch mechanische Energie, wie Rühren zugeführt. Die Phaseninversion bzw. Phasenumkehrung einer O/W-Emulsion zu einer W/O-Emulsion kann z.B. durch Erhöhung des Volumenanteils der inneren Phase, durch Veränderung des pH-Wertes, der Temperatur oder des Grenzflächenfilmes erreicht werden. Am Punkt der Phaseninversion tritt ein bikontinuierliches, in der Regel laminares, oft sehr instabiles System aus Öl und Wasser auf [SHINODA, 1983] (Abb. 3.31). Besonders feinteilige Emulsionen mit Tröpfchengrößen von 90 bis 260 nm lassen sich bei Temperaturen nahe am Phaseninversionspunkt (PIT) herstellen [FÖRSTER ET AL., 1992].

In diesem Kapitel wurde die Synthesevorschrift einer PIT-Emulsion der Veröffentlichung von K. H. DIEC entnommen [DIEC, 2001]. Die verwendete PIT-Emulsion entsteht durch Phaseninversion. Zur Herstellung wird eine passende trübe O/W-Emulsion über den PIT erhitzt, und es entsteht eine W/O-Emulsion, die danach wieder abgekühlt wird, wobei sich eine blaue nahezu transparente O/W-PIT-Emulsion bildet. Im PIT-Emulsionssystem wurde anschließend die Fällung durchgeführt. Die hierbei auftretende Stabilisierung des Kristallisationsprozesses durch Tensid- und Kohlenwasserstoffeinsatz und die Fällung der Nanopartikel wurde bereits im Kap. 3.7.4 näher erläutert.



**Abb. 3.31** Schematische Darstellung der Phaseninversion durch Temperatureinfluss [LAGALY, 1997].

### 3.9.1 Fällung aus PIT-Emulsion mit niedrigem Tensidgehalt

Das Fällungsprinzip war ähnlich der Synthese aus O/W-Emulsion (Kap. 3.7.4). Zur Herstellung der O/W-PIT-Emulsion mußte jedoch ein hoher Energieeintrag in Form von Scherkräften und Temperatur (Ultra-Turrax-Rührer und Temperatur von 85°C) in das System gesteckt werden, um letztendlich die PIT-Emulsion zu erhalten. In diesem Kapitel wird eine typische Synthesevariante vorgestellt.

*Zunächst wurden die O/W-PIT-Emulsion hergestellt, indem 12 g der Mischung A (Ölphase) und 88 g der Mischung B (Wasserphase) angesetzt wurden. Mischung A bestand aus 4,6 g Isoceteth-20 (4,6 Gew%), 2,4 g Glycerinisostearat (2,4 Gew%) und 5,0 g Diethylcyclohexan (5,0 Gew%). Mischung B bestand aus 3,0 g Glycerin (3,0 Gew%) und 85 g 0,1 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung (85 Gew%). Mischung A und Mischung B wurden im Wasserbad getrennt voneinander auf 85 °C erhitzt. Anschließend wurde Mischung B unter Hitze und Rühren mit einem Ultra-Turrax-Rührer T25 langsam zu Mischung A gegeben. Es wurde 60 s bei 13500 U/min gemischt, dabei erhielt man 100 g einer leicht viskosen Mischung. Beim Abkühlen wurde die Mischung dünnflüssiger. Beim Stehenlassen, ohne zu rühren, wurde sie bläulich transparent mit einer leichten Trübung. Die hergestellte O/W-PIT-Emulsion schimmerte im Durchlicht rötlich. Anschließend wurde die Titrationslösung (85 g 0,06 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lsg. / 0,02 M KF-Lsg) langsam mit einer Pasteurpipette unter Rühren mit einem Magnetrührer zur O/W-PIT-Emulsion gegeben. Es entstand ein weißer Niederschlag. Die Mischung wurde 3 d zur Alterung stehen gelassen. Das Fällungsprodukt wurde mit H<sub>2</sub>O / Ethanol (1:1) und Ethanol gewaschen, filtriert und bei 50 °C getrocknet.*

Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 84 nm (Ansatz 901) (Kap. 6).

### 3.9.2 Zusammenfassung

Fluorapatit wurde durch die Reaktion von CaCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und KF in einer O/W-PIT-Emulsion hergestellt. Die Fällung der Nanopartikel ist auf die bereits im Kap. 3.7.4 erwähnte Stabilisierung durch Tensid- und Kohlenwasserstoffeinsatz zurückzuführen. Die verwendeten PIT-Emulsionen entstammen einer Synthesevorschrift aus der Kosmetikindustrie, z.B. werden PIT-Emulsionen auch für Deodorants und ähnliche Produkte verwendet. Der Vorteil gegenüber der Synthese aus Mikroemulsion (Kap. 3.7) ist der relativ geringe Tensidgehalt.

Der Nachteil der Methode ist der hohe Energieeintrag durch Scherbehandlung und Temperaturerhöhung.

Im folgenden Kapitel wird die biomimetische Kristallisation mit einer natürlichen organischen Matrix vorgestellt.

### 3.10 Biomimetische Kristallisation

Natürliche Organismen sind in der Lage, durch Biomineralisation bei Raumtemperatur aus einfachen anorganischen Verbindungen optimierte organisch-anorganische Kompositmaterialien zu synthetisieren [KUHN, FINK, HEUER, 1996]. Ein gutes Beispiel aus der Natur sind menschliche Knochensubstanz und Zahnschmelz. Diese natürlichen Materialien sind den synthetischen Materialien (z.B. Knochenersatzstoffen) weit überlegen. Es liegt daher nahe, daß die Materialwissenschaft versucht, die Bildungsmechanismen zu verstehen und nachzuahmen. Zudem sind die Herstellungsprozesse umweltfreundlich. Die zugrundeliegenden Prinzipien werden bis heute erst zum Teil verstanden.

Die durch Zellaktivitäten gebildete organische Matrix aus Collagen, dient z.B. bei der Knochenbildung als „Reaktorraum“ für die anschließende Mineralablagerung. Trotz des geringen Wissens über die mechanistischen Ablauf, können jedoch auch vereinfachte Ansätze der sogenannten biomimetischen Mineralisierung zu erstaunlichen Ergebnissen führen [KNIEP, BUSCH, 1996]. In dieser Arbeit wird natürliche Gelatine als organische Matrix zur Kontrolle der Kristallisation von FAp in Wasser eingesetzt [HENISCH, 1970; SCHWARZ, EPPLE, 1998].

#### 3.10.1 Fällung aus Gelatine durch Doppeldiffusion

Eine Synthesestrategie war hierbei die Durchführung der Fällungsreaktion aus Gelatine in einem Gelkristallisationsgefäß durch langsame Doppeldiffusion. Variiert wurden die Salzkonzentrationen.

*Zunächst wurde 30 g Gelatine in 200 ml dest. Wasser 10 min gequollen. 200 ml dest. Wasser wurde unter Rühren hinzugefügt, und anschließend wurde die Mischung auf 90 °C erhitzt. Ähnlich wie bei einer klassischen Gelkristallisation wurde die gelöste Gelatine in eine*

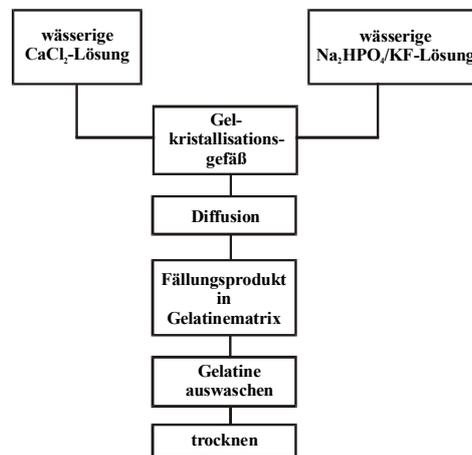
verschlossene Röhre mit beidseitigem Schliffansatz gegeben und gequollen bis sie fest wurde. Danach wurden zwei Rundkolben mit Schliff auf die offene Röhre gegeben. Der rechte Kolben wurde mit 100 ml 0,080 M bzw. 0,11 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / 0,027 bzw. 0,04 M KF-Lösung befüllt und der linke Kolben mit 100 ml 0,133 M bzw. 0,19 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung. Das Gelkristallisationsgefäß wurde bei Raumtemperatur für ca. 3 Monate beiseite gestellt. Nach dieser Zeit wurde die Gelatinematrix mit heißem dest. Wasser vom Fällungsprodukt getrennt. Das resultierende Produkt wurde filtriert mit dest. Wasser gewaschen und für 24 h bei RT getrocknet.

Versuchsaufbau und Syntheschema sind in Abb. 3.32 dargestellt.

a)

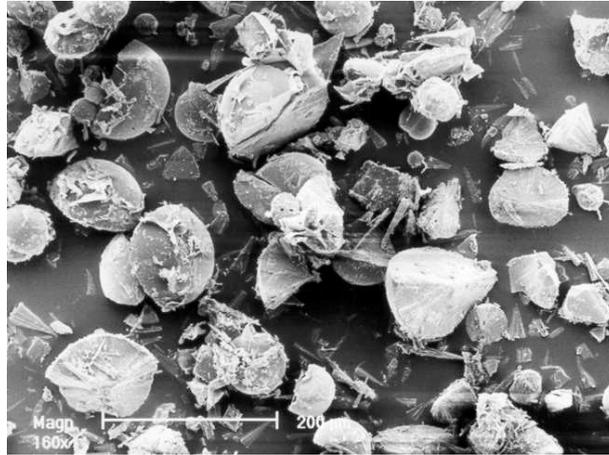


b)



**Abb. 3.32** a) Versuchsaufbau und b) die schematische Darstellung der biomimetischen Kristallisation.

Abb. 3.33 zeigt eine REM-Aufnahme von gut definierten kugelförmigen Teilchen mit Durchmessern von 10 µm bis zu 200 µm, die durch Kristallisation in einer Gelatinematrix erhalten wurden.



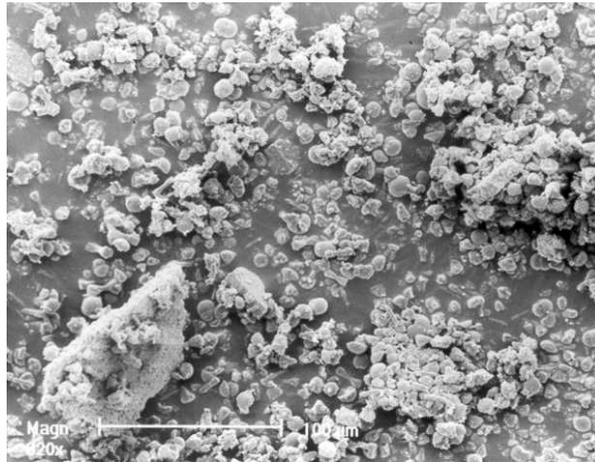
**Abb. 3.33** REM-Aufnahme von FAP aus Gelatine im Gelkristallisationsgefäß (Ansatz 1a).

#### 3.10.2 Fällung aus Gelatine durch Einfachdiffusion

Eine weitere Synthesestrategie war die Durchführung der Fällungsreaktion aus Gelatine durch langsame Diffusion im Becherglas.

*Zunächst wurde 4,5 g Gelatine 10 min in 30 ml 0,080 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,027 M KF / Pufferlösung (Natriumacetat/Essigsäure-Lösung mit pH 5) gequollen. Danach wurden weitere 30 ml Lösung unter Rühren hinzugefügt, und anschließend wurde die Mischung auf 90 °C erhitzt. Die gelöste Gelatine wurde in ein Becherglas gegeben und gequollen bis die Gelatine fest wurde. Danach wurde 100 ml 0,133 M CaCl<sub>2</sub> / Pufferlösung über die feste Gelatine gegeben. Nach 6 d waren bereits 20 mm Niederschlag in das Gel gewachsen. Nach 1 Monat Alterung wurde die Gelatinematrix mit heißem dest. Wasser vom Fällungsprodukt getrennt. Das resultierende Produkt wurde filtriert mit dest. Wasser gewaschen und für 24 h bei RT getrocknet.*

Abb. 3.34 zeigt eine REM-Aufnahme von teilweise gut definierten kugelförmigen und auch hantelförmigen Teilchen mit Durchmessern von 1,5 µm bis zu 16 µm, die durch Kristallisation in einer Gelatinematrix erhalten wurden.



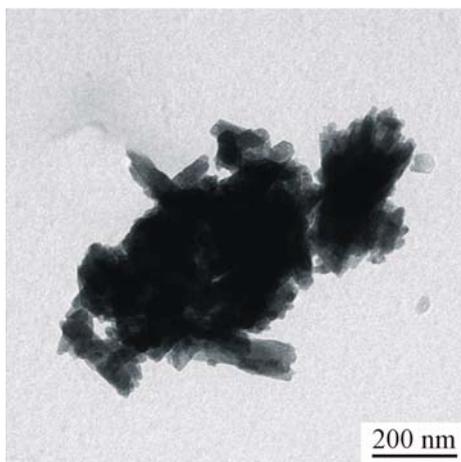
**Abb. 3.34** REM-Aufnahme von FAp aus Gelatine durch Einfachdiffusion (Ansatz 9a).

#### 3.10.3 Fällung aus Gelatine

Eine mögliche Strategie zur Herstellung von Nanopartikeln ist die Fällung von FAp in einer viskosen Lösung. Bei der Bildung von Teilchen spielt die Viskosität der Lösung eine wichtige Rolle. Zunehmende Viskosität hindert die Keimbildung und kann die Wachstumsgeschwindigkeit stark verringern [SUGIMOTO, SAKATA, 1992]. Daher können auch aus relativ konzentrierten Lösungen Teilchen kolloidaler Dimension gefällt werden. In der folgenden Synthesevorschrift wird die Fällung von FAp aus einer viskosen Gelatinelösung vorgestellt.

*Zunächst wurde 1 g Gelatine 10 min in 5 ml 0,6 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / 0,2 M KF-Lösung gequollen. Anschließend wurden weitere 5 ml  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / KF-Lösung hinzugegeben und die Mischung unter Rühren erhitzt bis sich die gesamte Gelatine gelöst hatte. Die gelöste Gelatine wurde in ein Becherglas gegeben und gequollen bis die Gelatine viskos wurde. Danach wurde 10 ml 1,0 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung unter Rühren mit einem Magnetrührer in die Gelatinelösung gegeben. Es bildete sich sofort ein Niederschlag. Nach 2 d Alterung wurde die Gelatine mit heißem dest. Wasser vom Fällungsprodukt getrennt. Das resultierende Produkt wurde filtriert mit dest. Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet.*

Abb. 3.35 zeigt eine TEM-Aufnahme von stäbchenförmigen Teilchen mit einer mittleren Länge von 148 nm und einem mittleren Durchmesser von 32 nm, die durch Fällung in einer viskosen Gelatinelösung erhalten wurden. Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 128 nm (Kap. 6).



**Abb. 3.35** TEM-Aufnahme von FAP durch Fällung aus Gelatine (Ansatz 19).

#### 3.10.4 Zusammenfassung

Fluorapatit wurde durch die Reaktion von  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und KF in Gelatine hergestellt. Natürliche Gelatine wurde als organische Matrix eingesetzt. Durch biomimetische Kristallisation in Gelatine und einer Alterung von 1 bis 3 Monaten wurden kugelförmige und hantelförmige Partikel synthetisiert, deren Teilchengröße im Mikrometerbereich lagen. Es gelang zudem, stäbchenförmige Nanopartikel aus viskoser Gelatinelösung herzustellen. Durch die Viskosität der Gelatinelösung konnten die Keimbildung und die Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen eingeschränkt werden. Durch die Verwendung des natürlichen Produktes Gelatine wird eine umweltfreundliche Synthesevariante erzielt. Der Nachteil der biomimetischen Synthese aus Gelatine ist die geringe Ausbeute durch die verdünnten wässrigen Lösungen und die lange Alterungszeit, die durch die langsame Diffusion der Lösungen in das Gel verursacht wird. Ein neuer Ansatzpunkt ist die Herstellung von FAP-Nanopartikel aus viskoser Gelatinelösung. Hierbei ist der entscheidende Vorteil im Vergleich zur Fällung durch Einfach- bzw. Doppeldiffusion die kurze Alterungszeit und der Einsatz konzentrierterer Lösungen, mit denen eine größere Menge an FAP erzielt werden konnte.

### 3.11 Zusammenfassung und Ausblick

Fluorapatitkristallite mit definierter Morphologie und unterschiedlicher Teilchengröße konnten durch die in dieser Arbeit vorgestellten Synthesestrategien hergestellt werden. Bei den Synthesen wurden z.B. Salzkonzentrationen, Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Ultraschalleistung, Zusatz eines Schutzkolloides, Vorgabe unterschiedlicher organischer Templatsysteme, Zusatz von Tensid und Kohlenwasserstoff oder Alterung, Trocknung und Temperbedingungen variiert. Es wurden Kristallitgrößen im Nano- und Mikrometerbereich hergestellt. Dabei wurden formlose, stäbchenförmige, nadelförmige, hantelförmige und kugelförmige Teilchen kristallisiert.

In einigen Fällen hatten die Partikel die Dimension und die Gestalt der Kristallite biologischer Materialien, z.B. Zahnschmelz- oder Knochensubstanz (Kap. 1). Die perfekte Kontrolle der Syntheseparameter zur Herstellung von Mineralien, z.B. Biomaterialien (Knochenersatzstoffe, Zahnfüllstoffe usw.) ist unerlässlich, denn geringe Unterschiede in der Kristallinität, Morphologie und Partikelgröße können zu abweichenden biomedizinischen bzw. klinischen Eigenschaften führen.

Der nächste Schritt zum Erreichen der besonderen Charakteristik der natürlichen Biomaterialien in Bezug auf ihre Kristallitmorphologie und ihrer Materialeigenschaften wird die Synthese von organisch/anorganischen Nanokompositen sein. In Kap. 4 werden Synthesestrategien zur Herstellung fluorapatitartiger Nanokomposite vorgestellt, u.a. wird die Einkapselung von FAp-Teilchen mit einem organischen Monomer und anschließender Polymerisation in wässrigen Systemen, in Mikroemulsion und in Miniemulsion durchgeführt.

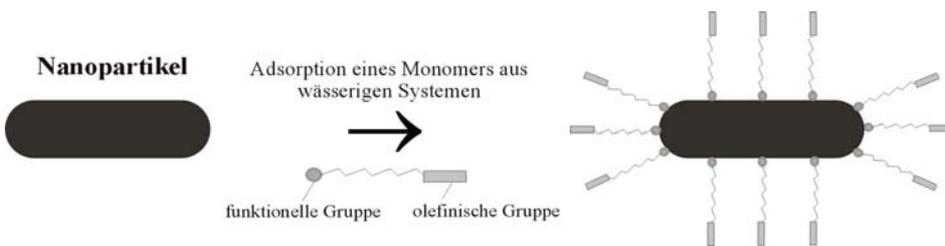
# Kapitel 4

## Strategien zur Synthese fluorapatitartiger Nanokomposite

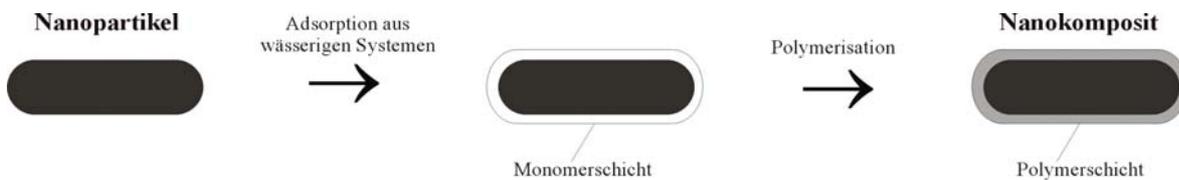
Die hergestellten kolloidalen Fluorapatite haben die Dimension und die Gestalt natürlicher Biomineralien, z.B. natürlicher Zahnschmelzkristallite. Zur praktischen Anwendung als Zahnfüll- oder Knochenersatzmaterial müssen diese Partikel in eine Polymermatrix eingebettet werden, d.h. sie müssen zu einem organisch/anorganischen Verbund (Komposit) verarbeitet werden. Bevor die Nanopartikel in ein organisches Polymer eingearbeitet werden können, müssen die anorganischen Teilchen an der Oberfläche organisch modifiziert werden. Die chemische Modifizierung ist wichtig, um eine Kompatibilität bei der Einbettung mit dem organischem Material zu gewährleisten. Im allgemeinen zeigen anorganische Teilchen hydrophile Eigenschaften z.B. durch die Existenz von Hydroxylgruppen an der Oberfläche. FAp-Teilchen verfügen über Calciumionen und Phosphatgruppen an der Oberfläche. Ein Monomer mit einer funktionellen Gruppe, wie z.B. einer Säuregruppe, könnte auf der Oberfläche durch elektrostatische Wechselwirkungen adsorbiert werden und eine Monoschicht bilden (Kap. 7). Die darauffolgende Polymerisation würde zur Einkapselung des anorganischen Teilchens mit einem Polymer führen [SUGIMOTO, 2000] (Abb. 4.1). Zur Anwendung für z.B. Zahnfüllstoffe könnten die eingekapselten Teilchen bzw. fluorapatitartigen Nanokomposite mit ihrer hydrophoben Oberfläche in ein Polymer eingearbeitet werden.

Das Monomer Phosphorsäure-2-hydroxyethylmethacrylester (Phosphorsäure-HEMA-Ester) besitzt amphiphile Eigenschaften und wird zur Einkapselung der FAp-Teilchen als sogenanntes Kupplungsreagenz eingesetzt (Abb. 4.2). Die Phosphorsäuregruppe des Phosphorsäure-HEMA-Ester adsorbiert an der Oberfläche des FAp-Teilchens. Die olefinische Gruppe wird anschließend zur Polymerisation verwendet. In diesem Kapitel werden einige Synthesestrategien zur Herstellung von Nanokompositen vorgestellt.

a)

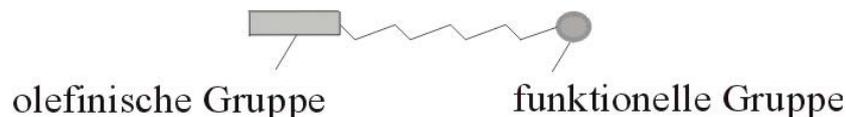


b)

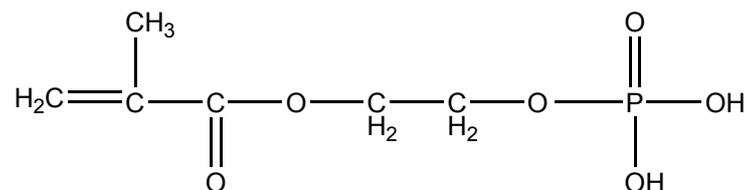


**Abb. 4.1** Schematische Darstellung **a)** der Adsorption eines Monomers aus wässrigen Systemen und **b)** der Bildung eines Nanokomposites.

a)



b)



**Abb. 4.2 a)** Schematische Darstellung eines Monomers mit olefinischer und funktioneller Säuregruppe, **b)** Strukturformel von Phosphorsäure-2-hydroxyethylmethacrylester (Phosphorsäure-HEMA-Ester).

## 4.1 Materialien zur Synthese

Im einzelnen wurden folgende Materialien zur Synthese fluorapatitartiger Nanokomposite eingesetzt:

- *Fluorapatit (Ansatz 309, 309 a, 313 aus Mikroemulsion (Kap. 3.7), Ansatz 604 aus Fällung durch Vorlage fester Salze (Kap. 3.4))*
- *Calciumchlorid Hexahydrat ( $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck, reinst)*
- *Dinatriumhydrogenphosphat Dodecahydrat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck, z.A.)*
- *Kaliumfluorid (KF) (Merck, z.A.)*
- *Fentons Reagenz (Fe-II-ethylendiammoniumsulfat und Ammoniumperoxodisulfat) (Merck, z.A.)*
- *2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) (Merck, zur Synthese)*
- *Phosphorsäure-2-hydroxyethylmethacrylester (Phosphorsäure-HEMA-Ester) (Sigma-Aldrich)*
- *Polymethylmethacrylat (PMMA<sup>2</sup>)*
- *Empilan KB6ZA (nichtionisches Tensid; Laurylalkohol kondensiert mit 6 mol Ethylenoxid / mol) (Albright & Wilson)*
- *Natriumdodecylsulfat (SDS) (Merck, zur Synthese)*
- *Ethanol (Merck, absolut)*
- *n-Oktan (Fluka, z.A.)*
- *n-Hexadekan (Merck, zur Synthese)*

---

<sup>2</sup> positiv geladener PMMA-Latex hergestellt durch Emulsionspolymerisation mit dem Dimethylderivat von Azo-bisobutyramidin-dihydrochlorid ( $\text{ADMBA} \times 2 \text{HCl}$ ) als Starter. Präparat von M. MIELKE, Dissertation 1999, Institut f. Anorg. Chemie, CAU zu Kiel.

## 4.2 Nanokomposite aus wässrigen Systemen

Ein wässriges System soll zur Einkapselung der hergestellten FAp-Nanopartikel (Kap. 3) genutzt werden. Die Teilchen sollen durch Adsorption eines Monomers an der FAp-Oberfläche eingekapselt und anschließend polymerisiert werden, ohne die Teilchengröße stark zu verändern. Die Einkapselung von Calciumcarbonat wurde so bereits erfolgreich durchgeführt [NAKATSUKA ET AL., 1982]. Als Monomer wurde Phosphorsäure-2-hydroxyethylmethacrylester (Phosphorsäure-HEMA-Ester) und als Initiatorsystem Fentons Reagenz eingesetzt, die beide zur Polymerisation aus Mikroemulsion erfolgreich umgesetzt wurden (Kap. 4.3.1). Fentons Reagenz ist ein Redox-Initiatorsystem, das unter milden Bedingungen (Raumtemperatur (RT) bzw. 30°C) eingesetzt werden kann.

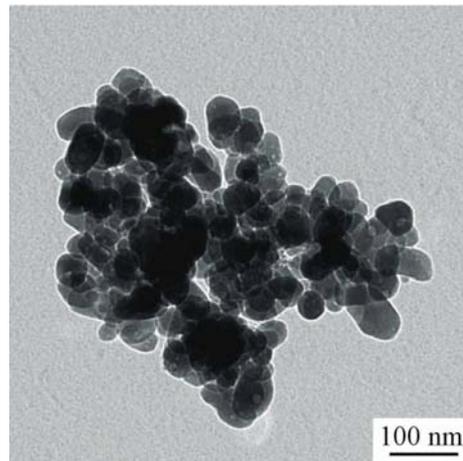
Die Synthese der Nanokomposite erfolgte in zwei Schritten. Phosphorsäure-HEMA-Ester ist ein Phosphatkupplungsreagenz. Es enthält funktionelle Gruppen, z.B. Säure- und olefinische Gruppen, welche die Reaktion mit dispergierten FAp in wässrigen Systemen gestatten. Der adsorbierte Phosphorsäure-HEMA-Ester wurde anschließend mit Fentons Reagenz bei RT polymerisiert. Die Adsorption des Kupplungsreagenzes wurde mit der FT-IR-Spektroskopie und der TEM verfolgt (Kap. 5 und 6).

Es wurde der getrocknete und getemperte FAp-Ansatz 309 aus Mikroemulsion (Kap. 3.7.2) eingekapselt. Bei dieser Synthesestrategie wurde die Menge an FAp und eingesetzten Phosphorsäure-HEMA-Ester variiert, um den Einfluß des Monomers auf die Herstellung der Nanokomposite zu untersuchen. Im folgenden wird die Synthesestrategie zur Einkapselung des getrockneten FAp-Ansatzes 309 vorgestellt.

*Es wurde 1,1 g FAp in 6 ml dest. Wasser im Ultraschallbad für 20 min dispergiert. In einem kleinen Becherglas wurde 1 g Phosphorsäure-HEMA-Ester in 5 ml dest. Wasser angelöst. Das Monomer ist nicht vollständig in Wasser löslich. Zur hergestellten Dispersion wurde unter Rühren mit einem Magnetrührer die wässrige Phosphorsäure-HEMA-Ester-Lösung gegeben. Es wurde 1 h gerührt. Die Initiatorlösung bzw. das Fentons Reagenz (Fe-II-ethylendiammoniumsulfat und Ammoniumperoxodisulfat) bestand aus zwei Salzlösungen (0,05g Fe-II-Salz in wenig H<sub>2</sub>O gelöst und 0,03g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in wenig H<sub>2</sub>O gelöst). Anschließend wurden die Initiatorlösungen hinzugegeben. Nach 1 h Rühren bei RT war die Polymerisation abgeschlossen. Es wurde ein feines, weißes Reaktionsprodukt erhalten. Das*

*Produkt wurde durch Zentrifugieren abgetrennt, mit dest. Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet.*

Die eingekapselten Kristallite waren stäbchenförmig bzw. kugelförmig und hatten eine mittlere Länge von 58 nm und einen mittleren Durchmesser von 42 nm (Abb. 4.3). Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 99 nm (Kap 6).



**Abb. 4.3** TEM-Aufnahme eines mit Phosphorsäure-HEMA-Ester eingekapselten FAp (Ansatz 505).

### 4.3 Nanokomposite aus ternären Mikroemulsionssystemen

Die Fällung von FAp aus Mikroemulsion wurde bereits in Kap. 3.7 vorgestellt. In diesem Kapitel wurden verschiedene Synthesevarianten angewendet um fluorapatitartige Nanokompositteilchen herzustellen. In Kap. 4.3.1 wird eine Polymerisation von Phosphorsäure-HEMA-Ester in Mikroemulsion vorgenommen. Die Einkapselung der FAp-Teilchen in Kap. 4.3.2 und 4.3.3 geschieht durch Phosphorsäure-HEMA-Ester bzw. Polymethylmethacrylat (PMMA+) in einem Mikroemulsionssystem. Für diese Präparationsart ist das transparente und thermodynamisch stabile Mikroemulsionssystem ein geeignetes flüssiges System.

### 4.3.1 Polymerisation in Mikroemulsion

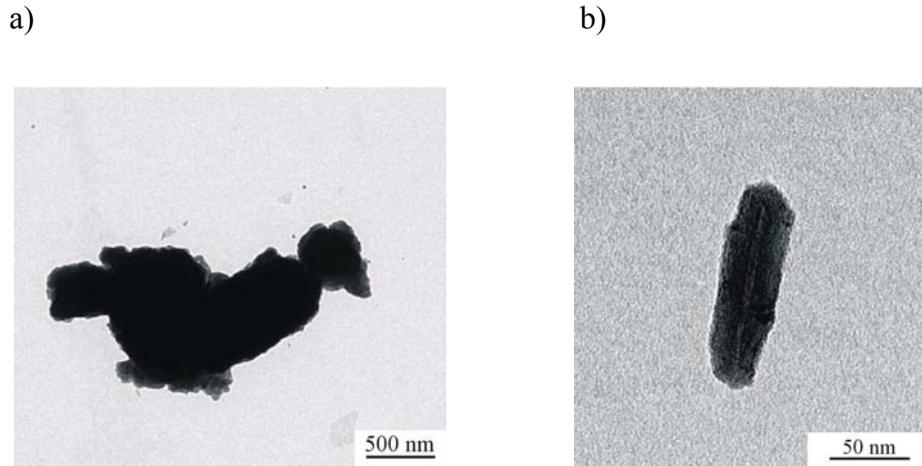
Die Polymerisation in Mikroemulsion ist von Interesse, da sie den Zugang zu kleinsten Teilchen, den Nanopartikeln, erschließt [ANTONIETTI, GÖLTNER, 1997]. Zur Polymerisation wird das bereits bekannte Mikroemulsionssystem eingesetzt. Wie zur Herstellung von FAP werden die ultrafeinen Tröpfchen in der Mikroemulsion praktisch als Nanoreaktor verwendet, in der das Polymer aushärtet. Zur Synthese der Polymerteilchen wurde eine Mikroemulsion mit einem fixierten Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis von 3:7 bei 30 °C mit 50 Gew% wässriger Phase ausgewählt (Tab. 4.1)

**Tab. 4.1** Zusammensetzung der Mikroemulsion

Mikroemulsions- ansatz	Tensidphase [g]	Ölphase [g]	wässrige Phase [g]
Polymer	4,2	9,8	14

*Das ternäre System bestand aus Empilan KB6ZA als nichtionischem Tensid, n-Oktan als Ölphase und einer wässrigen Phase bei 30 °C. In der wässrigen Phase wurden 0,03 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst. Zur Herstellung der Mikroemulsion wurde bei 30 °C 14 g wässrige Phase unter Rühren mit einem Magnetrührer in eine Mischung mit fixiertem Empilan / n-Oktan-Verhältnis von 3:7 (4,2 g Empilan vermischt mit 9,8 g n-Oktan) titriert. Anschließend wurden nacheinander 0,1 g Phosphorsäure-HEMA-Ester (gelöst in 1 ml Aceton) und 0,05 g Fe-(II)-Salz (gelöst in 2 ml dest. Wasser) bei 30 °C unter Rühren mit einem Magnetrührer zur Mikroemulsion gegeben. Die Mischung wurde anschließend bei 30 °C für 24 h temperiert. Das Produkt wurde durch Auswaschen des Tensides und der Ölphase mit Ethanol und anschließendem Zentrifugieren abgetrennt. Das Pulver wurde zweimal mit Ethanol und einmal mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend wurden das erhaltene weiße Pulver bei 50 °C für 24h getrocknet.*

Eine repräsentative TEM-Aufnahme der hergestellten Polymerpartikel wird in Abb. 4.4 gezeigt. Die hergestellten Polymerteilchen waren stark agglomeriert, jedoch erkennt man auf einigen Aufnahmen Teilchen von stäbchenförmiger Gestalt (Abb. 4.4 a). Sie hatten z.B. eine Länge von 148 nm und einem Durchmesser von 55 nm. Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 57 nm.



**Abb. 4.4** TEM-Aufnahme eines polymerisierten Phosphorsäure-HEMA-Esters **a)** Agglomerat und **b)** stäbchenförmiges Teilchen aus Mikroemulsion (Ansatz Polymer).

### 4.3.2 Einkapselung aus Mikroemulsion

Zur Einkapselung wurde das Mikroemulsionssystem aus Kap. 3.7 ausgewählt. Aufgrund des sehr hohen Polaritätsgradienten werden in die Grenzschicht der Mikroemulsion alle Stoffe eingelagert, die amphiphil sind oder in ihrer Polarität zwischen der des Wassers und der Ölphase liegen [BANERJEE ET AL., 1997]. Der zur Einkapselung verwendete Phosphorsäure-HEMA-Ester als amphiphile Verbindung wurde bereits im vorausgegangenen Kap. 4.3.1 erfolgreich in Mikroemulsion polymerisiert.

Als folgende Synthese fand die Einkapselung von FAp mit Phosphorsäure-HEMA-Ester statt. Im Unterschied zur Einkapselung aus wässrigen Systemen wurde die Synthese der Nanokomposite in einem Schritt vorgenommen, d.h. es wurden die FAp-Teilchen aus Mikroemulsion hergestellt und anschließend im selben Syntheseansatz mit dem Monomer bzw. dem Polymer eingekapselt.

#### 4.3.2.1 Einkapselung mit einem Monomer

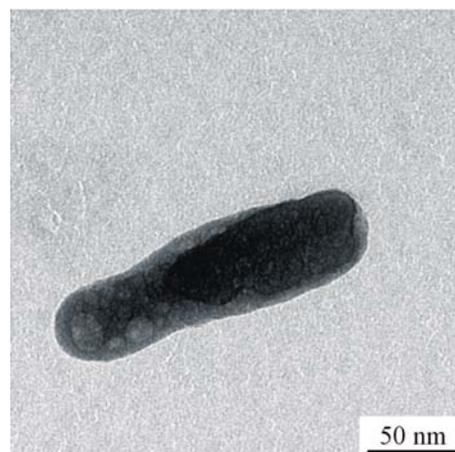
Zur Synthese fluorapatitartiger Nanokompositteilchen wurde eine Mikroemulsion mit einem fixierten Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis von 3:7 bei 30 °C mit 50 Gew% 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase ausgewählt (Tab. 4.2).

**Tab. 4.2** Zusammensetzung der Mikroemulsion

Mikroemulsions- ansatz	Tensidphase [g]	Ölphase [g]	wässrige 1,0 M CaCl <sub>2</sub> – Phase [g]
402	4,2	9,8	14

Eine stöchiometrische Menge der Titrationslösung (wässrige 0,6 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,2 M KF-Lösung) wurde bei 30 °C unter Rühren mit einem Magnetrührer zu der Mikroemulsion gegeben. Es bildete sich spontan ein fein verteilter Niederschlag. Anschließend wurden nacheinander unter Rühren mit einem Magnetrührer 0,03 g Ammoniumperoxodisulfatlösung (in 2 ml dest. Wasser gelöst), 0,1 g Phosphorsäure-HEMA-Ester (in 1 ml Aceton gelöst) und 0,05 g Fe-II-ethylendiammoniumsulfat (in 2 ml dest. Wasser gelöst) dazugegeben. Nach 24 h Temperieren bei 30 °C war die Polymerisation abgeschlossen. Das Produkt wurde durch Auswaschen der Tensidphase und Ölphase mit Ethanol und anschließendem Zentrifugieren abgetrennt. Das Pulver wurde zweimal mit Ethanol und einmal mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend wurde das erhaltene Produkt 24 h bei 50 °C getrocknet.

Eine repräsentative TEM-Aufnahme der Nanokompositpartikel wird in Abb. 4.5 gezeigt. Die Teilchen waren stäbchenförmig und hatten eine Länge bis zu 187 nm und einen Durchmesser von 26 nm. Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 149 nm (Kap. 6).



**Abb. 4.5** TEM-Aufnahme eines mit Phosphorsäure-HEMA-Ester eingekapselten FAp aus Mikroemulsion (Ansatz 402).

### 4.3.2.2 Einkapselung mit einem Polymer

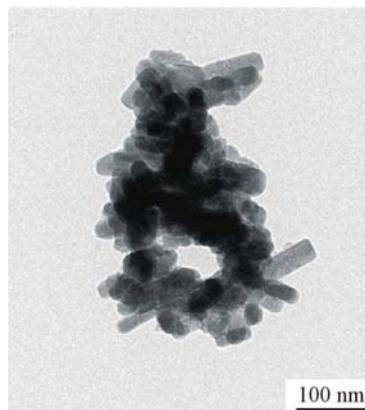
In dieser Synthesestrategie wurde statt eines Monomers ein Polymer zur Einkapselung der FAp-Teilchen eingesetzt. Es mußte somit keine Polymerisation durchgeführt werden. Zur Synthese fluorapatitartiger Nanokompositteilchen wurde eine Mikroemulsion mit einem fixierten Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis von 3:7 bei 30 °C mit 50 Gew% 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase ausgewählt (Tab. 4.3).

**Tab. 4.3** Zusammensetzung der Mikroemulsion

Mikroemulsions -ansatz	Tensidphase [g]	Ölphase [g]	wässrige 1,0 M CaCl <sub>2</sub> – Phase [g]
405	4,2	9,8	14

*Eine stöchiometrische Menge der Titrationslösung (wässrige 0,6 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,2 M KF-Lösung) wurde bei 30 °C unter Rühren mit einem Magnetrührer zu der Mikroemulsion gegeben. Es bildete sich spontan ein fein verteilter Niederschlag. Anschließend wurde unter Rühren mit einem Magnetrührer 0,1 g PMMA+ (gelöst in 1 ml Aceton) dazugegeben. Nach 24h Temperieren bei 30 °C war die Einkapselung abgeschlossen. Das Produkt wurde durch Auswaschen der Tensidphase und Ölphase mit Ethanol und anschließendem Zentrifugieren abgetrennt. Das Fällungsprodukt wurde zweimal mit Ethanol und einmal mit dest. Wasser gewaschen. Anschließend wurde das erhaltene Pulver 24 h bei 50 °C getrocknet.*

Eine repräsentative TEM-Aufnahme der Nanokompositpartikel wird in Abb. 4.6 gezeigt. Die hergestellten Teilchen waren stäbchenförmig und hatten im Mittel eine Länge von 93 nm und einen mittleren Durchmesser von 33 nm. Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 70 nm (Kap. 6).



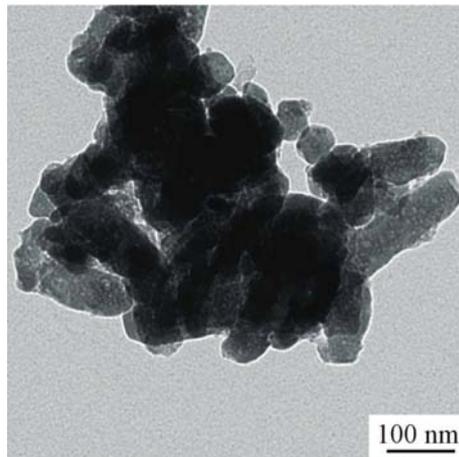
**Abb. 4.6** TEM-Aufnahme eines mit PMMA+ eingekapselten FAp aus Mikroemulsion (Ansatz 405).

## 4.4 Nanokomposite aus Miniemulsion

Die Fällung von FAp aus Miniemulsion wurde bereits in Kap. 3.8 vorgestellt. Eine interessante Möglichkeit, die Miniemulsionen bieten, ist die Einkapselung von wasserunlöslichen Stoffen. So konnten erfolgreich  $\text{CaCO}_3$ -,  $\text{TiO}_2$ -, Rußpartikel und magnetische Teilchen eingekapselt werden. Einkapselte Rußpartikel werden für die Tintenstrahl Drucktechnik verwendet [BECHTHOLD ET AL., 2000]. In Miniemulsionen können auch Polymerisationen durchgeführt werden.

Hier soll das Miniemulsionssystem zur Einkapselung der hergestellten FAp-Nanopartikel genutzt werden. In Miniemulsion werden Teilchen durch das Prinzip des Fission/Fusion-Prozesses (Zerschlagung/Verschmelzung) eingekapselt und anschließend polymersiert ohne die Teilchengröße erheblich zu verändern. Die Synthesestrategie zur Einkapselung von z.B. Kohlenruß wurde bereits in der Literatur ausführlich diskutiert [TIARKS, 2001]. Als Monomer wurde Phosphorsäure-HEMA-Ester eingesetzt, das schon bei der Miniemulsionspolymerisation erfolgreich polymersiert wurde [RIETFORT, 2002]. Die Synthese der Nanokomposite erfolgte in zwei Schritten. Wie bereits bei der Einkapselung in wässriger Systemen diskutiert wurde, mußten die FAp-Teilchen erst dispergiert werden, um dann anschließend eingekapselt zu werden. Die FAp-Partikel aus dieser Arbeit (Kap. 3) wurden von S. Rietfort im Rahmen einer Experimentalarbeit zum „Bachelor of Science in Chemistry“ am Institut für Anorganische Chemie, CAU Kiel, 2002, eingekapselt. Synthesevorschrift siehe Experimentalarbeit von S. Rietfort [RIETFORT, 2002]. Es wurden der FAp-Ansatz 604 aus scheringinduzierter Fällung durch Vorlage fester Salze (Kap. 3.4) und der FAp-Ansatz 313 aus O/W-Emulsion (Kap. 3.7.4) eingekapselt.

Die Nanokompositkristallite des eingekapselten Ansatzes 313 waren stäbchenförmig und hatten eine mittlere Länge von 146 nm und einen mittleren Durchmesser von 67 nm (Abb. 4.7). Die PCS-Messungen ergaben eine mittlere Teilchengröße von 98 nm (Kap. 6).



**Abb. 4.7** TEM-Aufnahme eines mit Phosphorsäure-HEMA-Ester eingekapselten FAp aus Miniemulsion (Ansatz E-2(313)).

### 4.5 Zusammenfassung

Fluorapatitartige Nanokompositpartikel wurden aus wässrigen Systemen, Mikroemulsion und aus Miniemulsion hergestellt. Die Einkapselung erfolgte durch einen ein- bzw. zweistufigen Prozeß. Bei der einstufigen Reaktionsführung wurden Synthese und Einkapselung der FAp-Teilchen nacheinander in einem Ansatz durchgeführt, bei der zweistufigen Reaktionsführung mußten bereits hergestellte FAp-Teilchen (Kap. 3) in dest. Wasser dispergiert werden. Die dispergierten Partikel wurden dann anschließend eingekapselt. Zur Einkapselung wurde entweder ein Monomer (Phosphorsäure-HEMA-Ester) mit anschließender Polymerisation oder ein Polymer (PMMA+) eingesetzt. Die Einkapselung aus Mikroemulsion hatte den Vorteil, daß die Fällung und die Einkapselung von FAp in einem Ansatz geschah. Dies kann aus industrieller Sicht eine Zeitersparnis im Herstellungsprozeß bedeuten.

# Kapitel 5

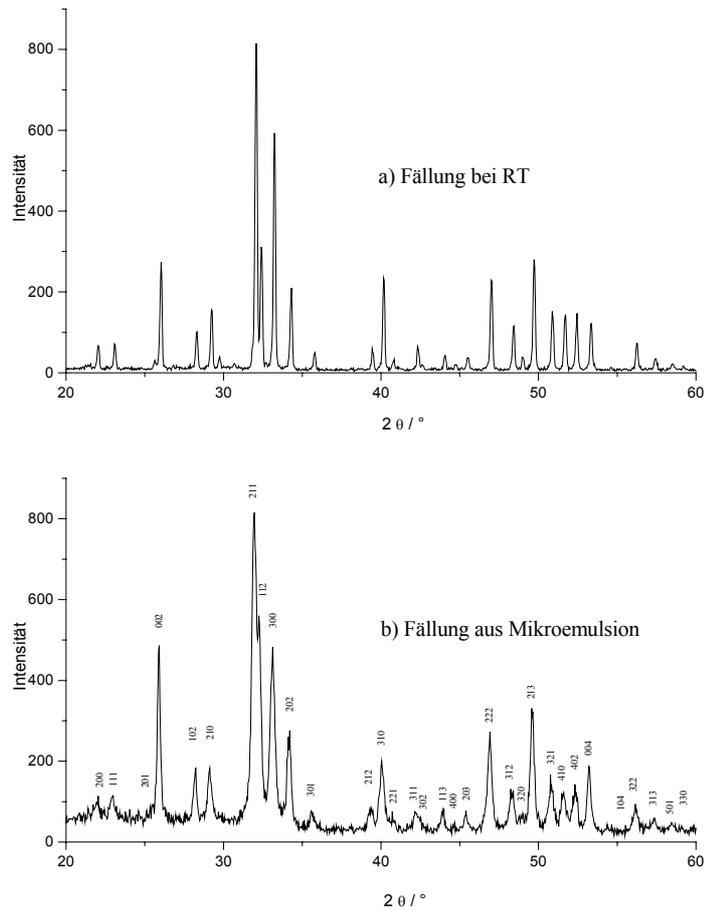
## Charakterisierung der Syntheseansätze

### 5.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

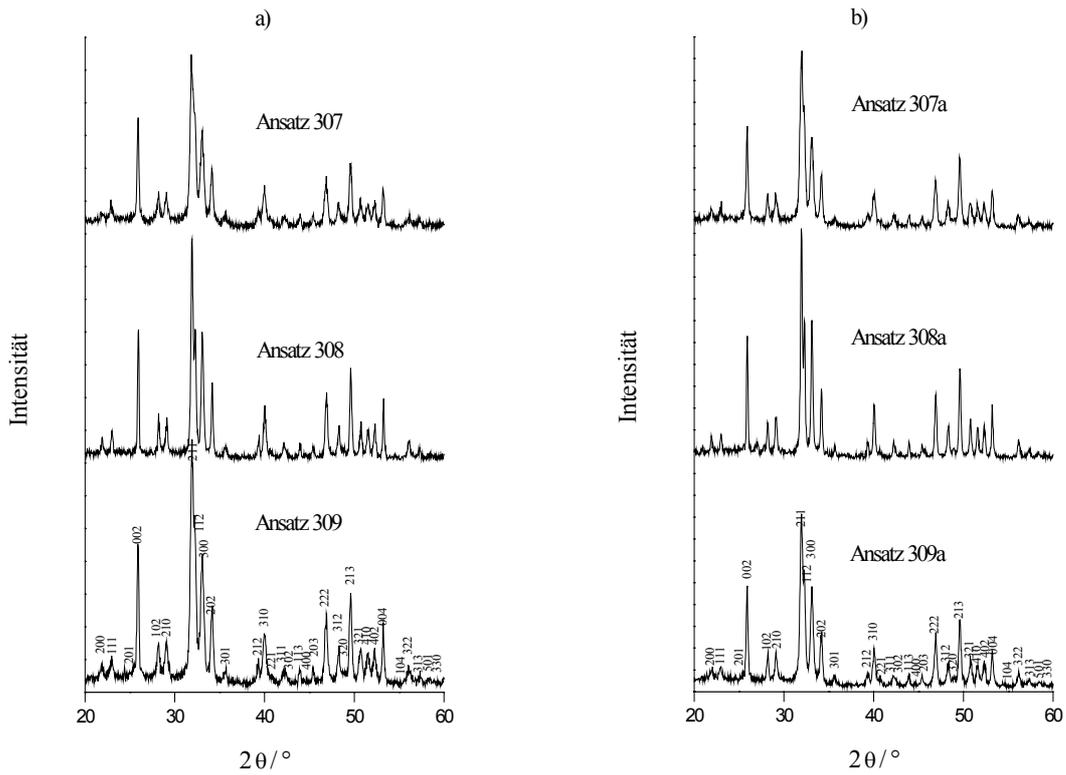
Alle Syntheseansätze aus Kap. 3 und 4 ergaben einen phasenreinen, kristallinen Fluorapatit. In Abb. 5.1 wird ein Pulverdiffraktogramm (PD) eines Syntheseansatzes aus Fällung bei RT und Mikroemulsion gezeigt. Das PD stellt die Reflexe einer Fluorapatitkristallstruktur dar. Es wurden keine weiteren Calciumphosphatphasen beobachtet. Im Vergleich zwischen den Reflexen der Ansätze aus homogener Fällung (Kap. 3.2) und den Nanopartikelansätzen (Kap. 3.3 bis 3.9), zeigte sich eine leichte Reflexverbreiterung, die durch die geringe Kristallitgröße bei den Nanopartikeln hervorgerufen wurde. Als Beispiel wird hier das PD eines Ansatzes aus Mikroemulsion in Abb. 5.1 b gezeigt. Auch beim Vergleich der getemperten Ansätze mit den getrockneten Ansätzen wurden keine Unterschiede in der Kristallinität der Fluorapatite gemessen (Abb. 5.2).

Die Ansätze zur Synthese von Ca/Sr-Fluorapatit (Kap. 3.4.3) ergaben bis zu einem Gehalt von 5,66 mol% Strontium im Apatitgitter eine phasenreine kristalline Apatitstruktur (Abb. 5.3, PD a). Durch den Einbau von mehr als 5,66 mol% Strontium in das Apatitgitter änderte sich das PD drastisch, und es ließ sich keine eindeutige Struktur mehr zuordnen (Abb. 5.3, PD b). Ab einem Gehalt von 2,65 mol% Strontium im Apatitgitter wurden alle Reflexe im Vergleich mit dem PD eines FAp minimal zu kleineren Winkeln verschoben, jedoch war keine Veränderung der Apatitstruktur zu erkennen.

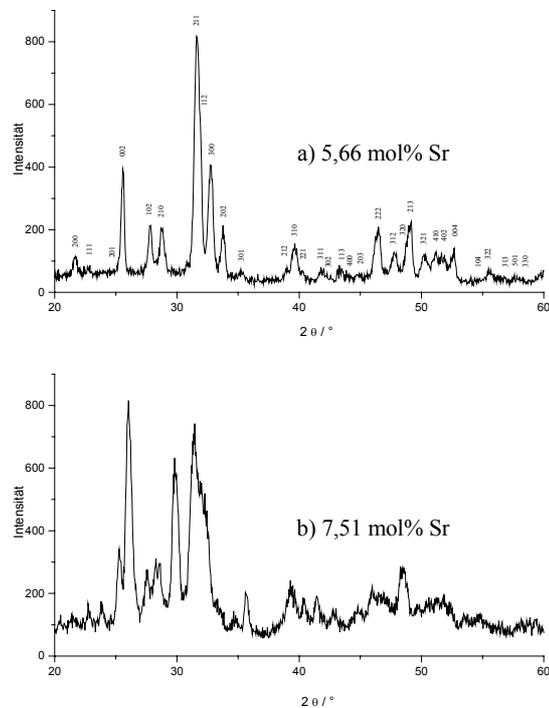
Die in Kap. 4 hergestellten Nanokomposite zeigten ebenfalls keine Änderung in ihrer Apatitkristallstruktur. Die Einkapselung der FAP-Ansätze mit einem Polymer führt somit nicht zur Veränderung der Apatitstruktur.



**Abb. 5.1** Pulverdiffraktogramme (PD) eines typischen FAP (Ansatz 114) **a)** aus Fällung bei RT und **b)** aus Mikroemulsion (Ansatz 309). Das PD **b)** von FAP aus Mikroemulsion zeigt eine leichte Reflexverbreiterung, die durch die geringe Kristallitgröße bei den Nanopartikeln hervorgerufen wird. Die aufgeführten Miller Indizes beziehen sich auf FAP.



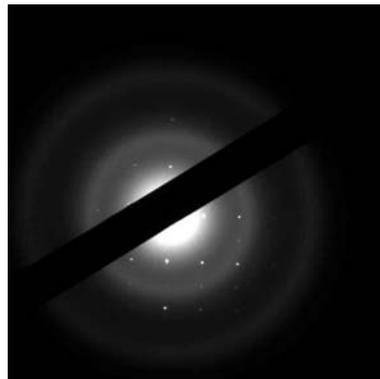
**Abb. 5.2** PD von FAp aus Mikroemulsion **a)** getrocknet bei 50 °C (Ansatz 307 bis 309) und **b)** getempert bei 600°C (Ansatz 307a bis 309a).



**Abb. 5.3** PD von **a)** Ca/Sr-FAp (Ansatz 637) mit 5,66 mol% Sr und **b)** Ca/Sr-FAp (Ansatz 639) mit 7,51 mol% Sr im Apatitgitter.

## 5.2 Elektronenbeugungsmuster von Fluorapatit

Als zusätzliche Charakterisierung wurde eine Elektronenbeugungsmuster eines FAp-Ansatzes aus der Fällung mit Ultraschall (Kap. 3.5.1) aufgenommen. Die Messung geschah mit der in Kap. 2 vorgestellten Apparatur der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie. Aus Abb. 5.4 wird klar ersichtlich, daß es sich hierbei um ein kristallines Produkt handelt.



**Abb. 5.4** Elektronenbeugungsaufnahme von FAp (Ansatz 614).

## 5.3 FT-IR-Spektroskopische Untersuchungen

### 5.3.1 Fluorapatitansätze

Das Spektrum a) in Abbildung 5.5 zeigt ein typisches FT-IR-Spektrum im Bereich von 500 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  eines getrockneten Fluorapatites. Die FAp-Probe wurde durch Fällung aus wässriger Lösung erhalten. Nach dem Tempern der Probe für 4 h bei 600 °C wurde das Spektrum b) in Abb. 5.5 aufgenommen. Die  $\text{PO}_4^{3-}$  Banden bei 1099, 1038, 965, 606 und 567  $\text{cm}^{-1}$  sind der Apatitstruktur zuzuordnen [ELLIOTT, 1994; KLEE, 1970]. Eine schwache Bande bei 868  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 5.5, Spektrum a) gehört zu oberflächlich adsorbierten  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen und nicht zu Carbonat-Ionen, die im Kristallgitter eingebaut sind und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen ersetzen [ELLIOTT, 1964]. Die bei 50°C getrockneten FAp zeigten demzufolge eine signifikante Carbonat-Adsorption. Carbonat konnte durch Tempern bei 600°C entfernt werden (Abb. 5.5, Spektrum b). Die schwache OH-Streckschwingung bei 3426  $\text{cm}^{-1}$  zeigte adsorbiertes Wasser in den Ansätzen an. Zusätzlich wurde eine schwache Bande bei 1638  $\text{cm}^{-1}$ , die von

Kristallwasser herrührte, beobachtet. Im Vergleich zwischen getrockneten und getemperten Ansätzen gab es ansonsten im IR-Spektrum keinen Unterschied.

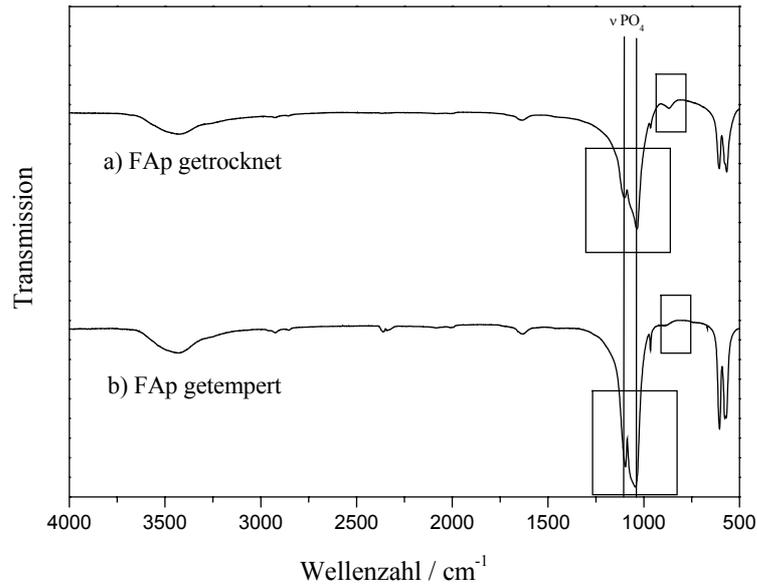
Die FT-FIR-Spektren der Fluorapatite in den Regionen von 80 bis 550  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 5.6) wurden mit dem Spektrum eines synthetischen Hydroxylapatit (HAp) (Fluka; „high resolution“) verglichen. Die Schwingungsbande bei 325  $\text{cm}^{-1}$ , die bei allen FAp-Ansätzen beobachtet wurde, erschien nicht im HAp Spektrum. Der 325  $\text{cm}^{-1}$  Peak wurde der  $\text{Ca}_3\text{-F}$  „ $\nu_3$  Streckschwingung“ der  $2(\text{Ca}_3\text{-F})$  Gitterschwingung zugeordnet [FOWLER, 1974]. In Analogie zu den HAp-Spektren gehörten die Banden bei 280 und 230  $\text{cm}^{-1}$  zur  $\text{Ca-PO}_4$  Gitterschwingung.

Die Ca/Sr-Fluorapatite (Kap. 3.4.3) besaßen bis zu einem Gehalt von 5,66 mol% Strontium im Apatitgitter ein typisches FAp-Spektrum. Durch den Einbau von mehr als 5,66 mol% Strontium wurde das IR-Spektrum verändert und konnte keiner apatitartigen Struktur zugeordnet werden. Die Ergebnisse wurden durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen bestätigt (Kap. 5.1). Die Zuordnung der Banden zu den einzelnen Schwingungstypen sind in der nachfolgenden Tab. 5.1 aufgeführt.

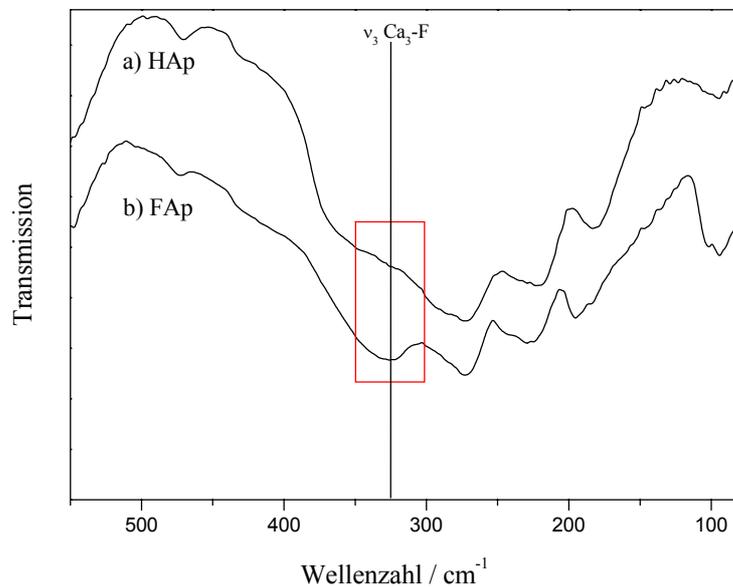
**Tab. 5.1** FT-IR-Spektrum von  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ; Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]; Zuordnung und relative Intensitäten

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
3426	OH-Streckschwingung
1638 sw	$\text{H}_2\text{O}$ Kristallwasser
1099 ss	$\nu_3 \text{PO}_4$ antisymmetrisch
1038 ss	$\nu_3 \text{PO}_4$ antisymmetrisch
965 sw	$\nu_1 \text{PO}_4$ symmetrisch
868 sw	$\text{CO}_3^{2-}$ Streckschwingung
606 s	$\nu_4 \text{PO}_4$
567 s	$\nu_4 \text{PO}_4$
474 sw	$\nu_2 \text{PO}_4$
326 s	$\nu_3 \text{Ca}_3\text{-F}$ Gitterschwingung
273 s	$\nu_3 \text{Ca-PO}_4$ Gitterschwingung
229 s	$\nu_3 \text{Ca-PO}_4$ Gitterschwingung

Intensitäten: ss sehr stark, s stark, m mittel, sw schwach



**Abb. 5.5** Typisches FT-IR-Spektrum eines Fluorapatites (FAp) im Bereich von 500 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  aus Fällung in wässriger Lösung (Ansatz 115) **a)** getrocknet bei 50°C und **b)** getempert bei 600 °C. Die charakteristischen  $\text{PO}_4^{3-}$  Banden und die durch Adsorption erzeugte  $\text{CO}_3^{2-}$  Streckschwingung sind durch Rahmen markiert. Die  $\text{CO}_3^{2-}$  Streckschwingung ist in **b)** nicht mehr vorhanden.



**Abb. 5.6** Typisches FT-FIR-Spektrum **a)** eines synthetischen Hydroxylapatites (HAp; Fluka „high resolution“) und **b)** eines Fluorapatites (FAp) aus Fällung in wässriger Lösung (Ansatz 115) im Bereich von 80 bis 550  $\text{cm}^{-1}$ . Der durch einen Rahmen markierte Peak beim FAp-Spektrum wird der  $\text{Ca}_3\text{-F}$  „ $\nu_3$  Streckschwingung“ der  $2(\text{Ca}_3\text{-F})$  Gitterschwingung zugeordnet.

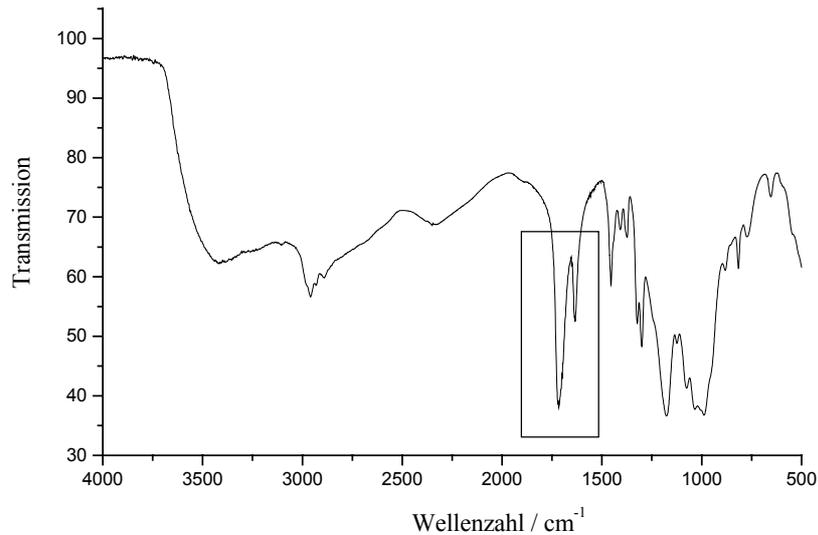
### 5.3.2 Nanokompositansätze

Zur Identifizierung der Ansätze wurden IR-Spektren der Einkapselungsreagenzien hier am Beispiel von Phosphorsäure-HEMA-Ester (Abb. 5.7) und der Nanokomposite (Abb. 5.8) angefertigt. Das typische IR-Spektrum der Nanokomposite zeigte, daß der polymerisierte Phosphorsäure-HEMA-Ester im Kompositprodukt vorliegt. Einzelne schwache Schwingungen des Esters wurden teilweise von den starken Schwingungen der Apatitgruppen überlagert. Das IR-Spektrum wurde vor allem durch die starken Schwingungen der Phosphatgruppe des Fluorapatites bestimmt. Mit der IR-Spektroskopie konnte nicht bestimmt werden, ob das Polymer in eingekapselter Form oder als Fällungsprodukt neben dem FAp vorlag. Die Banden des Polymerisationsproduktes im IR-Spektrum des Nanokomposites sind schwach ausgeprägt, was auf einen niedrigeren Umsatz schließen läßt, d.h. daß im Nanokomposit hauptsächlich FAp vorliegt. Im Vergleich der beiden IR-Spektren ist gut zu erkennen, daß die charakteristische Bande  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bei  $1720\text{ cm}^{-1}$ , die für einen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester steht (Abb. 5.7), verschoben wurde zu  $1731\text{ cm}^{-1}$ , also zu einer Wellenzahl die eher charakteristisch für einen gesättigten Carbonsäureester ist. Die Bande bei  $1633\text{ cm}^{-1}$  könnte entweder vom Kristallwasser herrühren oder für eine  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung stehen (Abb. 5.8). Die Ergebnisse lassen sich in der Weise interpretieren, daß nicht alle Doppelbindungen im Phosphorsäure-HEMA-Ester bei der Polymerisation umgesetzt wurden. Das Monomer ist nicht vollständig durchpolymerisiert. Die Zuordnung der charakteristischen Banden des Monomers (Phosphorsäure-HEMA-Ester) (Abb. 5.7) und die dazugehörigen Schwingungstypen sind in der nachfolgenden Tab. 5.2 aufgeführt.

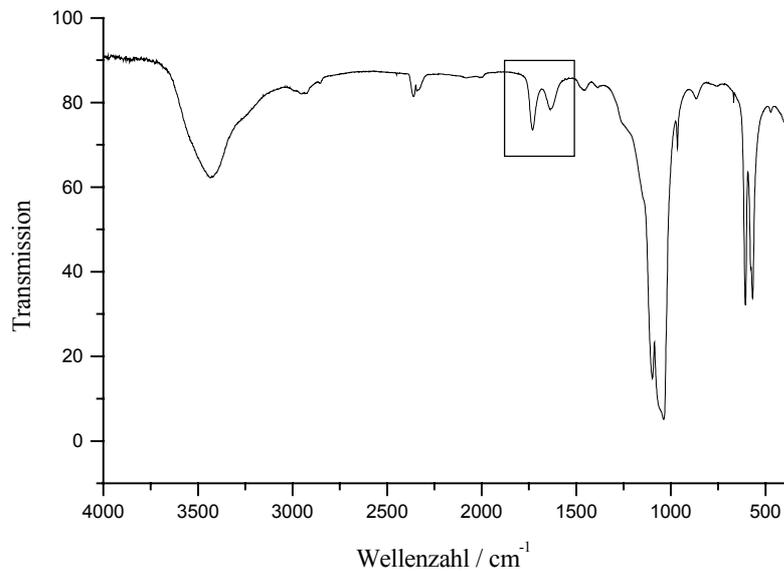
**Tab. 5.2** FT-IR-Spektrum von Phosphorsäure-HEMA-Ester; Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]; Zuordnung der charakteristische Banden und relative Intensitäten

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
$1720\text{ cm}^{-1}$ m	$\nu(\text{C}=\text{O})$
$1637\text{ cm}^{-1}$ w	$\nu(\text{C}=\text{C})$
$1455\text{ cm}^{-1}$ w	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
$1377\text{ cm}^{-1}$ w	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
$1074\text{-}1038\text{ cm}^{-1}$ s	$\nu(\text{PO}_4)$
$977\text{ cm}^{-1}$ w	$\delta_{\text{o.o.p.}}(=\text{CH}_2)$

Intensitäten: ss sehr stark, s stark, m mittel, sw schwach



**Abb. 5.7** FT-IR-Spektrum von Phosphorsäure-HEMA-Ester (Sigma-Aldrich) im Bereich von 500 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Die charakteristischen Banden  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bei 1720  $\text{cm}^{-1}$  für einen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester und  $\nu(\text{C}=\text{C})$  bei 1637  $\text{cm}^{-1}$  für eine Doppelbindung werden durch einen Rahmen markiert.



**Abb. 5.8** FT-IR Spektrum eines mit polymerisierten Phosphorsäure-HEMA-Ester eingekapselten FAP (Ansatz E-2(313)) im Bereich von 500 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Die charakteristischen Banden  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bei 1731  $\text{cm}^{-1}$  für einen gesättigten Carbonsäureester und bei 1633  $\text{cm}^{-1}$  entweder für Kristallwasser oder eine Doppelbindung sind durch einen Rahmen markiert.

## 5.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDAX)

### 5.4.1 Fluorapatitansätze

#### a) Vergleich einiger FAp-Ansätze aus verschiedenen Synthesestrategien

Die elementare Zusammensetzung einiger Syntheseansätze wurde mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie überprüft. Die Ergebnisse sind in Tab 5.3 aufgelistet. Das molare Ca/P-Verhältnis einiger Proben war kleiner als das berechnete stöchiometrische molare Ca/P-Verhältnis von 1,66. Das molare Ca/P-Verhältnis aus der Fällung in Mikroemulsion und der biomimetischen Kristallisation lag nahe 1,50 und 1,40. Dies könnte mit einem kleinen Anteil verbleibender organischer Matrix in der anorganischen Phase und somit einer Verunreinigung erklärt werden. Es wäre demzufolge möglich, FAp mit einem molaren Ca/P-Verhältnis von 1,66 bis zu 1,40 herzustellen, ohne daß sich dabei das typische FAp-Pulverdiffraktogramm und damit die Kristallinität verändert. Die Ergebnisse bestätigten zweifellos die Bildung von Fluorapatit. Der prozentuale Meßfehler der Methode betrug 3 bis 5 %.

**Tab. 5.3** EDAX Ergebnisse der elementaren Zusammensetzung einiger Ansätze aus verschiedenen Synthesestrategien

Synthese (Ansatz)	mol% O	mol% F	mol% P	mol% Ca	molares Ca/P- Verhältnis
<b>FAp stöchiometrisch</b>	57,1	4,8	14,3	23,8	1,66
<b>Fällung bei RT (114)</b>	58,1	3,9	14,3	23,7	1,66
<b>Hydrothermal (201)</b>	53,6	6,9	15,3	24,2	1,59
<b>Scherinduzierte Fällung (167)</b>	58,1	6,1	13,8	22,0	1,59
<b>Verreiben fester Salze (108)</b>	55,7	5,5	15,8	23,0	1,46
<b>Fällung aus Mikroemulsion (309a)</b>	56,1	4,0	16,1	23,8	1,48
<b>Biomimetische Kristallisation (2a)</b>	63,3	7,1	12,4	17,2	1,39

#### b) Vergleich einiger FAp-Ansätze aus Mikroemulsion

Die Ergebnisse der Fällung aus Mikroemulsion sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Es zeigte sich, daß das gemessene molare Ca/P-Verhältnis kleiner war als das stöchiometrische molare Ca/P-Verhältnis von 1,66. Das gemessene Ca/P-Verhältnis lag bei Ansatz 307 und 309 nahe 1,50

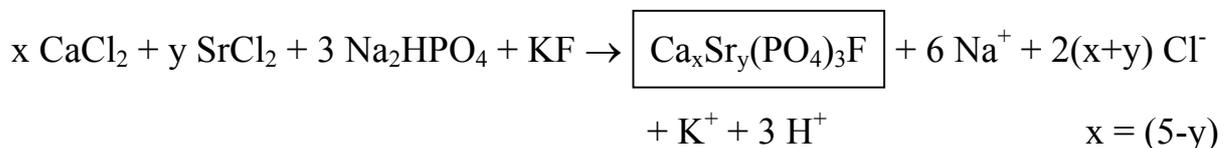
und bei Ansatz 308 nahe 1,40. Das Ca/P-Verhältnis änderte sich auch durch Tempern der Ansätze kaum.

**Tab. 5.4** EDAX Ergebnisse der elementaren Zusammensetzung der getrockneten und getemperten Ansätze aus Mikroemulsion

Ansatz	mol% O	mol% F	mol% P	mol% Ca	molares Ca/P- Verhältnis
<b>FAp</b>	57,1	4,8	14,3	23,8	1,66
<b>307</b>	60,64	5,41	13,67	20,28	1,48
<b>307a</b>	59,23	4,72	14,85	21,19	1,43
<b>308</b>	59,79	5,67	14,26	20,28	1,42
<b>308a</b>	59,42	4,26	15,07	21,26	1,41
<b>309</b>	56,87	4,96	15,40	22,77	1,48
<b>309a</b>	56,14	3,91	16,12	23,83	1,48

#### 5.4.2 Ca/Sr-Fluorapatitansätze

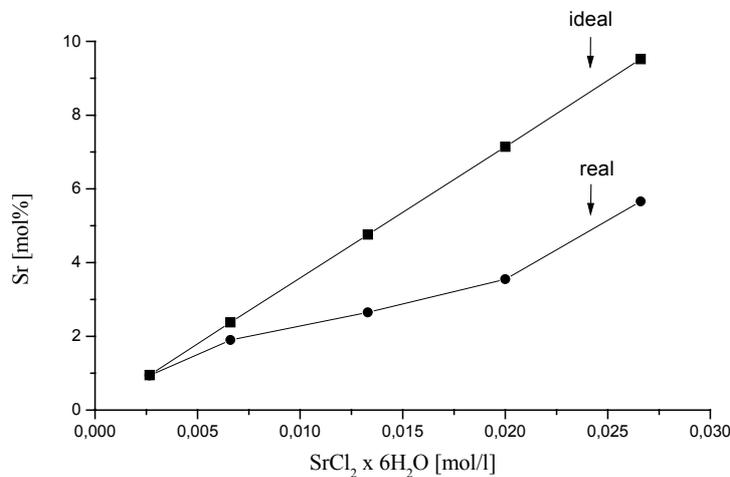
Es wurde ebenfalls die elementare Zusammensetzung der Ca/Sr-Ansätze mit der EDAX-Methode überprüft. Die Ergebnisse bestätigen einen Anstieg des Sr-Gehaltes und gleichzeitig eine Abnahme des molaren Ca/Sr-Verhältnis in den Ansätzen. Wie schon in Kap. 3 erwähnt wurden bei den Synthesen nahezu alle Versuchsparameter konstant gehalten, jedoch wurden die Salzeinwaagen von 8,76 bis 14,02 g Calciumchlorid Hexahydrat und 0,71 bis 7,09 g Strontiumchlorid Hexahydrat variiert, um Ca/Sr-Fluorapatite mit unterschiedlichem Ca/Sr-Verhältnis herzustellen. Die Reaktion läßt sich in der folgenden stöchiometrischen Reaktionsgleichung zusammenfassen:



Die Analysenergebnisse sind in Tab 5.5 aufgelistet. Daraus wird ersichtlich, daß der Anteil an Strontium im Apatitgitter erhöht und der Calcium-Anteil erniedrigt wurde. In Abb. 5.9 sind die zur Synthese eingesetzten bzw. eingewogenen mol% Sr den tatsächlich gemessenen mol% Sr nochmals gegenübergestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, daß die berechneten stöchiometrischen Mengen an Strontiumchlorid Hexahydrat, die zur Synthese eingesetzt wurden, nicht vollständig umgesetzt und in das Kristallgitter eingebaut wurden.

**Tab. 5.5** EDAX-Ergebnisse der elementaren Zusammensetzung der Ca/Sr-FAp-Ansätze

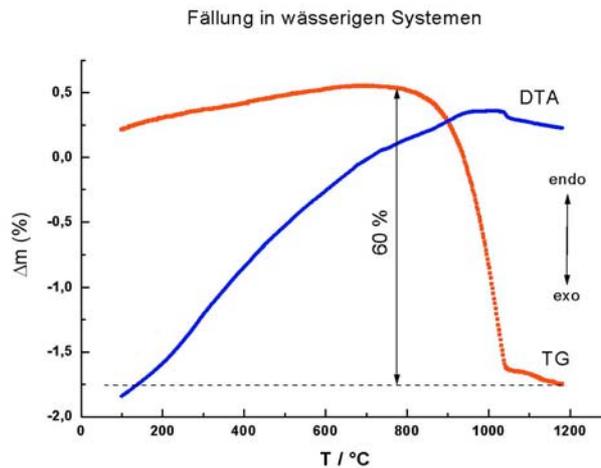
Ansatz	mol% O	mol% F	mol% P	mol% Ca	mol% Sr gemessen	mol% Sr eingesetzt	molares Ca/Sr- Verhältnis
634	54,85	5,68	15,47	23,05	0,94	0,95	24,52
635	45,64	10,42	15,91	26,14	1,90	2,38	13,76
636	50,64	7,32	16,21	23,18	2,65	4,76	8,75
640	53,22	8,67	15,24	19,32	3,55	7,14	5,41
637	46,61	10,18	16,32	21,24	5,66	9,52	3,75



**Abb. 5.9** Graphische Gegenüberstellung der stöchiometrisch eingesetzten (ideal) und der gemessenen (real) mol% Sr in den Ca/Sr-FAp-Ansätzen.

## 5.5 TG/DTA-Untersuchungen

Die Untersuchung von Fluorapatit sollte demonstrieren, bis zu welcher Temperatur die kristalline FAp-Phase stabil bleibt, oder ob sich ab einer bestimmten Temperatur eine andere Phosphatphase bildet. Die Messungen ergaben bis zu einer Temperatur von 850 °C keine Veränderung von FAp in Bezug auf Kristallinität und Substanzverlust. Die Zersetzung von FAp geschah bei 850 °C mit einem Massenverlust von  $\Delta m = 60\%$  (Abb. 5.10).



**Abb. 5.10** Typisches DTA/TG eines FAp aus Fällung in wässrigen Systemen (Ansatz 114).

## 5.6 $\text{N}_2$ -Gasadsorptionsmessungen

### a) Vergleich einiger FAp-Ansätze aus verschiedenen Synthesestrategien

Die Ergebnisse der Gasadsorptionsmessungen sind in Tab. 5.6 aufgeführt. Die spez. Oberflächen und Mikroporen wurden aus dem Adsorptionzweig der Stickstoffisothermen berechnet. Für Proben aus den Ansätzen 114, 108 und 2a wurden kleine spez. Oberfläche von ca.  $S_{\text{BET}} = 5 \text{ m}^2/\text{g}$  gemessen. Die Zahlenwerte liegen im Bereich von spez. Oberflächen für natürlichen Zahnschmelz (1 bis  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [KIBBY, HALL, 1972]. Das ist überraschend, denn die Teilchengrößen dieser Ansätze lagen im Mikrometerbereich, während natürlicher Zahnschmelz aus Nanokristalliten ( $130 \times 30 \text{ nm}$  für Zahnschmelz,  $20 \times 4 \text{ nm}$  für Dentin und  $25 \times 3 \text{ nm}$  für Knochen) besteht [LEGEROS, 1991]. Die Kristalle der übrigen Ansätze 165, 607, 619, 309a, 804, 902 haben Teilchengrößen und die spez. Oberflächen in der Größenordnung derer von Biomineralien. Es besteht die Möglichkeit, diese Pulver bzw. Ansätze in Zukunft zur Herstellung von künstlichem Zahnmaterial einzusetzen.

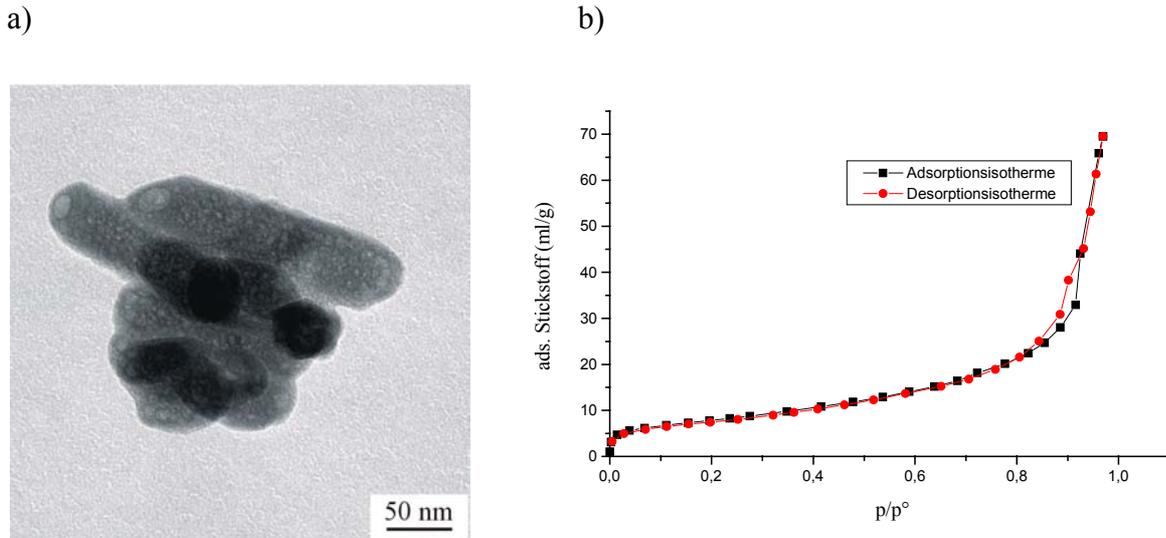
Die Auswertung der  $t$ -Diagramme ergab Hinweise auf Mikroporen und Mesoporen in den Pulvern. Die Form der Isothermen deutete jedoch nicht darauf hin. Vermutlich werden durch starke Teilchenagglomeration in den Pulvern teilweise Mesoporen- bzw. Mikroporenvolumen gebildet. Der Hystereseverlauf der Isothermen war nicht stark ausgeprägt, so daß nicht von Mesoporen ausgegangen werden kann. Für die Auswertung des Desorptionszweigs wurde das

von Barrett, Joyner und Halenda [BARRETT ET AL., 1951] entwickelte Model für Zylinderporen benutzt, um damit die Porenradien und -volumina und die Radienverteilung der Mesoporen zu bestimmen. Es ließ sich im allgemeinen keine genaue Aussage über die Mesoporenradienverteilung machen. Zudem war kein allzu steiler Anstieg bei  $p/p^{\circ} = 0$  zu erkennen, was charakteristisch für Mikroporen ist.

In einigen TEM-Aufnahmen (Kap. 6) konnten jedoch vereinzelt Poren beobachtet werden, die im Größenbereich von Mesoporen lagen. Als Beispiel sei hier Ansatz 619 erwähnt, bei dem Hinweise auf Mesoporen und Mikroporen vorhanden aber nicht besonders stark ausgeprägt waren (Abb. 5.11). Die gemessenen Mesoporen hatten ein Zylinderporenvolumen von  $79,8 \mu\text{l}$  mit einem Radius von  $12,5 \text{ \AA}$ . Der Ansatz 619 wurde durch Fällung mit Ultraschall hergestellt. Es wurden Poren mit einem Durchmesser von 4 bis 25 nm in einigen TEM Aufnahme beobachtet (Abb. 5.11 a). Die Poren sind wahrscheinlich durch die bei der Synthese auftretenden Kavitationsblasen entstanden. Diese Beobachtung wird auch bei den Ansätzen aus der Fällung mit Schereinfluß gemacht. In Kap. 3.3 wurde bereits erwähnt, daß durch Scherbehandlung ebenfalls Kavitationsblasen entstehen können.

**Tab. 5.6** Teilchendurchmesser (d [ $\mu\text{m}$ ] aus REM-Aufnahmen und d [nm] aus PCS-Messungen ermittelt), spez. Oberfläche und Mikroporenvolumen einiger FAp-Ansätze aus verschiedenen Synthesestrategien

Synthese (Ansatz)	Teilchen-durchmesser d [nm; $\mu\text{m}$ ]	spez. Oberfläche $S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	spez. Oberfläche $S_{\text{t-plot}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Mikroporenvolumen $V_{\text{Mikroporen}}$ [ $\mu\text{l}/\text{g}$ ]
<b>Fällung bei RT (114)</b>	1 $\mu\text{m}$ –20 $\mu\text{m}$	3,2		< 0,2
<b>Hydrothermal (201)</b>	1 $\mu\text{m}$ –8 $\mu\text{m}$	21,5	9,1	3,4
<b>Fällung durch Schereinfluß (165)</b>	77 nm	33,6	14,8	4,9
<b>Fällung durch Vorlage fester Salze (607)</b>	64 nm	13,6	6,6	2,0
<b>Fällung durch Ultraschall (619)</b>	62 nm	28,1	14,0	3,8
<b>Verreiben fester Salze (108)</b>	1,5 $\mu\text{m}$ - 50 $\mu\text{m}$	4,8		< 0,2
<b>Fällung aus Mikroemulsion (309 a)</b>	82 nm	27,0	14,9	3,5
<b>Fällung aus Miniemulsion (804)</b>	124 nm	21,4	17,8	1,7
<b>Fällung aus PIT-Emulsion (902)</b>	99 nm	22,8		< 0,2
<b>Biomimetische Kristallisation (2a)</b>	10 $\mu\text{m}$ – 200 $\mu\text{m}$	5,6		< 0,2



**Abb. 5.11 a)** TEM-Aufnahme eines FAp mit Poren aus der Fällung mit Ultraschall (Ansatz 619) **b)** die dazugehörige gemessenen Stickstoffadsorption- u. desorptionsisotherme.

*b) Vergleich einiger FAp-Ansätze aus Mikroemulsion*

Tab. 5.7 zeigt die Ergebnisse der Gasadsorptionsmessungen. Die Messungen der bei 50°C getrockneten Ansätze 307, 308 und 309 ergaben eine spez. Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  von 26,8, 27,3 und 37,0  $\text{m}^2/\text{g}$ . Die Werte zeigten eine Abnahme der spez. Oberfläche der Ansätze durch das Tempern. Nach 4 h Tempern bei 600 °C nahm die  $S_{\text{BET}}$  z.B. bei Ansatz 309 von 37,0 auf 27,0  $\text{m}^2/\text{g}$  (Ansatz 309a) ab. Auf einigen TEM-Aufnahmen (Kap. 6.1.5) ist zu erkennen, daß das Tempern teilweise zur Veränderung der Teilchenmorphologie führt, was zur Folge hat, daß hierbei die spez. Oberfläche abnimmt.

Die Auswertung der  $t$ -plots ergab Hinweise auf Mikroporen und Mesoporen in den getemperten Ansätzen. Vermutlich trat bei den getemperten Proben starke Teilchenagglomeration auf, und es wurden teilweise Mesoporen- bzw. Mikroporenvolumen gebildet. Doch die Form der Isothermen deutete nicht darauf hin. Der Hystereseverlauf der Isothermen war nicht gut ausgeprägt, und es war auch kein steiler Anstieg bei  $p/p^\circ = 0$  zu erkennen. Eine Mesoporenradienverteilung konnte nicht bestimmt werden.

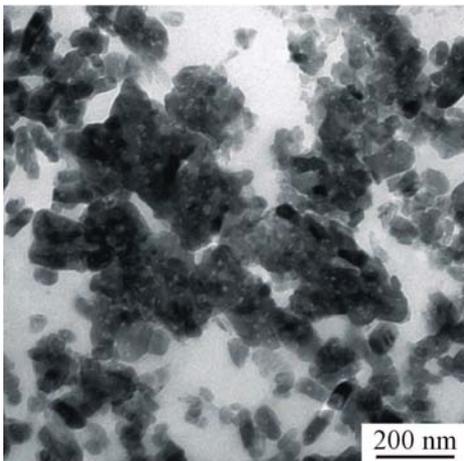
In einigen TEM-Aufnahmen (Kap. 6) konnten jedoch vereinzelt Poren beobachtet werden. Als Beispiel sei hier Ansatz 309 a erwähnt. Die Poren hatten einen Durchmesser von 6 bis 24 nm (Abb. 5.12 a). Vermutlich sind sie durch das Tempern bei 600 °C entstanden. Durch die IR-Spektroskopie wurde gezeigt, daß durch das Tempern der Proben oberflächlich adsorbiertes Carbonat entfernt wurde (Kap 5.3).

Die spez. Oberflächen der Nanopartikel aus Mikroemulsion insbesondere der getemperten Proben liegen ebenfalls annähernd im Bereich der Kristallite natürlicher Biomineralien.

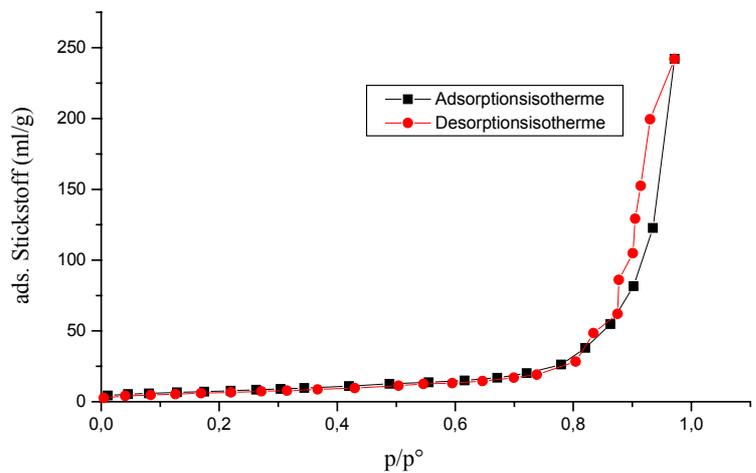
**Tab. 5.7** Teilchendurchmesser aus PCS-Messungen, spez. Oberfläche und Mikroporenvolumen der FAp-Ansätze aus Mikroemulsion

Fällung aus Mikroemulsion (Ansatz)	Teilchen- größe [nm]	spez. Oberfläche $S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	spez. Oberfläche $S_{\text{t-plot}}$ [m <sup>2</sup> /g]	Mikroporen- volumen $V_{\text{Mikroporen}}$ [μl/g]
307	68	26,8		< 0,2
307a	59	18,8	18,7	0.2
308	83	27,3		< 0.2
308a	78	21,3	11.9	3.1
309	102	37,0	20.1	4.9
309a	82	27,0	14.9	3.5

a)



b)



**Abb. 5.12 a)** TEM-Aufnahme eines getemperten FAp mit Poren aus Mikroemulsion (Ansatz 309a) **b)** die dazugehörige gemessene Stickstoffadsorption- u. desorptionisotherme.

## 5.7 CHN-Analyse der Nanokomposite

In Tab. 5.8 werden die prozentualen Gewichtsanteile der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff in den Kompositansätzen wiedergegeben. Aus der CHN-Analyse kann keine Aussage getroffen werden, welche Polymerprodukte entstanden sind, sie wurde ausschließlich zur Abschätzung der adsorbierten Polymermenge auf den FAp-Teilchen eingesetzt, um dadurch zu der effektivsten Synthesestrategie zur Einkapselung von FAp-Nanoteilchen zu gelangen. Der Anteil von 4,26 Gew% Kohlenstoff zeigt, daß die Strategie der Synthese von Nanokompositen aus wässrigen Systemen im Vergleich mit den anderen Synthesen am effektivsten war. Bei dieser Einkapselungsmethode wurde die größte Monomermenge auf den Teilchen adsorbiert und blieb bei der anschließenden Polymerisation auf den Teilchen haften. Die Strategie der Einkapselung aus Mikroemulsion unter Verwendung eines Polymers statt eines Monomers führte auch zu einem relativ hohem Kohlenstoff-Wert von 3,15 Gew%. Abschließend sei nochmals darauf hingewiesen, daß mit der CHN-Analyse nur bestimmt werden kann, ob das Polymer in einem Gemisch vorhanden ist. Es sind keine Aussagen darüber möglich, ob auch alle Teilchen vollständig eingekapselt wurden. Der absolute Meßfehler der Meßmethode betrug  $\pm 0,3 \%$ .

**Tab. 5.8** CHN-Analyse einiger Nanokompositansätze

Nanokomposit (Ansatz)	C	H
	[Gew%]	[Gew%]
aus wässrigen Systemen (503)	1,57	0,53
aus wässrigen Systemen (504)	1,51	0,40
aus wässrigen Systemen (505)	4,26	0,65
aus Mikroemulsion (402)	0,61	0,83
aus Mikroemulsion (405)	3,15	0,85

## 5.8 AAS Untersuchungen zur Löslichkeit von Fluorapatit

Karies (lat.: caries = Fäulnis) wird durch Einwirkung von Mikroorganismen hervorgerufen, die Bestandteil des Zahnbelags (Plaque) sind. Eine solcher Zahnbelag kann aus vielen verschiedenen Bakterienarten bestehen, die sich bevorzugt von Zuckern ernähren. Einige Arten scheiden dabei größere Mengen organischer Säuren wie Milchsäure, Propionsäure und Essigsäure aus. Diese senken den pH-Wert des Speichels und lösen nach und nach die Mineralbestandteile (Calcium und Phosphat) des Zahnschmelzes heraus. Der pH-Wert im Mundraum beträgt 1 h nach dem Essen ca. 4 bis 4,5. Durch die Demineralisierung entsteht Karies. Im Speichel sind unter anderem Kalium-, Natrium-, Calcium-, Chlorid-, Bicarbonat- und Phosphationen enthalten. Der pH-Wert des Speichels liegt in Ruhe bei 5,5 bis 6,0 und steigt nach Stimulation auf 7,8 an. Die anorganischen Bestandteile im Speichel bewirken die Remineralisierung des Zahnschmelzes durch Neubildung von Hydroxylapatit [SILBERNAGL, DESPOPULOS, 1988].

In diesem Kapitel wird der natürliche Prozeß der Demineralisierung mit einer 0,1%igen Milchsäurelösung *in vitro* nachgestellt. Dazu wurden mehrere kolloidale Fluorapatit- und Ca/Sr-FAp-Proben aus Kap. 3 auf ihre Löslichkeit durch Milchsäureeinwirkung untersucht. Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) angewendet (Kap. 2). Die Untersuchung war zeitabhängig, da der pH-Wert im Mundraum 1 h nach dem Essen simuliert werden sollte. Die Einwirkzeit der Milchsäure auf die Proben betrug 1 h. Zum Vergleich wurde die Löslichkeit in bidest. H<sub>2</sub>O nach 1 h Einwirkzeit bestimmt. Die Reaktion der Säure mit Fluorapatit läßt sich in folgender Reaktionsgleichung zusammenfassen:



Durch die Untersuchungen sollte die Löslichkeit von FAp ermittelt werden. Zusätzlich sollte bestimmt werden, durch welche Maßnahme FAp unempfindlicher gegen Säureangriff gemacht werden kann.

### 5.8.1 Probenvorbereitung

50 mg Fluorapatit (FAp) bzw. Ca/Sr-FAp wurden mit 25 ml 0,1%iger wässriger Milchsäurelösung bzw. bidest. H<sub>2</sub>O in verschließbaren 50 ml Zentrifugengläsern in Kontakt gebracht. Die 0,1%ige Milchsäurelösung (angesetzt aus 90%iger Milchsäure (2-Hydroxypropansäure) (Merck, reinst)) besaß einen pH-Wert von 3,5. Die FAp-Proben wurden in einem Überkopfschüttler 1 h durchmischt. Anschließend wurde der Rückstand durch Zentrifugieren (10 min) abgetrennt. Zur AAS-Messung bzw. Calcium-Bestimmung wurden 100 µl bis 500 µl von der überstehenden Lösung (25 ml) abpipettiert.

Die Bestimmung von Calcium erfolgte nach 1 h Einwirkzeit der Milchsäurelösung bzw. des bidest. H<sub>2</sub>O auf die Proben. Es wurden getrocknete, gefriergetrocknete und getemperte Proben zur Untersuchung eingesetzt.

Das erhaltene Meßergebnis in ppm Ca wurde mit einem Verdünnungsfaktor und der Einwaagekorrektur wie folgt umgerechnet:

$$\text{Meßergebnis: } X \text{ ppm Ca} = X \left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \text{ Ca}$$

$$X \left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \text{ Ca} \times \left( \frac{1}{\text{Verdünnung}} \right) \times \left( \frac{50}{\text{Einwaage}} \right) = Y \left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \text{ Ca} = Y \text{ ppm Ca}$$

(Verdünnung:  $\frac{1}{250}$  , d.h. 100 µl von überstehenden Lösung (25 ml) )

Beispielrechnung für FAp-Probe 160:

$$\text{Meßergebnis: } 0,133 \text{ ppm Ca} \quad \text{Verdünnung: } \frac{1}{250} \quad \text{Einwaage: } 50,10 \text{ mg FAp}$$

$$0,133 \times 250 \times \left( \frac{50}{50,10} \right) = \underline{\underline{33,2 \text{ ppm Ca}}}$$

## 5.8.2 Fluorapatitansätze

Es wurden Ca-Konzentrationen der Lösungen nach 1 h Einwirkzeit von bidest. H<sub>2</sub>O auf FAp von 10,5 bis 73,7 ppm Ca gemessen. Durch Einsatz von 0,1%iger Milchsäure befanden sich die Ca-Konzentrationen im Bereich von 100,8 bis 233,8 ppm Ca. Es wurden Mittelwerte für die Löslichkeit der FAp-Proben gebildet<sup>3</sup>. Der Mittelwert lag in bidest. H<sub>2</sub>O bei 29,2 ppm Ca und in 0,1%ige Milchsäure bei 204,6 ppm Ca.

Es wurden sowohl getrocknete und als auch getemperte FAp-Proben aus der Fällung mit Schereinfluß verglichen (Tab. 5.9). Die getrockneten Ansätze besaßen eine mittlere Löslichkeit in H<sub>2</sub>O von 43,4 ppm Ca. Die getemperten Proben hingegen hatten eine geringere mittlere Löslichkeit von 30,8 ppm Ca. Durch Einwirkung von 0,1%iger Milchsäure wurde eine erhöhte mittlere Löslichkeit für die getrockneten von 206,0 ppm Ca und getemperten Ansätze von 151,5 ppm Ca gemessen. Das Tempern hatte demnach einen Einfluß auf die Löslichkeit der FAp-Proben. Die Löslichkeit in von FAp sowohl in bidest. H<sub>2</sub>O als auch in 0,1%iger Milchsäure wurde durch Tempern erniedrigt. Der Angriff von H<sub>2</sub>O und Säure wurde somit erschwert.

---

<sup>3</sup> Zur Mittelwertbildung wurden folgende FAp-Proben verwendet: **Ansatz 160, 161, 163 bis 165, 167, 169, 170** aus Fällung mit Schereinfluß (Kap. 3.3.1) (siehe Kap. 6.1.1, Tab. 6.1). **Ansatz 187, 189, 192, 604, 608, 609, 610** aus Fällung durch Vorlage fester Salze (Kap. 3.4.1) (siehe Kap. 6.1.2, Tab. 6.8). **Ansatz 614, 615, 618 bis 631** aus Fällung mit Ultraschall (Kap. 3.5.1) (siehe Kap. 6.1.3, Tab. 6.16). **Ansatz 307 bis 309** Fällung aus Mikroemulsion (Kap. 3.7.2) (siehe Kap. 6.1.5, Tab. 6.21).

**Tab. 5.9** Vergleich der Löslichkeit von getrockneten und getemperten FAp-Proben aus der Fällung mit Schereinfluß [ppm Ca in bidest. H<sub>2</sub>O bzw. 0,1%ige Milchsäure]

<b>Fällung mit Schereinfluß (FAp-Probe)</b>	<b>bidest. H<sub>2</sub>O Ca [ppm]</b>	<b>0,1%ige Milchsäure Ca [ppm]</b>
<b>getrocknet bei 50 °C</b>		
160	33,2	196,6
161	38,0	233,8
163	38,5	218,6
164	45,0	209,2
165	47,6	220,2
167	53,4	181,4
169	48,4	182,1
<b>getempert bei 600°C</b>		
160	26,5	154,8
161	22,6	126,5
163	23,9	146,7
164	22,5	142,6
165	32,7	144,0
167	39,6	145,3
169	47,7	141,6

Getrocknete und gefriergetrocknete Proben aus Fällung durch Vorlage fester Salze besaßen ähnliche Löslichkeiten mit einem Mittelwert von 42 ppm Ca in bidest. H<sub>2</sub>O und 209 bis 218 ppm Ca in 0,1%iger Milchsäure. Die Gefriertrocknung hatte somit keinen Einfluß auf die Löslichkeit der Proben (Tab. 5.10).

**Tab. 5.10** Vergleich der Löslichkeit von getrockneten und gefriergetrockneten FAp-Proben aus der Fällung durch Vorlage fester Salze [ppm Ca in bidest. H<sub>2</sub>O bzw. 0,1%ige Milchsäure]

<b>Fällung durch Vorlage fester Salze (FAp-Probe)</b>	<b>bidest. H<sub>2</sub>O Ca [ppm]</b>	<b>0,1%ige Milchsäure Ca [ppm]</b>
<b>getrocknet</b>		
604	26,8	202,3
608	56,7	217,9
609	40,9	218,1
610	45,1	198,8
<b>gefriergetrocknet</b>		
604	30,3	205,8
608	59,9	244,5
609	32,6	219,8
610	46,7	200,5

### 5.8.3 Ca/Sr-Fluorapatitansätze

Die Löslichkeit der untersuchten Ca/Sr-FAp-Proben lag in bidest. H<sub>2</sub>O zwischen 20,2 bis 27,8 ppm Ca und 160,9 bis 205,3 ppm Ca in 0,1%iger Milchsäure (Tab. 5.11). Im Vergleich mit FAp besaßen die Ca/Sr-FAp-Proben in bidest. H<sub>2</sub>O eine geringere Löslichkeit. Durch Milchsäureeinwirkung wurden ähnliche Löslichkeiten wie bei den FAp-Proben erzielt. Die geringste Löslichkeit mit 160,931 ppm Ca wurde für Ansatz 636 mit 2,65 mol% Sr in 0,1%iger Milchsäure gemessen. Ein Zusammenhang zwischen Sr-Gehalt und der Löslichkeit der Ca/Sr-FAp-Proben war nicht zu erkennen.

**Tab. 5.11** Vergleich der Löslichkeit von Ca/Sr-FAp-Proben mit unterschiedlichem Sr-Gehalt [mol%] [ppm Ca in bidest. H<sub>2</sub>O bzw. 0,1%ige Milchsäure]

Ca/Sr-FAp- Proben (Ansatz)	stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Ca}_x\text{Sr}_y(\text{PO}_3)_4\text{F}$	Sr [mol %]	bidest. H <sub>2</sub> O Ca [ppm]	0,1 %ige Milchsäure Ca [ppm]
634	$\text{Ca}_{4,8}\text{Sr}_{0,2}(\text{PO}_3)_4\text{F}$	0,94	27,8	205,3
635	$\text{Ca}_{4,6}\text{Sr}_{0,4}(\text{PO}_3)_4\text{F}$	1,90	20,2	187,5
636	$\text{Ca}_{4,44}\text{Sr}_{0,56}(\text{PO}_3)_4\text{F}$	2,65	22,1	160,9
640	$\text{Ca}_{4,25}\text{Sr}_{0,75}(\text{PO}_3)_4\text{F}$	3,55	23,4	201,6
637	$\text{Ca}_{3,8}\text{Sr}_{1,2}(\text{PO}_3)_4\text{F}$	5,66	21,5	197,5

## 5.9 Zusammenfassung

Zur Charakterisierung der Syntheseansätze wurden mehrere Methoden verwendet. Mit der Pulverdiffraktometrie konnte bewiesen werden, daß phasenreiner kristalliner Fluorapatit durch die in dieser Arbeit vorgestellten Synthesestrategien hergestellt werden konnte. Die Kristallitgröße der Nanopartikelansätze führte zur Reflexverbreiterung in den Pulverdiffraktogrammen im Vergleich zu den Ansätzen aus homogener Fällung mit Kristallitgrößen im Mikrometerbereich. Allein durch Vergleich der PD-Reflexe der FAp-Ansätze läßt sich abschätzen, ob durch Reflexverbreiterung Nanokristallite gefällt wurden oder ein Ansatz mit Mikrometerteilchen vorliegt. Durch Tempern oder durch die Einkapselung der FAp-Ansätze mit einem Polymer wurde die Apatitstruktur nicht verändert.

Mit der IR-Spektroskopie wurden die Ergebnisse aus Pulverdiffraktometrie bestätigt. Zudem zeigten die IR-Untersuchungen, daß durch Tempern oberflächlich adsorbiertes Carbonat entfernt werden konnte. Zudem kann durch die IR-Spektroskopie im FIR-Bereich FAp von Hydroxylapatit unterschieden werden. Zur Charakterisierung der Nanokompositmaterialien wurden IR-Spektren der Einkapselungsreagenzien und der Nanokomposite angefertigt. Die IR-Spektren der Nanokomposite zeigten, daß der polymerisierte Phosphorsäure-HEMA-Ester im Kompositprodukt vorlag. Jedoch konnte damit nicht gezeigt werden, ob das Polymer in eingekapselter Form oder als Fällungsprodukt neben dem FAp vorlag.

Die stöchiometrische Zusammensetzung einiger FAp und Ca/Sr-FAp-Ansätze wurde mit der EDAX-Methode bestimmt. Bei Ca/Sr-FAp bildete sich bis zu einem Gehalt von 5,66 mol% Strontium im Apatitgitter eine phasenreine kristalline Apatitstruktur. Durch den Einbau von mehr als 5,66 mol% Strontium in die Apatitstruktur änderte sich das Pulverdiffraktogramm drastisch, und es ließ sich keine eindeutige Struktur mehr zuordnen.

Die Gasadsorptionsmessungen ergaben, daß viele Nanoansätze annähernd die spez. Oberfläche der Kristallite natürlicher Biomineralien besaßen. So könnten diese Ansätze in Zukunft z.B. zur Herstellung von künstlichem Zahnmaterial dienen.

Mit der CHN-Analyse ließ sich die adsorbierte Polymermenge auf den FAp-Teilchen abschätzen. Die Werte zeigten, daß die Synthese von Nanokompositen aus wässrigen Systemen die beste Synthesestrategie zur Einkapselung von FAp-Nanoteilchen darstellte.

Durch Tempern konnten die FAp-Ansätze unempfindlicher gegen Säureeinwirkung gemacht werden.

# Kapitel 6

## Partikelcharakterisierung

In Kapitel 3 und 4 wurden verschiedene Strategien zur Synthese kolloidaler Fluorapatitpartikel und fluorapatitartiger Kompositmaterialien vorgestellt. Teilweise wurde hierbei bereits auf die Partikelmorphologie und -größe eingegangen. In Kapitel 5 wurden unter anderem die Kristallinität, elementare Zusammensetzung und die spez. Oberfläche der Ansätze charakterisiert.

Um die Syntheseansätze miteinander zu vergleichen und mehr über den Einfluß der Variationen auf die Morphologie und –größe der Partikel zu erfahren, wird in diesem Kapitel über die Ergebnisse der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) und Elektronenmikroskopie (ELMI, REM, TEM) berichtet. Dabei wurden allein über 400 TEM-Aufnahmen von fast 50 Ansätzen ausgewertet.

### 6.1 Charakterisierung der kolloidalen Fluorapatitpartikel

#### 6.1.1 Scherinduzierte Fällung

##### *a) Fällung mit Schereinfluß*

Zur Herstellung der Teilchen wurden mehrere Synthesevariationen durchgeführt. Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht der hergestellten Ansätze und faßt die mit PCS gemessenen mittleren Teilchengrößen der Fluorapatite (FAp) zusammen.

Daraus wird ersichtlich, daß bei nahezu allen Ansätzen Teilchengrößen deutlich unterhalb 100 nm erzielt wurden. Ansatz 170 lieferte mit Salzkonzentrationen von 0,19 M CaCl<sub>2</sub> und 0,1 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,0338 M KF, einer Rührzeit von 1 min und der Rührgeschwindigkeit von 24000 U/min die kleinste mittlere PCS-Teilchengröße mit 49 nm. Die Reihenfolge der Salzlösungszugabe bei der Synthese hatte keinen Einfluß auf die Teilchengröße.

**Tab. 6.1** Übersicht der Ansätze aus der Fällung mit Schereinfluß mit und ohne Schutzkolloid und die Ergebnisse aus den PCS-Messungen

Ansatz	Schutz- kolloid (Gelatine)	CaCl <sub>2</sub> [mol/l]	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> [mol/l]	KF [mol/l]	Ansatz- volumen [ml]	Rührzeit [min]	Rühr- geschwindig- keit [U/min]	Teilchen- größe [nm]
160		0,76	0,4	0,1350	375	80	8000	320
161		0,38	0,2	0,0675	375	60	8000	324
162	X	0,38	0,2	0,0675	375	60	8000	130
163		0,19	0,1	0,0338	750	45	8000	64
164	X	0,19	0,1	0,0338	750	45	8000	66
165		0,095	0,05	0,0169	750	45	8000	77
166	X	0,095	0,05	0,0169	750	45	8000	83
167		0,19	0,1	0,0338	750	15	13500	70
168	X	0,19	0,1	0,0338	750	15	13500	73
169		0,19	0,1	0,0338	750	1	24000	68
170	X	0,19	0,1	0,0338	750	1	24000	49

Durch Zusatz von Gelatine als Schutzkolloid (Ansätze 162, 164, 166, 168, 170) sollte eine bei hohen Scherkräften eventuell auftretende Koagulation verhindert werden. Allerdings ließ sich in der Regel kein Einfluß auf die Teilchengröße und -koagulation erkennen. Deutlich wird die Schutzkolloidwirkung allein im Vergleich von Ansatz 161 ohne Schutzkolloid und Ansatz 162 mit Schutzkolloid gleicher Herstellungsart mit Salzkonzentrationen von 0,38 M CaCl<sub>2</sub> und 0,2 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,0675 M KF (Tab. 6.1). Die Schutzwirkung der Gelatine äußert sich in der drastischen Abnahme der mittleren Teilchengröße von 324 nm auf 130 nm.

Durch elektronenmikroskopische Analyse der unterschiedlichen Fluorapatitpräparationen wird deutlich, daß bei der Fällung mit Schereinfluß durchgehend Nanopartikel mit spezifischer Stäbchenmorphologie erhalten werden (Abb. 6.1). Die TEM-Aufnahmen zeigten, daß Ansatz 166 mit Salzkonzentrationen von 0,095 M CaCl<sub>2</sub> und 0,05 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,0169 M KF, einer Rührzeit von 45 min und der Rührgeschwindigkeit von 8000 U/min die kleinste Teilchengröße mit einer mittleren Teilchenlänge von 95 nm und einem mittleren Durchmesser

von 37 nm lieferte (Abb. 6.1 a). Die Alterung und das Tempern hatten keinen erkennbaren Effekt auf die Teilchengröße und -morphologie.

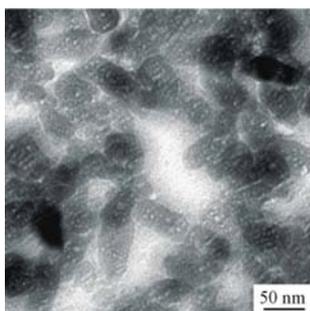
In Abb. 6.2 werden Proben des bei 50 °C getrockneten Ansatzes 172 mit Proben des gefriergetrockneten Ansatzes 172 miteinander verglichen. Aus diesem Vergleich wird deutlich, daß Gestalt und Größe der Partikel durch die unterschiedliche Trocknung nicht verändert wurden.

Der Vergleich der Ergebnisse aus den TEM-Aufnahmen und PCS-Messungen (Tab. 6.2) bestätigte, daß durch Fällung mit Schereinfluß zumindest in einer Dimension Partikel deutlich unterhalb 100 nm hergestellt werden konnten. Die stäbchenförmigen Teilchen besaßen dabei eine mittlere Teilchenlänge von 100 bis 110 nm und mittleren Durchmesser von 40 bis 60 nm.

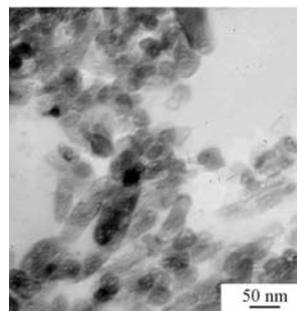
**Tab. 6.2** Vergleich der Ergebnisse aus den TEM-Aufnahmen und PCS-Messungen

<b>Ansatz</b>	<b>Teilchenlänge [nm]</b>	<b>Teilchen- durchmesser [nm]</b>	<b>PCS [nm]</b>
<b>163</b>	108	58	64
<b>164</b>	112	44	66
<b>165</b>	114	39	77
<b>166</b>	95	37	83

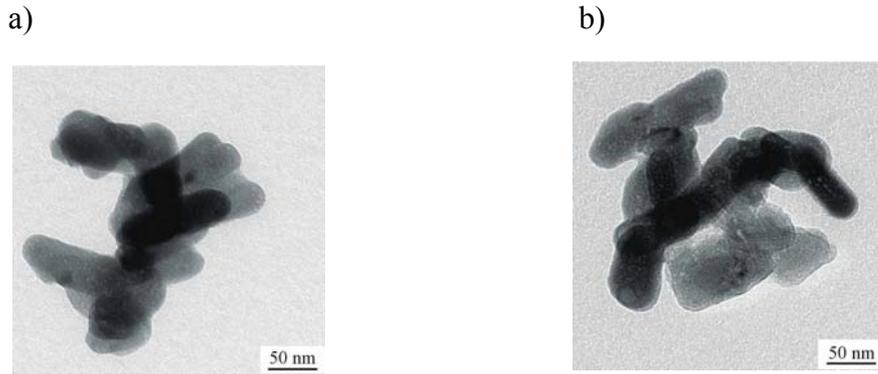
a)



b)



**Abb. 6.1** TEM-Aufnahmen von FAp-Ansätzen **a)** ohne Schutzkolloid (Ansatz 165) und **b)** mit Schutzkolloid (Ansatz 166).

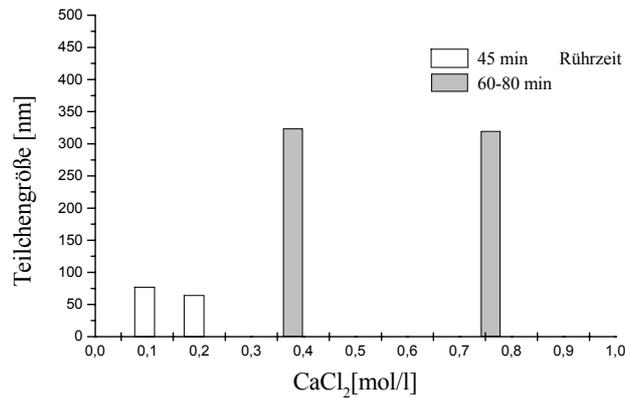


**Abb. 6.2** TEM-Aufnahmen eines FAp-Ansatzes (Ansatz 172) **a)** getrocknet bei 50°C und **b)** gefriergetrocknet.

Um den Einfluß der Salzkonzentrationen auf die Teilchengröße zu ermitteln, wurden Rührgeschwindigkeit und Rührzeit bei der Herstellung konstant gehalten. Bei einer Rührgeschwindigkeit von 8000 U/min und einer Rührzeit von 45 min wurden bei Ansatz 163 und 165 die Salzkonzentrationen variiert (Abb. 6.3). Tab. 6.3 zeigt, daß ab einer Konzentration von 0,19 M CaCl<sub>2</sub> und 0,1 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,0338 M KF Teilchen deutlich unterhalb 100 nm entstehen. Die Rührzeit von 45 min reichte aus, um Nanoteilchen herzustellen. Dies wird auch durch die TEM-Aufnahmen in Abb. 6.4 bestätigt. Konzentriertere Salzlösungen (Ansätze 160 und 161) waren zur Fällung von Nanoteilchen mit Schereinfluß nicht geeignet. Auch durch Verlängerung der Rührzeit von 60 auf 80 min konnten bei diesen Salzkonzentrationen keine Nanoteilchen hergestellt werden (Abb. 6.3).

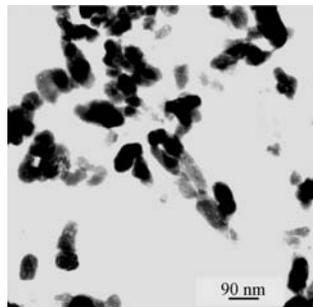
**Tab. 6.3** Variation der Salzkonzentrationen und Rührzeit und die Ergebnisse aus PCS-Messungen.

<b>Ansatz</b>	<b>CaCl<sub>2</sub> [mol/l]</b>	<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> [mol/l]</b>	<b>KF [mol/l]</b>	<b>Rührzeit [min]</b>	<b>Teilchen- größe [nm]</b>
<b>160</b>	0,76	0,4	0,1350	80	320
<b>161</b>	0,38	0,2	0,0675	60	324
<b>163</b>	0,19	0,1	0,0338	45	64
<b>165</b>	0,095	0,05	0,0169	45	77

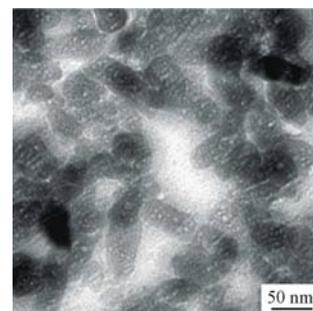


**Abb. 6.3** Teilchengröße in Abhängigkeit von Salzkonzentrationen und Rührzeit.

a)



b)

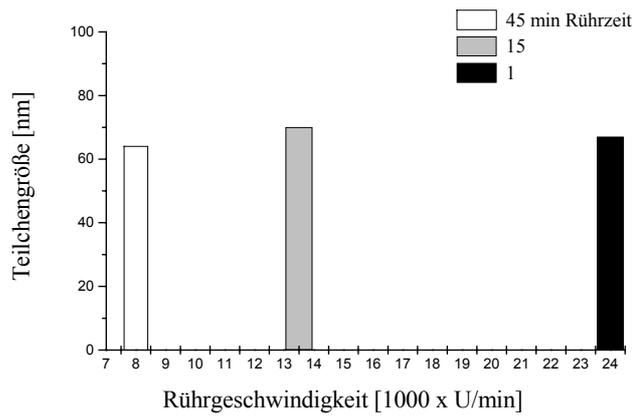


**Abb. 6.4** TEM-Aufnahmen von FAp hergestellt mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen, aber gleicher Rührzeit von 45 min; a) Ansatz 163; b) Ansatz 165.

In weiteren Experimenten wurden die Salzkonzentrationen von 0,19 M CaCl<sub>2</sub> und 0,1 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,0338 M KF konstant gehalten. Die Rührgeschwindigkeit wurde von 8000 auf 24000 U/min erhöht und die Rührzeit hierbei von 45 auf 1 min minimiert (Tab. 6.4). Aus den PCS-Messungen wurde deutlich, daß die Teilchengrößen aller Ansätze nahezu gleich groß waren. Eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit reduziert die Rührzeit zur Herstellung von Nanopartikeln mit Teilchengrößen kleiner 100 nm erheblich (Abb. 6.5).

**Tab. 6.4** Variation der Rührgeschwindigkeit und der Rührzeit und die Ergebnisse aus PCS-Messungen

Ansatz	Rührzeit [min]	Rühr- geschwindig- keit [U/min]	Teilchen- größe [nm]
<b>163</b>	45	8000	64
<b>167</b>	15	13500	70
<b>169</b>	1	24000	68



**Abb. 6.5** Teilchengröße in Abhängigkeit von Rührgeschwindigkeit und Rührzeit.

*b) Fällung in organischen Lösungsmitteln*

Statt Wasser wurden bei diesen Synthesen organische Lösungsmittel (LSM) bzw. ihre Mischungen mit Wasser eingesetzt. Zur Herstellung von Fluorapatiten wurden drei unterschiedliche organische LSM (Ethanol, 2-Propanol und Aceton) bei konstanter Rührgeschwindigkeit (13500 U/min) und Rührzeit (15 min) ausgewählt.

Die erste Synthesevariante erfolgte in ähnlicher Weise, wie die Synthese des Ansatzes 167 aus der Fällung mit Schereinfluß (Tab. 6.1), nur daß hierbei ein Lösungsmittelgemisch aus Wasser/Ethanol bei halbierten Salzkonzentrationen verwendet wurde. Statt KF wurde NaF verwendet. Aus PCS-Messungen wurde deutlich (Tab. 6.5), daß trotz der niedrigeren Konzentrationen von 0,111 M CaCl<sub>2</sub> und 0,05 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,0345 M NaF Partikel größer 100 nm hergestellt wurden.

**Tab. 6.5** Einsatz eines Lösungsmittelgemisches und die Ergebnisse aus PCS-Messungen

Ansatz	CaCl <sub>2</sub> [mol/l]	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> [mol/l]	NaF [mol/l]	LSM	Teilchen- größe [nm]
<b>167</b>	0,19	0,1	0,0338	H <sub>2</sub> O	70
<b>184</b>	0,111	0,05	0,01725	H <sub>2</sub> O/Ethanol	156

Bei der zweiten Synthesevariante wurde abweichend von den vorangegangenen Synthesen das reine Lösungsmittel Aceton bzw. 2-Propanol vorgelegt, und anschließend wurden wässrige Salzlösungen durch zwei Tropftrichter direkt am Scherkopf des Ultra-Turrax-Rührers zum organischen LSM hinzugegeben.

Obwohl bei Ansatz 199 und 185 die gleichen Salzkonzentrationen mit 0,1665 M  $\text{CaCl}_2$  und 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / 0,0345 M NaF verwendet wurden, konnte ein drastischer Einfluß des organischen LSM auf die Teilchengröße festgestellt werden (Tab. 6.6). In Aceton werden Fluorapatitteilchen von 511 nm erhalten, während in 2-Propanol Teilchen mit einer mittleren Größe von 99 nm entstehen. Offensichtlich sind die Löslichkeit der Salze im organischen LSM und der Kristallisationsmechanismus miteinander verknüpfte und entscheidende Faktoren.

**Tab. 6.6** Variation des Lösungsmittels und die Ergebnisse aus PCS-Messungen

Ansatz	$\text{CaCl}_2$ [mol/l]	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ [mol/l]	NaF [mol/l]	LSM	Teilchen- größe [nm]
185	0,1665	0,1	0,0345	Aceton	511
199	0,1665	0,1	0,0345	2-Propanol	99

In organischen LSM konnten ebenfalls FAp-Nanopartikel hergestellt werden, in Wasser als LSM lassen sich nach wie vor kleinere Teilchengrößen erzielen (Tab. 6.5).

*c) Fällung mit Schereinfluß im Großmaßstab*

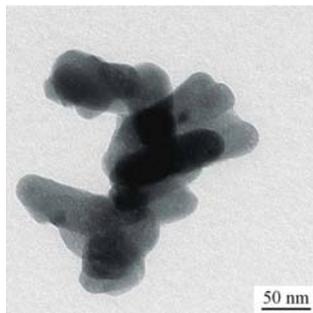
Es wurden zwei Großansätze in einem 10 l Reaktionsgefäß hergestellt. Zusätzlich wurde die Reproduzierbarkeit untersucht, d.h. die Synthese im Labormaßstab wurde in einem 10 l Behälter mit Salzkonzentrationen von 0,19 M  $\text{CaCl}_2$  und 0,1 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / 0,0338 M KF unter Verwendung des gleichen Ultra-Turrax-Rührers T 25 (Janke & Kunkel) umgesetzt (Tab. 6.7).

Aus den TEM-Aufnahmen (Abb. 6.6) wurde deutlich, daß bei beiden Großansätzen Nanoteilchen mit spez. Stäbchenmorphologie erhalten wurden und mit beiden Großansätzen Fluorapatite mit vergleichbaren Teilchengrößen hergestellt wurden. Die Ansätze waren somit in ihrer Herstellung reproduzierbar. Auch im Vergleich zum identischen Laboransatz 167 (Tab. 6.1) mit einem Ansatzvolumen von nur 750 ml wurden ähnliche Teilchengrößen erzielt (Kap. 6.1.1). Es bestätigte sich die Hypothese, daß zur Synthese der Nanopartikel die Geometrie des Reaktionsbehälters nicht entscheidend war, solange die Fällung direkt am Scherkopf der Rührers durchgeführt wurde. Die PCS-Messungen ergaben unterschiedliche Werte, was sich durch den Vergleich der TEM-Aufnahmen als Meßfehler herausstellte.

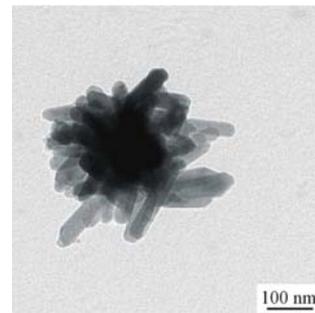
**Tab. 6.7** Vergleich der Großansätze und die Ergebnisse aus TEM-Aufnahmen und PCS-Messungen

Ansatz	CaCl <sub>2</sub> [mol/l]	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> [mol/l]	KF [mol/l]	Teilchen -länge [nm]	Teilchen- durch- messer [nm]	PCS [nm]
172	0,19	0,1	0,0338	103	42	98
186	0,19	0,1	0,0338	107	39	211

a)



b)

**Abb. 6.6** TEM-Aufnahmen der FAp-Großansätze mit identischen Teilchengrößen; **a)** Ansatz 172, **b)** Ansatz 186.

## 6.1.2 Scherinduzierte Fällung durch Vorlage fester Salze

### a) Fällung durch Vorlage fester Salze und Zugabe von Wasser

Zur Synthese wurden die Einwaagen von 14,58 g (0,0666 mol) CaCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, 14,33 g (0,04 mol) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> x 12 H<sub>2</sub>O und 0,79 g (0,0135 mol) KF vorgelegt.

Bei der Herstellung der Ansätze wurde die Zugabe des Lösungsmittelvolumens von 750 ml auf nur 10 ml dest. Wasser reduziert (Tab. 6.8). Die Salzkonzentrationen wurden aus der Salzeinwaage und dem Lösungsmittelvolumen berechnet. Dabei beinhaltete jeder Ansatz theoretisch von vornherein 16 ml Kristallwasser aus 14,58 g CaCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O und 14,33 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> x 12 H<sub>2</sub>O. Die Salzkonzentrationen wurden somit einschließlich des Kristallwasservolumens berechnet.

Bei Zugabe großer Lösungsmittelvolumina beeinflusste das Kristallwasservolumen die Salzkonzentrationen nur minimal, allerdings bei Zugabe kleiner Volumina zu den festen Salzen um so mehr. Zum Beispiel betrug die theoretische CaCl<sub>2</sub>-Konzentration bei Zugabe

von nur 40 ml LSM 1,665 M, und mit Einberechnung von Kristallwasservolumen war die tatsächliche  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration mit 1,189 M deutlich niedriger.

Im allgemeinen wurden Partikel mit einer Teilchengröße unterhalb von 100 nm hergestellt (Tab. 6.8). Bei Ansatz 607 mit Salzkonzentrationen von 1,189 M  $\text{CaCl}_2$  und 0,714 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / 0,241 M KF, einer Rührzeit von 10 min und Rührgeschwindigkeit von 9500 U/min wurde die kleinste PCS-Teilchengröße mit 64 nm erzielt.

**Tab. 6.8** Übersicht der Ansätze und die Ergebnisse aus den PCS-Messungen

<b>Ansatz</b>	<b><math>\text{CaCl}_2</math> [mol/l]</b>	<b><math>\text{Na}_2\text{HPO}_4</math> [mol/l]</b>	<b>KF [mol/l]</b>	<b>Lösungs- mittel- volumen [ml]</b>	<b>Rühr- zeit [min]</b>	<b>Rühr- geschwindig- keit [U/min]</b>	<b>Teilchen- größe [nm]</b>
<b>187</b>	0,087	0,052	0,018	750	15	13500	120
<b>189</b>	0,129	0,078	0,026	500	15	13500	109
<b>192</b>	0,211	0,127	0,043	300	15	13500	94
<b>600</b>	0,401	0,241	0,081	150	10	13500	76
<b>602</b>	0,732	0,440	0,148	75	10	13500	89
<b>604</b>	1,189	0,714	0,241	40	10	13500	77
<b>606</b>	1,189	0,714	0,241	40	10	8000	95
<b>607</b>	1,189	0,714	0,241	40	10	9500	64
<b>608</b>	1,189	0,714	0,241	40	10	20500	89
<b>609</b>	1,189	0,714	0,241	40	10	24000	82
<b>610</b>	1,448	0,870	0,293	30	10	13500	119
<b>611</b>	1,85	1,111	0,375	20	10	13500	115
<b>612</b>	2,562	1,538	0,519	10	10	13500	72

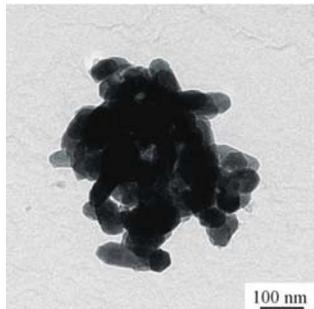
Die gebildeten Partikel waren stäbchenförmig (Abb. 6.7). Aus den TEM-Aufnahmen wurde deutlich, daß Ansatz 604 mit Salzkonzentrationen von 1,189 M  $\text{CaCl}_2$  und 0,714 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / 0,241 M KF, einer Rührzeit von 10 min und Rührgeschwindigkeit von 13500 U/min die kleinste Teilchengröße mit einer mittleren Teilchenlänge von 110 nm und Durchmesser von 49 nm lieferte (Abb. 6.7 a). Die Trocknung hatte keinen Einfluß auf die Teilchenmorphologie und -größe (Abb. 6.7).

Die scheringinduzierte Fällung durch Vorlage fester Salze lieferte Stäbchenpartikel mit mittleren Teilchendurchmessern (50 bis 60 nm) deutlich unterhalb 100 nm. Die mittleren Teilchenlängen jedoch lagen oberhalb 100 nm (Tab. 6.8).

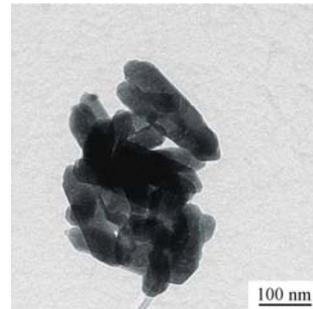
**Tab. 6.9** Vergleich der Ergebnisse aus den TEM-Aufnahmen und PCS-Messungen

Ansatz	Teilchenlänge [nm]	Teilchendurch- -messer [nm]	PCS [nm]
604	110	49	77
607	142	59	64
612	124	51	72

a)



b)

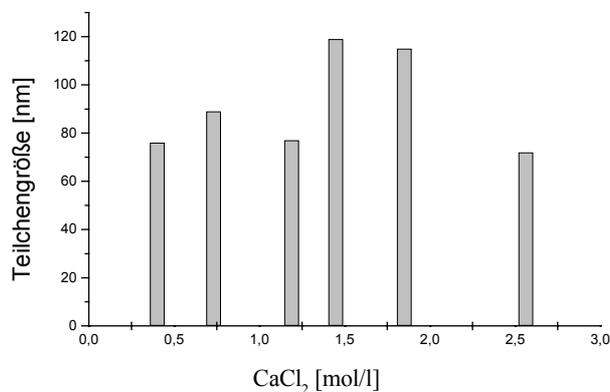
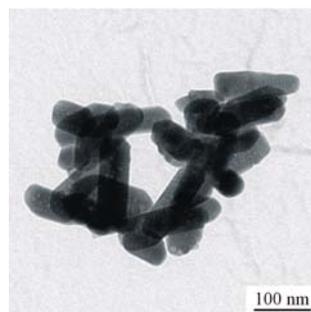
**Abb. 6.7** TEM-Aufnahmen von FAP aus scherinduzierte Fällung durch Vorlage fester Salze (Ansatz 604) **a)** getrocknet bei 50°C und **b)** gefriergetrocknet.

In einigen Versuchen wurden bei der Herstellung die Rührgeschwindigkeit (13500 U/min) und die Rührzeit (10 min) konstant gehalten. Das Lösungsmittelvolumen wurde von 150 ml auf 40 ml dest. Wasser minimiert. Die Salzkonzentrationen wurden hierbei von 0,401 M CaCl<sub>2</sub> und 0,241 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,081 M KF auf nahezu das Vierfache mit 2,562 M CaCl<sub>2</sub> und 1,538 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,519 M KF erhöht (Tab. 6.10).

Abb. 6.8 veranschaulicht, daß nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich bzw. Lösungsmittelvolumenbereich Teilchengrößen deutlich unter 100 nm erzielt wurden. Bei Lösungsmittelvolumen von 20 und 30 ml (Ansatz 610 und 611) konnten keine Teilchen unterhalb 100 nm hergestellt werden. Dagegen konnte bei Ansatz 612 durch Zugabe von nur 10 ml H<sub>2</sub>O und dadurch mit sehr konzentrierten Salzlösungen (2,562 M CaCl<sub>2</sub> und 1,538 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / 0,519 M KF) eine Teilchengröße von 72 nm erzielt werden (Abb. 6.9).

**Tab. 6.10** Variationen der Salzkonzentrationen (Lösungsmittelvolumen) und die Ergebnisse aus den PCS-Messungen

Ansatz	CaCl <sub>2</sub> [mol/l]	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> [mol/l]	KF [mol/l]	Lösungs- mittel- volumen [ml]	Teilchen- größe [nm]
600	0,401	0,241	0,081	150	76
602	0,732	0,440	0,148	75	89
604	1,189	0,714	0,241	40	77
610	1,448	0,870	0,293	30	119
611	1,85	1,111	0,375	20	115
612	2,562	1,538	0,519	10	72

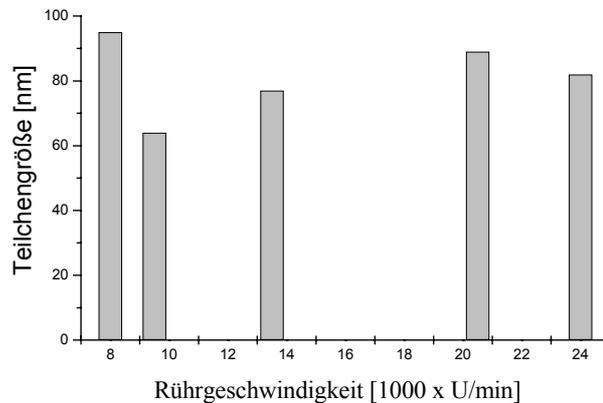
**Abb. 6.8** Teilchengröße in Abhängigkeit der Salzkonzentrationen (Lösungsmittelvolumens).**Abb. 6.9** TEM-Aufnahme eines FAp (Ansatz 612) hergestellt mit nur 10 ml Lösungsmittelvolumen.

Bei weiteren Experimenten wurde daher das Lösungsmittelvolumen von 40 ml konstant gehalten. Die Rührgeschwindigkeit wurde von 8000 U/min bis auf die max. Geschwindigkeit von 24000 U/min erhöht (Tab. 6.11). Bei jeder Rührgeschwindigkeit wurden Teilchen unter 100 nm hergestellt.

Schon eine Rührgeschwindigkeit von 9500 U/min bei Ansatz 607 reichte aus, um Teilchengrößen deutlich unter 100 nm herzustellen (Abb. 6.10). Zudem wurde dabei die kleinste PCS-Teilchengröße erzielt (Tab. 6.8) (Abb. 6.11 a). Es wurde nicht die max. Rührgeschwindigkeit von 24000 U/min benötigt, um Nanoteilchen unter 100 nm herzustellen. Die Rührgeschwindigkeiten von 9500 und 13500 U/min stellten sich hierbei als beste Variante heraus (Abb. 6.10).

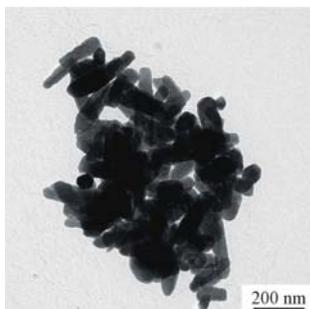
**Tab 6.11** Variation der Rührgeschwindigkeit und der Rührzeit und die Ergebnisse aus PCS-Messungen.

Ansatz	Rühr- geschwindigkeit [U/min]	Teilchen- größe [nm]
606	8000	95
607	9500	64
604	13500	77
608	20500	89
609	24000	82

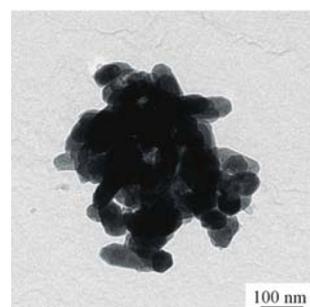


**Abb. 6.10** Teilchengröße in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit.

a)



b)



**Abb. 6.11** TEM-Aufnahmen von FAp hergestellt mit Rührgeschwindigkeiten von **a)** 9500 (Ansatz 607) und **b)** 13500 U/min (Ansatz 604).

*b) Fällung durch Vorlage fester Salze und Zugabe von organischen Lösungsmitteln*

Es wurden zwei unterschiedliche organische Lösungsmittel (LSM) zur Herstellung von FAp getestet. Ziel dieser Synthesevariante war es, den Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Teilchengröße der FAp zu untersuchen.

Zur Herstellung der Ansätze wurde die Rührgeschwindigkeit von 13500 U/min verwendet. Die Herstellung folgte den vorherigen Synthesen, nur daß ein anderes Lösungsmittel (Aceton bzw. 2-Propanol) und statt KF Natriumfluorid eingesetzt wurden.

Ansatz 198 besaß mit 91 nm die kleinste mittlere Teilchengröße (Tab. 6.12). Im Vergleich mit Kap. 6.1.1 wurde ebenso bei dieser Synthesestrategie durch Einsatz von 2-Propanol die kleinste Teilchengröße erzielt. Hierbei waren die Salzkonzentrationen und Löslichkeiten der Salze im LSM die entscheidenden Faktoren. Durch Vorlage fester Salze und unter Verwendung organischer LSM war die Herstellung von FAp-Teilchen unter 100 nm möglich.

**Tab. 6.12** Ansätze aus der Fällung in organischen Lösungsmitteln und die Ergebnisse aus PCS-Messungen

Ansatz	CaCl <sub>2</sub> [mol/l]	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> [mol/l]	NaF [mol/l]	LSM	Rührzeit [min]	Lösungs- mittelmenge [ml]	Teilchen -größe [nm]
197	0,211	0,127	0,043	Aceton	20	300	113
198	0,082	0,049	0,017	2-Propanol	10	400	91

*c) Fällung von Ca/Sr-Fluorapatit durch Vorlage fester Salze*

Ca/Sr-FAp wurde mit scheringinduzierter Fällung durch Vorlage fester Salze hergestellt. Dabei wurden alle Synthesen ähnlich wie FAp-Ansatz 604 (Tab. 6.8) durchgeführt. Alle Parameter wurden konstant gehalten, so z.B. Lösungsmittelvolumen (40 ml), Rührgeschwindigkeit (13500 U/min) und Rührzeit (5 min).

Zur Fällung durch Vorlage fester Salze wurden CaCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, SrCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> x 12 H<sub>2</sub>O und KF eingesetzt. Allein die Einwaagen von 8,76 bis 14,02 g (0,04 bis 0,064 mol) Calciumchlorid Hexahydrat und 0,71 bis 7,09 g (0,0027 bis 0,0266 mol) Strontiumchlorid Hexahydrat wurden variiert.

Auch hier beinhaltet jeder Ansatz theoretisch 16 ml Kristallwasser aus  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ . Die Salzkonzentrationen wurde einschließlich des Kristallwassers berechnet. Tab. 6.12 gibt eine Übersicht der Ansätze, die mit PCS gemessenen mittleren Teilchengrößen und zusätzlich die Ergebnisse aus den EDAX-Messungen (Kap. 5.4.2) wieder.

Nahezu jeder Ansatz besaß eine Teilchengröße bei 60 nm. Ansatz 636 mit einem Sr-Gehalt von 2,65 mol% besaß mit 54 nm die kleinste mittlere Teilchengröße. Es ließ sich jedoch kein Einfluß des mol% Sr-Gehaltes auf die Teilchengröße der Ansätze erkennen.

Letztlich konnte bewiesen werden, daß mit der scherinduzierten Fällung durch Vorlage fester Salze und unter Verwendung von  $\text{SrCl}_2$  die Herstellung von Ca/Sr-FAp-Nanopartikel deutlich unter 100 nm möglich war.

**Tab. 6.13** Übersicht der Ansätze und die Ergebnisse aus den PCS- und EDAX-Messungen

Ansatz	$\text{CaCl}_2$ [mol/l]	$\text{SrCl}_2$ [mol/l]	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ [mol/l]	KF [mol/l]	Stöchiometrische Zusammensetzung $\text{gCa}_x\text{Sr}_y(\text{PO}_3)_4\text{F}$	Gemessene mol% Sr	Teilchen- größe [nm]
<b>634</b>	1,143	0,048	0,714	0,241	$\text{Ca}_{4,8}\text{Sr}_{0,2}(\text{PO}_3)_4\text{F}$	0,94	68
<b>635</b>	1,071	0,118	0,714	0,241	$\text{Ca}_{4,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{PO}_3)_4\text{F}$	1,90	62
<b>636</b>	0,952	0,238	0,714	0,241	$\text{Ca}_4\text{Sr}(\text{PO}_3)_4\text{F}$	2,65	54
<b>640</b>	0,832	0,357	0,714	0,241	$\text{Ca}_{3,5}\text{Sr}_{1,5}(\text{PO}_3)_4\text{F}$	3,55	77
<b>637</b>	0,714	0,475	0,714	0,241	$\text{Ca}_3\text{Sr}_2(\text{PO}_3)_4\text{F}$	5,66	55

Zum Vergleich wurden zwei Synthesen ohne und mit  $\text{SrCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Beide Ansätze wurden mit den gleichen Syntheseparametern hergestellt, außer daß der Ca/Sr-FAp-Ansatz eine geringere Rührzeit von 5 min besaß (Tab. 6.14). Der Ca/Sr-FAp-Ansatz 637 hatte kleinere Partikelgrößen als der reine FAp-Ansatz 604, trotz der geringeren Rührzeit von 5 min. Anscheinend beeinflusste das Lösungs- und Kristallisationsverhalten des Strontiumsalzes die Teilchengröße.

**Tab. 6.14** Vergleich der Synthese von FAp mit der Synthese von Ca/Sr-FAp und die Ergebnisse aus den PCS-Messungen

Ansatz	CaCl <sub>2</sub> [mol/l]	SrCl <sub>2</sub> [mol/l]	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> [mol/l]	KF [mol/l]	Lösungs- mittel- volumen [ml]	Rühr- zeit [min]	Rühr- geschwindig- keit [U/min]	Teilchen- größe [nm]
<b>637</b>	0,714	0,475	0,714	0,241	40	5	13500	55
<b>604</b>	1,189	----	0,714	0,241	40	10	13500	77

*d) Umsetzung in den Großmaßstab*

Die Herstellung von FAp wurde in einem 5 l Reaktionsgefäß durchgeführt. Dabei wurde eine mittlere Teilchengröße von 78 nm erzielt. Es war somit möglich, in einem 5 l Behälter unter Einsatz eines größeren Ultra-Turrax-Rührers T 50 und geringerer Rührgeschwindigkeit von 10000 U/min Nanopartikel herzustellen. Die Geometrie des Reaktionsbehälters war bei der Herstellung nicht entscheidend, da die scherinduzierte Fällung direkt am Scherkopf der Rührers durchgeführt wurde.

Tab. 6.15 gibt einen Vergleich der Synthese im Groß- und Labormaßstab und die Ergebnisse aus PCS-Messungen wieder. Der Großansatz besaß theoretisch 1667 ml Kristallwasser aus 1533,56 g CaCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O und 1504,19 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> x 12 H<sub>2</sub>O. Die Rührzeit des Großansatzes wurde zur besseren Durchmischung statt 10 min auf 30 min verlängert.

**Tab. 6.15** Übersicht der Synthesen im Groß- und Labormaßstab und die Ergebnisse aus den PCS-Messungen

Ansatz	CaCl <sub>2</sub> [mol/l]	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> [mol/l]	KF [mol/l]	Lösungs- mittel- volumen [ml]	Rühr- zeit [min]	Rühr- geschwindig- keit [U/min]	Teilchen- größe [nm]
<b>G600</b>	1,5	0,9	0,3	3000	30	10000	78
<b>607</b>	1,189	0,714	0,241	40	10	9500	64
<b>610</b>	1,448	0,870	0,293	30	10	13500	119

### 6.1.3 Sonochemie

Es wurden die gleichen Einwaagen wie zur scherinduzierten Fällung durch Vorlage fester Salze mit 14,58 g  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , 14,33 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  und 0,79 g KF verwendet. Der Unterschied im Vergleich zu den vorherigen Synthesen lag in der Anwendung von Ultraschall statt Scherbehandlung mit einem Ultra-Turrax-Rührer.

Nahezu jede Synthesevariante resultierte in PCS-Teilchengrößen unterhalb 100 nm (Tab. 6.16). Die Erhöhung der Ultraschallbehandlungszeiten von 3 min auf 5 min hatte im allgemeinen keinen Einfluß auf die Teilchengröße. Ansatz 627 mit Salzkonzentrationen von 1,85 M  $\text{CaCl}_2$  und 1,111 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ / 0,375 M KF, einer Ultraschallbehandlungszeit von 3 min und der Ultraschalleistung von 300 W besaß die kleinste Teilchengröße mit 58 nm.

**Tab. 6.16** Übersicht der Synthesevariationen der Fällung durch Ultraschall und die Ergebnisse aus den PCS-Messungen

Ansatz	$\text{CaCl}_2$ [mol/l]	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ [mol/l]	KF [mol/l]	Lösungs- mittel- volumen [ml]	Ultraschall- zeit [min]	Leistung [Watt]	Teilchen- größe [nm]
<b>614</b>	1,189	0,714	0,241	40	3	200	80
<b>615</b>	1,189	0,714	0,241	40	3	300	82
<b>619</b>	1,189	0,714	0,241	40	3	390	62
<b>618</b>	1,189	0,714	0,241	40	5	200	82
<b>620</b>	1,448	0,870	0,293	30	3	200	70
<b>621</b>	1,448	0,870	0,293	30	3	300	74
<b>622</b>	1,448	0,870	0,293	30	3	390	64
<b>623</b>	1,448	0,870	0,293	30	5	300	68
<b>624</b>	1,85	1,111	0,375	20	3	200	98
<b>625</b>	1,85	1,111	0,375	20	3	300	58
<b>626</b>	1,85	1,111	0,375	20	3	390	59
<b>627</b>	1,85	1,111	0,375	20	5	300	63
<b>628</b>	2,562	1,538	0,519	10	3	200	74
<b>629</b>	2,562	1,538	0,519	10	3	300	101
<b>630</b>	2,562	1,538	0,519	10	3	390	87
<b>631</b>	2,562	1,538	0,519	10	5	300	93

Die gebildeten Partikel waren stäbchenförmig und einige individuelle Teilchen besaßen porenartige Strukturen (Abb. 6.12). In Kap 5.6, das sich mit der Charakterisierung der spez. Oberfläche befaßt, wurde bereits auf die porenartige Struktur der FAp-Teilchen aus der Fällung mit Ultraschall eingegangen.

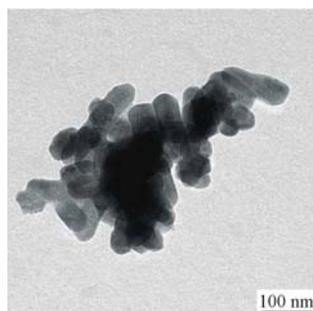
Aus den TEM-Aufnahmen wurde die kleinste Teilchengröße mit einer mittleren Teilchenlänge von 122 nm und einem mittleren Durchmesser von 48 nm ermittelt, erzielt mit Ansatz 619 mit Salzkonzentrationen von 1,189 M  $\text{CaCl}_2$  und 0,714 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ / 0,241 M KF, einer Ultraschallbehandlungszeit von 3 min und der Ultraschalleistung von 390 W (Tab. 6.17, Abb. 6.12).

Die Aufnahmen zeigten stäbchenförmige Partikel in ähnlichen Dimensionen, wie bei den Ansätzen aus der nahezu identischen scherinduzierte Fällung durch Vorlage fester Salze (Kap. 6.1.2). Sie lagen mit mittleren Teilchenlängen von 120 bis 140 nm überhalb 100 nm. Dagegen war der mittlere Teilchendurchmesser mit 50 nm deutlich unterhalb 100 nm. Die mittlere Teilchengröße aus PCS-Messungen lag merklich unter 100 nm (Tab. 6.17).

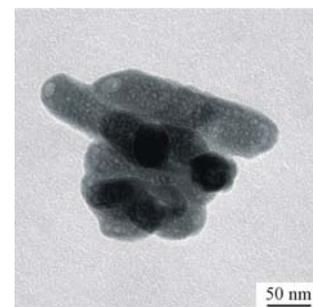
**Tab. 6.17** Vergleich der Ergebnisse aus den TEM-Aufnahmen und PCS-Messungen

Ansatz	Teilchenlänge [nm]	Teilchendurch- messer [nm]	PCS [nm]
<b>614</b>	138	48	80
<b>615</b>	137	50	82
<b>619</b>	122	48	62

a)



b)



**Abb. 6.12** TEM-Aufnahmen von FAp aus der Fällung mit Ultraschall (Ansatz 619) getrocknet bei 50°C mit Poren.

In einigen Experimenten wurde die Ultraschallbehandlungszeit (3 min) und jeweils die Ultraschalleistungen bei 200, 300 und 390 Watt konstant gehalten. Zu jeder Ultraschalleistung wurde das Lösungsmittelvolumen von 40 ml bis auf 10 ml reduziert.

Abb. 6.13 zeigt die Teilchengröße in Abhängigkeit des Lösungsmittelvolumens. Ein Lösungsmittelvolumen von 10 ml reichte aus, um Teilchengrößen unterhalb 100 nm herzustellen (Ansatz 628, 629 und 630). Um mittlere Teilchengrößen bei 60 nm zu erzielen, eignete sich ein Lösungsmittelvolumen von 20 ml und damit Salzkonzentrationen von 1,85 M  $\text{CaCl}_2$  und 1,111 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / 0,375 M KF bei 300 und 390 Watt. Mit 20 ml wurde zudem die kleinste Teilchengröße der Ansätze aus der Fällung mit Ultraschall mit 58 nm (Ansatz 625) erzielt (Tab. 6.16).

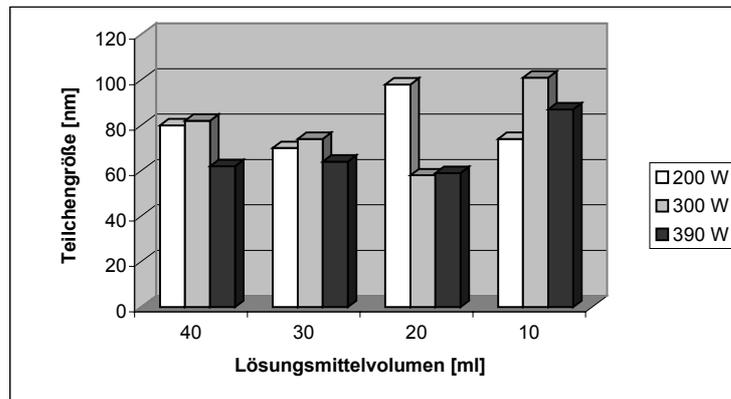


Abb. 6.13 Teilchengröße in Abhängigkeit des Lösungsmittelvolumens.

In Abb. 6.14 ist die Teilchengröße in Abhängigkeit der Ultraschalleistung angegeben. Bereits mit der niedrigsten Ultraschalleistung von 200 Watt konnten Teilchengrößen unter 100 nm hergestellt werden. Mit 390 Watt und bei nahezu allen Lösungsmittelvolumina (40, 30 und 20 ml) wurden Teilchengrößen bei 60 nm synthetisiert. Die kleinste Teilchengröße wurde zudem mit 300 Watt erzielt (Ansatz 625) (Tab. 6.16). Dies zeigte auch die Auswertung der TEM-Aufnahmen (Abb. 6.15).

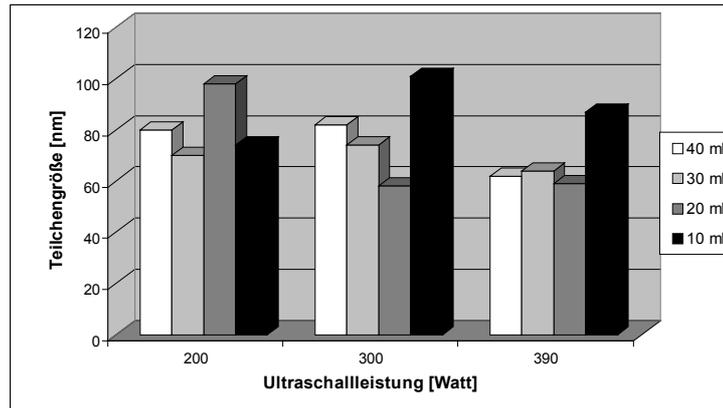


Abb. 6.14 Teilchengröße in Abhängigkeit der Ultraschalleistung.

Aus dem Profil der Abbildungen 6.13 und 6.14 läßt sich feststellen, daß nahezu bei jedem Lösungsmittelvolumen und jeder Ultraschalleistung Teilchen unterhalb 100 nm hergestellt werden konnten.

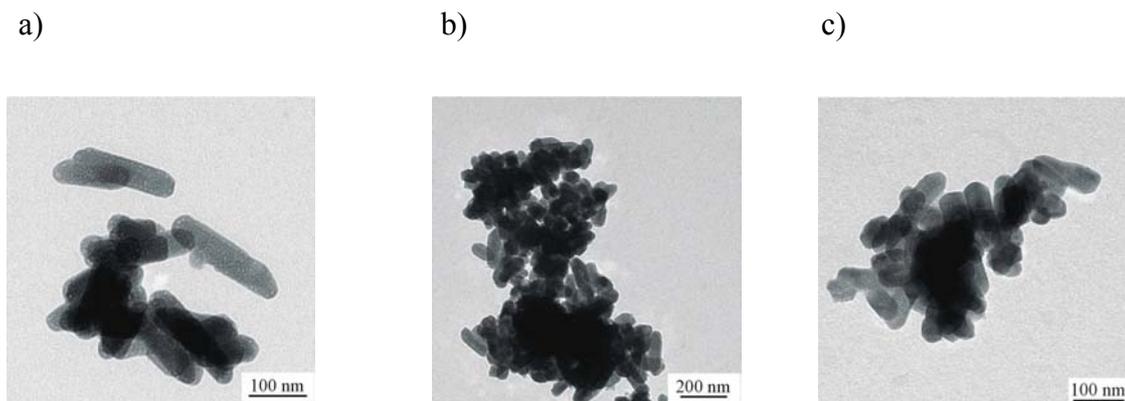


Abb. 6.15 TEM-Aufnahmen von FAp hergestellt mit einer Ultraschalleistung von a) 200 (Ansatz 614), b) 300 (Ansatz 615) und c) 390 Watt (Ansatz 619).

#### 6.1.4 Synthese durch Verreiben fester Salze ohne Lösungsmittel

Es wurden die gleichen Einwaagen wie zur scherinduzierten Fällung durch Vorlage fester Salze und mit Ultraschall verwendet. Bei den Synthesen durch Verreiben wurde entweder Scherbehandlung oder Ultraschall verwendet. Auf die Zugabe von dest. Wasser wurde gänzlich verzichtet.

Jeder Ansatz beinhaltete wiederum 16 ml Kristallwasser aus 14,58 g  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  und 14,33 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ . Die Salzkonzentrationen wurden nunmehr aus der Salzeinwaage und dem Kristallwasservolumen berechnet.

Dabei lag allein die Salzkonzentration der  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung im gesättigtem Bereich. Laut Lit. [LIDE, 1975] liegt die Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$  bei  $34^\circ\text{C}$  bei  $87,4 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ . Umgerechnet bedeutet dies eine Salzkonzentration von  $2,44 \text{ mol/l}$ . Die Syntheseansätze wurden durch Schereinsatz bzw. Ultraschall auf  $60^\circ\text{C}$  bis  $80^\circ\text{C}$  erwärmt, damit wurden auch die Salze besser löslich, und es lag keine gesättigte  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung mehr vor.

Nahezu mit jeder Synthesevariante konnten Teilchengrößen unter  $100 \text{ nm}$  hergestellt werden (Tab. 6.18). Ansatz 633 hergestellt mit  $390 \text{ Watt}$  Ultraschall besaß mit Salzkonzentrationen von  $4,163 \text{ M CaCl}_2$  und  $2,5 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 / 0,844 \text{ M KF}$  die kleinste Teilchengröße von  $69 \text{ nm}$ .

**Tab. 6.18** Übersicht der Ansätze aus der Synthese durch Verreiben mit Schereinfluß und mit Ultraschall und die Ergebnisse aus den PCS-Messungen

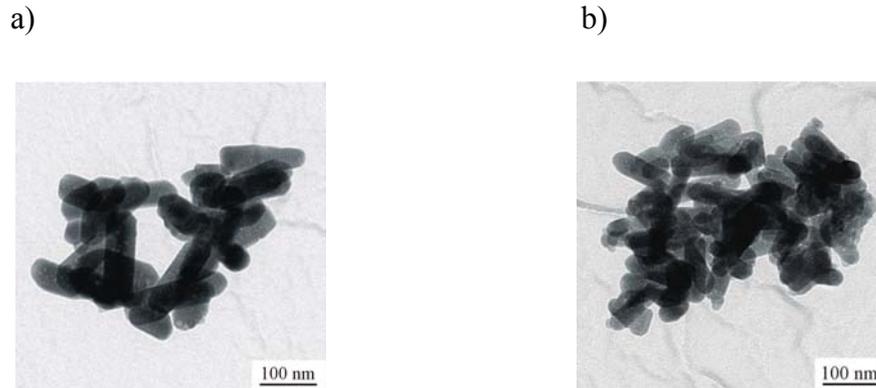
Ansatz	$\text{CaCl}_2$ [mol/l]	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ [mol/l]	KF [mol/l]	Lösungs- mittel- volumen [ml]	Misch- zeit [min]	Rühr- geschwindig- keit [U/min]	Leistung [Watt]	Teilchen- größe [nm]
613	4,163	2,5	0,844	0	10	13500	----	73
632	4,163	2,5	0,844	0	5	----	300	107
633	4,163	2,5	0,844	0	5	----	390	69

Die durch Scherbehandlung hergestellten Kristallite waren stäbchenförmig mit einer Länge im Mittel von  $91 \text{ nm}$  und einem mittleren Durchmesser von  $36 \text{ nm}$  (Tab. 6.19, Abb. 6.16 b). Von den Ansätzen durch Ultraschallbehandlung lagen keine TEM-Aufnahmen vor.

Zum Vergleich wurden Synthesen mit und ohne Lösungsmittelzugabe durchgeführt. Rührgeschwindigkeit ( $13500 \text{ U/min}$ ) und Rührzeit ( $10 \text{ min}$ ) wurden konstant gehalten (Tab. 6.19). Aus den TEM-Aufnahmen war deutlich zu erkennen, daß Ansatz 613 ohne Lösungsmittel kleinere Partikelgrößen als der Ansatz mit Lösungsmittel besaß (Abb. 6.16).

**Tab. 6.19** Vergleich der Ansätze: scherinduzierte Fällung durch Vorlage fester Salze und Verreiben mit Schereinfluß und die Ergebnisse aus den PCS-Messungen

Ansatz	$\text{CaCl}_2$ [mol/l]	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ [mol/l]	KF [mol/l]	Teilchen- länge [nm]	Teilchen- durch- messer [nm]	Lösungs- mittel- volumen [ml]	PCS [nm]
612	2,562	1,538	0,519	124	51	10	72
613	4,163	2,5	0,844	91	36	0	73



**Abb. 6.16** TEM-Aufnahmen von FAp **a)** Ansatz 612 mit Lösungsmittel und **b)** Ansatz 613 ohne Lösungsmittel mit kleineren Kristalliten.

Weitere Untersuchungen mit und ohne Lösungsmittelzugabe wurden mit Ultraschalleistungen von 300 und 390 Watt unternommen. Die Ultraschallbehandlungszeit (5 min) wurde nicht verändert (Tab. 6.20). Mit einer Ultraschallbehandlung von 390 Watt und allein durch die Präsenz von Kristallwasser wurde eine Teilchengröße von 69 nm erzielt (Ansatz 633).

**Tab. 6.20** Vergleich der Ansätze: Fällung und Verreiben mit Ultraschall und die Ergebnisse aus den PCS-Messungen

Ansatz	CaCl <sub>2</sub> [mol/l]	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> [mol/l]	KF [mol/l]	Lösungs- mittel- volumen [ml]	Leistung [Watt]	Teilchen- größe [nm]
<b>631</b>	2,562	1,538	0,519	<b>10</b>	300	93
<b>632</b>	4,163	2,5	0,844	<b>0</b>	300	107
<b>633</b>	4,163	2,5	0,844	<b>0</b>	390	69

Allein durch Verreiben von festen Salzen (CaCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> x 12 H<sub>2</sub>O und KF), d.h. durch die Präsenz von Kristallwasser, konnten Fluorapatite mit Teilchengrößen deutlich unterhalb von 100 nm synthetisiert werden.

### 6.1.5 Templatsynthese mit ternären Mikroemulsionssystemen

#### a) Fällung aus Mikroemulsion

Zur Synthese der Teilchen wurden drei verschiedene Mikroemulsionszusammensetzungen mit einem fixierten Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis von 3:7 verwendet. Dabei waren die Mikroemulsionen abhängig von der Temperatur entweder flüssig oder gelartig (Tab. 6.21).

Wie man aus der Spalte Teilchengröße entnehmen kann, wurden nahezu aus jeder Mikroemulsion Partikel unterhalb 100 nm gefällt. Aus Ansatz 306 mit einem Gehalt von 50 Gew% wässrigeren 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase wurden die kleinsten Teilchen mit einer mittleren Größe von 60 nm hergestellt. Die Alterung (1d bzw. 5d) ließ keinen Zusammenhang zur Teilchengröße erkennen.

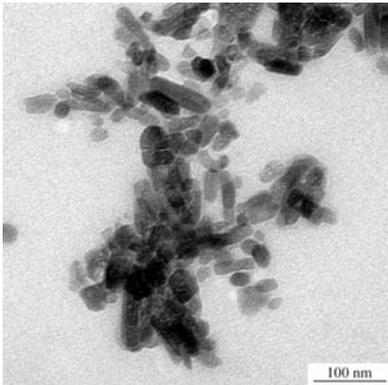
**Tab. 6.21** Übersicht der Ansätze aus den verschiedenen Zusammensetzungen des Mikroemulsionssystems und die Ergebnisse aus den PCS-Messungen

Ansatz	Mikroemulsionssystem [Gew%]	Temperatur [°C]	Alterung [d]	Zustand d	Teilchengröße [nm]
307	21 % Empilan 49 % Oktan 30 % 1,0 M CaCl <sub>2</sub>	30	1	Flüssig	68
305		30	5	Flüssig	87
301		25	5	Gel	61
308	19,09 % Empilan 44,55 % Oktan 36,36 % 1,0 M CaCl <sub>2</sub>	30	1	Flüssig	83
304		30	5	Flüssig	83
302		25	5	Gel	73
309	15 % Empilan 35 % Oktan 50 % 1,0 M CaCl <sub>2</sub>	30	1	Flüssig	102
306		30	5	Flüssig	60
303		25	5	Gel	71

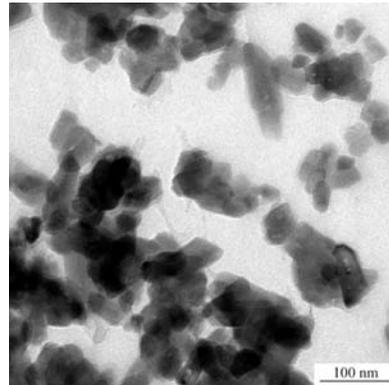
Die Kristallite waren im allgemeinen stäbchenförmig (Abb. 6.17 a), dagegen zeigten die bei 600 °C für 4h getemperten Teilchen hauptsächlich eine formlose Struktur (Abb. 6.17 b). Durch Tempern wurde die Teilchenmorphologie der Fluorapatite sichtbar verändert, wobei die Dimensionen der Teilchen ungerichtet verkleinert als auch vergrößert wurden.

Für den Ansatz 309 wurde aus TEM-Aufnahmen die kleinsten kolloidalen Fluorapatitpartikeln mit einer mittlere Teilchenlänge von 52 nm und einem mittleren Durchmesser von 23 nm ermittelt (Abb. 6.17 a). Ansatz 309 wurde dabei ebenfalls wie Ansatz 306 aus einer Mikroemulsion mit 50 Gew% wässriger 1,0 M  $\text{CaCl}_2$ -Phase erhalten.

a)



b)

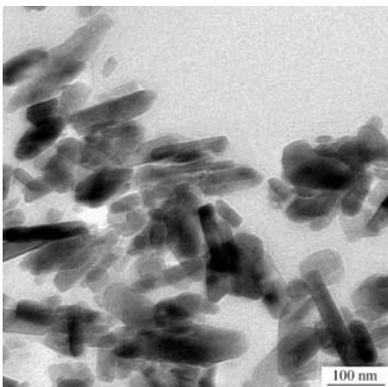


**Abb. 6.17** TEM-Aufnahmen eines FAp-Ansatzes aus Mikroemulsion **a)** bei 50°C getrocknet mit stäbchenförmigen Teilchen (Ansatz 309) und **b)** bei 600°C getempert mit formlosen Teilchen (Ansatz 309a).

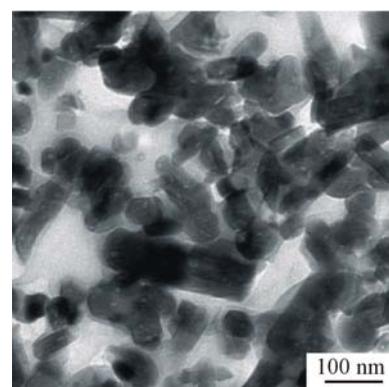
Bei Ansatz 308 mit einem Gehalt von 36,36 Gew% wässriger 1,0 M  $\text{CaCl}_2$ -Phase wurde die Bildung von gut definierten nadelförmigen Kristalliten beobachtet (Abb. 6.18 a).

Teilweise wurde bei einigen individuellen Teilchen porenartige Strukturen beobachtet. In Kap. 5.6 (spez. Oberfläche) wurde bereits davon berichtet. Insbesondere die Kristallite der getemperten Ansätze zeigten Poren (Abb. 6.18 b), was vermutlich mit dem Entfernen von oberflächlich adsorbierten Carbonat zu erklären war.

a)



b)

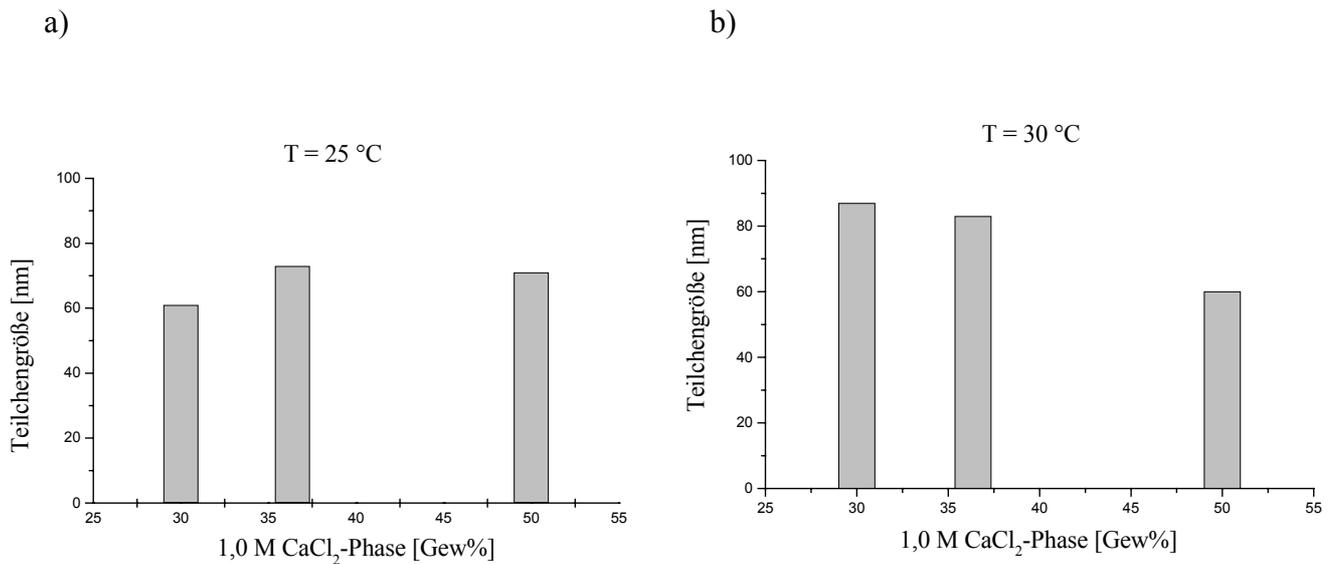


**Abb. 6.18** TEM-Aufnahme eines FAp-Ansatzes aus Mikroemulsion **a)** getrocknet bei 50°C mit nadelförmigen Teilchen (Ansatz 308) und **b)** getempert bei 600 °C mit porenartigen Strukturen (Ansatz 308a).

In Abb. 6.19 sind die PCS-Teilchengrößen in Abhängigkeit vom Gehalt der wässrigen 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase bei 25 °C und 30 °C dargestellt.

Die Variation der Temperatur von 25 auf 30 °C bewirkte eine Zustandsänderung der Mikroemulsion von gelartig nach flüssig. Bei 25 °C fielen die Teilchengrößen im allgemeinen etwas kleiner aus als bei 30 °C (Abb. 6.19).

Bei 25 °C wurden die kleinsten Teilchengrößen mit einer 36,36 Gew% und bei 30 °C mit 50 Gew% wässriger 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase erhalten.



**Abb. 6.19** Abhängigkeit der Teilchengröße der vom Gehalt der wässrigen 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase **a)** bei 25 °C und **b)** bei 30 °C.

Die Ergebnisse aus den TEM- und PCS-Untersuchungen bestätigten, daß zunächst die Teilchengröße parallel mit steigendem Gehalt der wässrigen 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase im Mikroemulsionssystem bei 30 °C zunahm und beim höchsten Gehalt (50 Gew% 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase) wieder abfiel (Ansatz 309). Auch die getemperten Ansätze zeigten diese Tendenz (Tab. 6.22).

Mit der Mikroemulsion bei 30 °C und der Zusammensetzung von 15 Gew% Empilan, 35 Gew% *n*-Oktan und 50 Gew% 1,0 M CaCl<sub>2</sub> (Ansatz 306 und 309) wurden die kleinsten Teilchengrößen aller durchgeführten Synthesestrategien zur Fällung von FAp-Nanoteilchen erzielt (Abb. 6.17 a).

Auf Grund des hohen Gehaltes der wässrigen 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase (50 Gew%) wurde hierbei zugleich die größte FAp-Menge erzielt.

**Tab. 6.22** Vergleich der mittleren Teilchenlängen und –durchmesser aus TEM-Aufnahmen und die Ergebnisse aus den PCS-Messungen

Ansatz	Teilchenlänge [nm]	Teilchendurch- messer [nm]	PCS [nm]
<b>getrocknete Ansätze bei 50°C für 24h</b>			
<b>307</b>	84	28	68
<b>308</b>	127	29	83
<b>309</b>	52	23	102
<b>getemperte Ansätze bei 600°C für 4h</b>			
<b>307a</b>	67	37	59
<b>308a</b>	125	56	78
<b>309a</b>	82	42	82

*b) Fällung aus zwei Mikroemulsionen*

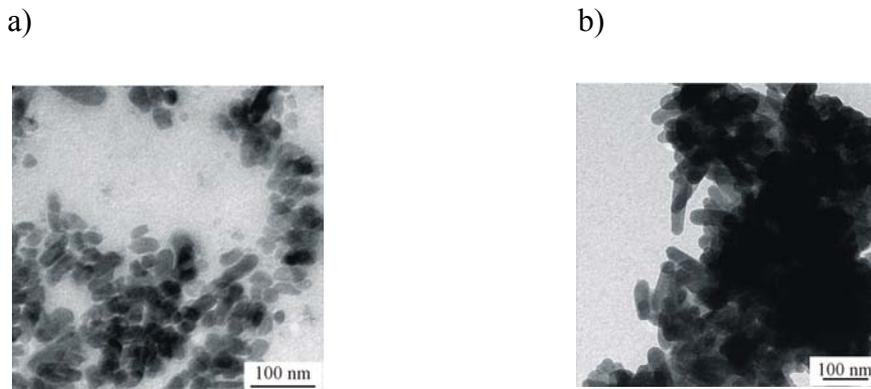
Bei der Fällung aus einer Mikroemulsion wurde mit 50 Gew% wässriger 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase bei 30°C die kleinste Teilchengröße erzielt. Daher wurden auch bei der Fällung aus zwei Mikroemulsionen die gleichen Zusammensetzungen mit einem fixierten Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis von 3:7 bei 30 °C und 50 Gew% wässriger 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase bzw. 0,6 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/0,2 M KF-Phase ausgewählt.

Die PCS-Messungen ergaben für Ansatz 312 eine mittlere Teilchengröße von 74 nm (Tab. 6.23). Die hergestellten Kristallite waren stäbchenförmig und hatten durchschnittlich eine Länge von 124 nm bei einem mittleren Durchmesser von 32 nm (Abb. 6.20 b).

Aus der Tab. 6.23 wird ersichtlich, daß die Fluorapatite aus Syntheseführung in einer Mikroemulsion (Ansatz 309) mit einer mittleren Teilchenlänge von 52 nm und einem mittleren Durchmesser von 23 nm eine deutlich kleinere Teilchengröße hatten, als vergleichbare Präparate, die aus zwei Mikroemulsionen gefällt wurden (Abb. 6.20 a). Die Teilchengröße ließ sich demnach durch Anwendung zweier Mikroemulsionen nicht verkleinern.

**Tab. 6.23** Vergleich der mittleren Teilchenlängen und –durchmesser aus den TEM-Aufnahmen und die Ergebnisse aus den PCS-Messungen

Ansatz	Teilchenlänge [nm]	Teilchendurch- messer [nm]	PCS [nm]
<b>Fällung aus einer Mikroemulsion</b>			
309	52	23	102
<b>Fällung aus zwei Mikroemulsionen</b>			
312	124	32	74



**Abb. 6.20** TEM-Aufnahmen von FAp hergestellt mit Fällung aus **a)** Mikroemulsion (Ansatz 309) und **b)** zwei Mikroemulsionen (Ansatz 312).

*c) Fällung aus O/W-Emulsion*

Bei diesen Präparationen wurde eine flüssige Emulsionszusammensetzung mit einem fixierten Empilan / *n*-Oktan-Verhältnis von 3:7 bei 25 °C und 30 °C mit 90 Gew% 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase ausgewählt, um fluorapatitartige Nanoteilchen herzustellen.

Mit der Emulsionszusammensetzung ließen sich Teilchengrößen unter 100 nm erzielen. In Tab. 6.24 sind die Teilchengrößen in Abhängigkeit der Ölphase (*n*-Oktan oder *n*-Heptan) und Temperatur (25 und 30 °C) angegeben.

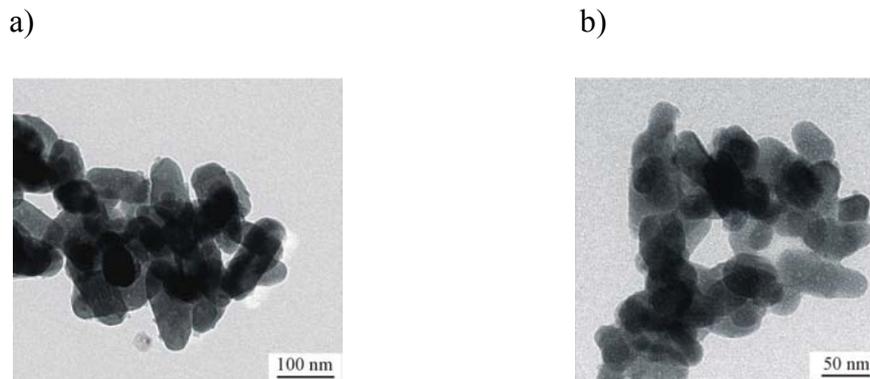
Durch Temperaturänderung von 25 auf 30 °C wurde der flüssige Zustand des Emulsionssystems nicht verändert. Die TEM-Aufnahmen jedoch zeigten, daß der bei 30°C hergestellte Ansatz 310 eine deutlich kleinere Teilchengröße hatte, als der bei 25°C synthetisierte Ansatz 313 (Tab. 6.24, Abb. 6.21 b).

Ansatz 313 und 315 wurden aus Emulsionen mit unterschiedlichen Ölphasen gefällt und besaßen nahezu die gleichen Teilchengrößen. Die Wahl der Ölphase hatte keinen entscheidenden Einfluß auf die Partikelgröße.

**Tab. 6.24** Übersicht der Ansätze aus den verschiedenen Zusammensetzungen des Emulsionssystems und die Ergebnisse aus den TEM-Aufnahmen und PCS-Messungen

Ansatz	Emulsionssystem [Gew%]	Temp- eratur [°C]	Zustand	Teilchen- länge [nm]	Teilchen- durchmesser [nm]	PCS [nm]
310	3 % Empilan 7 % <i>n</i> -Oktan 90 % 1M CaCl <sub>2</sub>	30	flüssig	82	32	81
313	3 % Empilan 7 % <i>n</i> -Oktan 90 % 1M CaCl <sub>2</sub>	25	flüssig	158	60	67
315	3 % Empilan 7 % <i>n</i> -Heptan 90 % 1M CaCl <sub>2</sub>	25	flüssig	----	----	68

Die gebildeten Partikel waren stäbchenförmig (Abb. 6.21). Ansatz 310 hergestellt bei 30°C und *n*-Oktan als Ölphase besaß die kleinste Teilchengröße mit einer mittleren Teilchenlänge 82 nm und einem mittleren Durchmesser von 32 nm.



**Abb. 6.21** TEM-Aufnahmen von FAp hergestellt aus O/W-Emulsion **a)** bei 25 °C (Ansatz 313) und **b)** bei 30°C (Ansatz 310).

Zur Fällung aus O/W-Emulsion wurden die gleichen Reagenzien verwendet, wie zur Herstellung der Ansätze aus Mikroemulsion. Der Unterschied lag darin, daß die O/W-Emulsion einen höheren Anteil an wässriger 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase besaß und sich dadurch nicht mehr im Gebiet der transparenten Mikroemulsion befand. Dennoch wurden

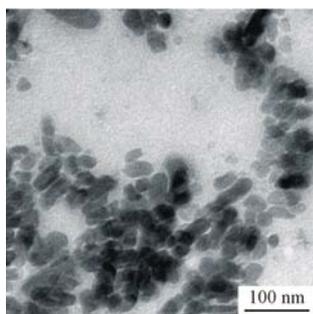
Teilchengrößen deutlich unter 100 nm erzielt, was durch die in Kap. 3.7.4 erwähnte Tensid- und Kohlenwasserstoffstabilisierung zu erklären war.

Im allgemeinen wurden aus Mikroemulsion kleinere Teilchengrößen erzielt (Tab. 6.25, Abb. 6.22 a).

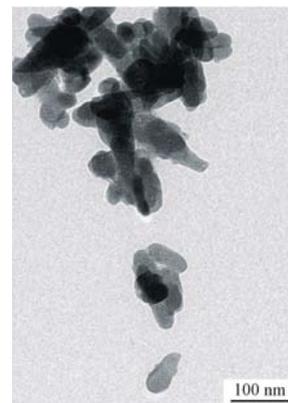
**Tab 6.25** Vergleich der Ansätze aus der Fällung aus Mikroemulsion und O/W-Emulsion und die Ergebnisse aus den TEM-Aufnahmen und PCS-Messungen

Ansatz	System [Gew%]	Temp- eratur [°C]	Zustand	Teilchen- länge [nm]	Teilchen- durchmesser [nm]	PCS [nm]
309	<b>Mikroemulsion:</b> 15 % Empilan 35 % <i>n</i> -Oktan 50 % 1M CaCl <sub>2</sub>	30	Flüssig, transparent	52	23	102
310	<b>O/W-Emulsion:</b> 3 % Empilan 7 % <i>n</i> -Oktan 90 % 1M CaCl <sub>2</sub>	30	Flüssig, trübe	82	32	81

a)



b)



**Abb. 6.22** TEM-Aufnahmen von FAp aus **a)** Mikroemulsion (Ansatz 309) und **b)** O/W-Emulsion bei 30°C (Ansatz 310).

### 6.1.6 Miniemulsionen

Zur Templatsynthese aus Miniemulsion wurden drei verschiedene Zusammensetzungen verwendet.

Die Fällung von FAp aus Miniemulsion ergab Teilchen mit einer Größe kleiner als 100 nm, obwohl im Vergleich zur Templatsynthese aus Mikroemulsion relativ wenig Tensid

eingesetzt werden mußte. Die Variation der Menge an Salzlösung und der Tensidmenge ließ aus den Ergebnissen kaum ein Zusammenhang zur Teilchengrößenveränderung herstellen (Tab. 6.26).

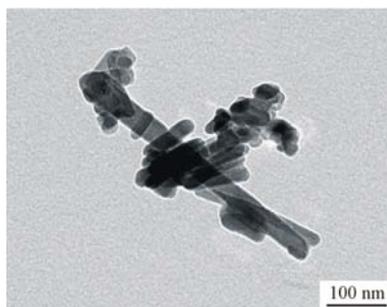
Die hergestellten Kristallite des Ansatzes 800 mit 1 g Salzlösung und 100 mg Tensid waren zum Teil nadelförmig. Abb. 6.23 a zeigt die sehr stark variierenden Teilchenlängen der Kristallite.

Ansatz 804 mit 5g Salzlösung und 200 mg besaß stäbchenförmig Kristallite und die kleinste Teilchengröße. Aus den TEM-Aufnahmen wurde eine mittlere Teilchenlänge von 115 nm und ein mittlerer Durchmesser von 31 nm ermittelt (Abb. 6.23 b).

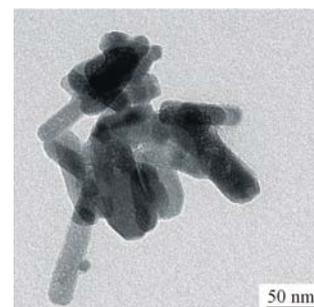
**Tab. 6.26** Übersicht der Ansätze aus den verschiedenen Miniemulsionszusammensetzungen und die Ergebnisse aus den TEM-Aufnahmen und den PCS-Messungen

Ansatz	Salzlösung [g]	Tensid [mg]	Teilchenlänge [nm]	Teilchendurch- messer [nm]	PCS [nm]
<b>800</b>	1	100	159	24	83
<b>803</b>	1	200	----	----	144
<b>804</b>	5	200	115	31	124

a)



b)



**Abb. 6.23** TEM-Aufnahmen von FAp aus Miniemulsion **a**) mit 1g Salzlösung und 100 g Tensid (Ansatz 800) und **b**) mit 5g Salzlösung und 200 mg Tensid (Ansatz 804).

### 6.1.7 PIT-Emulsionen

Zur Fällung aus O/W-PIT-Emulsion wurden drei verschiedene Zusammensetzungen verwendet. Variiert wurde dabei die Ölphase. Mit relativ wenig Tensideinsatz im Vergleich zur Fällung aus Mikroemulsion wurden Partikel mit PCS-Teilchengrößen unterhalb 100 nm gefällt (Tab. 6.27).

Ansatz 901 mit einer Salzkonzentration von 0,1 M und Diethylcyclohexan als Ölphase besaß die kleinste Teilchengröße mit 84 nm.

Die O/W-PIT-Emulsion mit dem natürlichem Fett (Caprictriglycerid = Kokosfett) stellte das beste Fällungssystem dar. Ansatz 903 mit der zehnfachen Salzkonzentration (1,0 M  $\text{CaCl}_2$ ) und Caprictriglycerid als Ölphase erzielte eine Teilchengröße von 88 nm und die größte Menge an FAp.

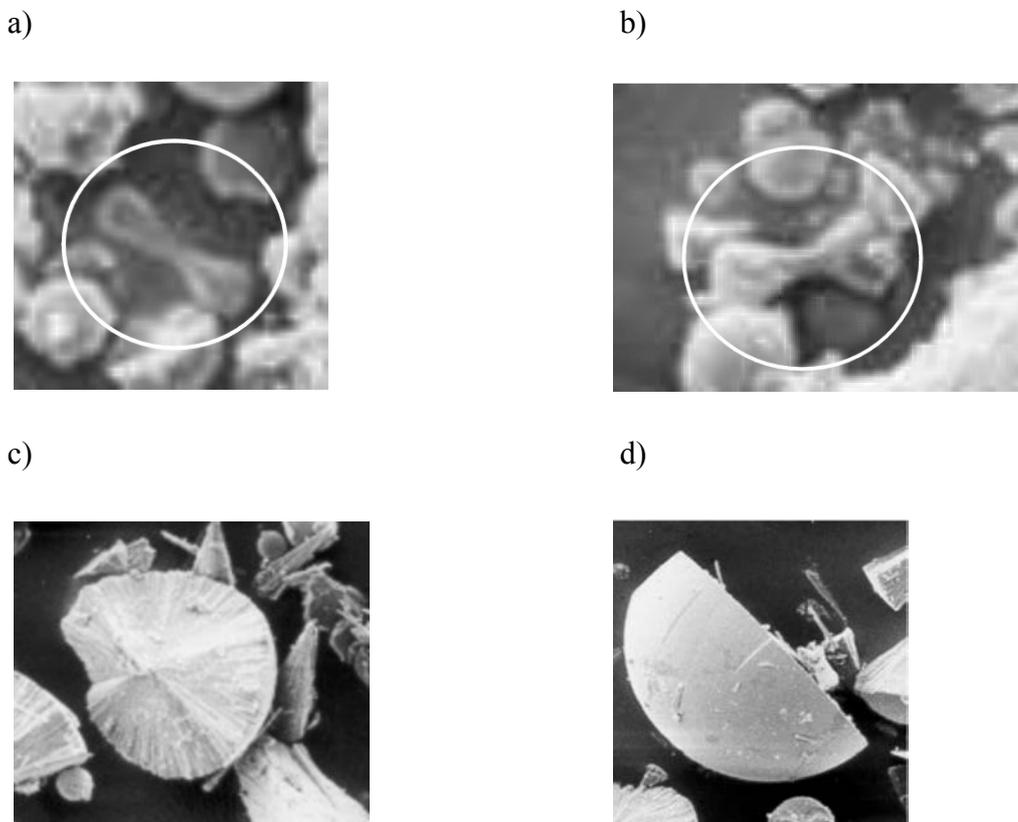
**Tab 6.27** Übersicht der Ansätze aus verschiedenen PIT-Emulsionszusammensetzungen und der verwendeten Salzkonzentrationen und der Ergebnisse aus PCS-Messungen

Mischung		Ansatz		
		901	902	903
		<b>(Gew%)</b>		
<b>A</b>	<b>Tensid</b>			
	Isoceteth-20	4,6	4,6	4,6
	Glycerinisostearat (Tensid)	2,4	2,4	2,4
	<b>Ölphase</b>			
	Caprictriglycerid (Kokosfett)			5,0
	Diethylcyclohexan (KW)	5,0		
	Cococaprylat (Öl)		5,0	
<b>B</b>	<b>Wasserphase</b>			
	Glycerin	3,0	3,0	3,0
	$\text{CaCl}_2$ -Lösung	85,0	85,0	85,0
		0,1 M	1 M	1 M
<b>C</b>	<b>Titrationlösung</b>			
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lsg./KF-Lsg	85	85	85
	<b>[Konz.]</b>	0,06 M/	0,6 M /	0,6 M/
		0,02 M	0,2 M	0,2 M
<b>Teilchengröße</b>		<b>[nm]</b>		
		84	99	88

### 6.1.8 Biomimetische Kristallisation

Drei Biomimetische Kristallisationsstrategien wurden durchgeführt. Die Synthesestrategien der Fällung aus Gelatine durch langsame Einfach- und Doppeldiffusion führte zu definierten kugelförmigen und hantelförmigen Teilchen mit Durchmessern von 1,5  $\mu\text{m}$  bis zu 200  $\mu\text{m}$ .

Aus den REM Aufnahmen ließ sich sehr gut das Kristallisationswachstum der Teilchen beobachten. Wie schon von KNIEP ET AL. beschrieben, startete das biomimetische Wachstum von FAp in der Gelatinematrix mit länglichen hexagonalen Prismen, gefolgt von hantelförmigen Aggregaten und endete dann in kugelförmigen Strukturen (Abb. 6.24 a bis d) [KNIEP, BUSCH, 1996].



**Abb. 6.24 a-d** REM Aufnahmen von FAp aus Fällung aus Gelatine durch Diffusion. Die Aufnahmen **a), b)** zeigen hantelförmige (Ansatz 9a) und **c), d)** kugelförmigen Teilchen (Ansatz 2a).

Es gelang zudem, aus Gelatine stäbchenförmige Nanopartikel herzustellen. Abb. 6.25 zeigt eine TEM Aufnahme von stäbchenförmigen Teilchen mit einer mittleren Länge von 148 nm und Durchmesser von 32 nm. Die mittlere PCS-Teilchengröße lag bei 128 nm. Wie schon in Kap. 3.10.3 erwähnt, galt hier das Prinzip der Fällung von FAp in viskosen Lösungen. Zunehmende Viskosität hindert die Keimbildung und kann die Wachstumsgeschwindigkeit stark verringern. Der entscheidende Vorteil im Vergleich zur Fällung aus Diffusion ist hier die Synthese von Nanopartikeln.

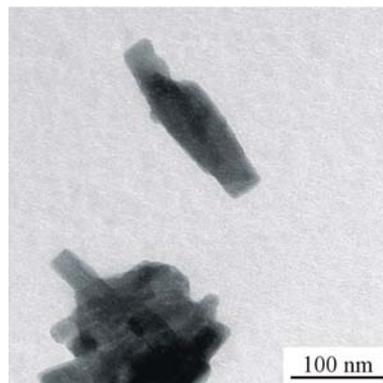


Abb. 6.25 TEM-Aufnahme von FAp durch Fällung aus Gelatine (Ansatz 19).

## 6.2 Charakterisierung der Nanokompositpartikel

### a) Nanokomposite aus wässrigen Systemen

Durch Einkapselung der FAp-Nanoansätze aus Mikroemulsion mit dem Monomer Phosphorsäure-HEMA-Ester wurden Kompositteilchen im Größenbereich von 100 nm hergestellt. Dabei wurden die Ansätze 309 und der getemperte Ansatz 309a eingesetzt (Kap. 3.7.2, Tab. 6.28).

Tab. 6.28 Übersicht der Ansätze und die Ergebnisse aus den TEM-Aufnahmen und den PCS-Messungen

Ansatz	(Eingekapselter FAp-Ansatz)	Einwaage FAp [g]	Phosphor säure- HEMA- Ester [g]	CHN- Analyse C [Gew%]	Teilchen- länge [nm]	Teilchen- durch- messer [nm]	PCS [nm]
503	(309a) <sup>1</sup>	1,1	0,1	1,57	86	31	78
504	(309a)	0,7	0,1	1,51	80	45	101
505	(309)	1,1	1	4,26	58	42	99

<sup>1</sup> Zur Einkapselung verwendete FAp-Ansatz hergestellt aus Mikroemulsion in Klammern.

Mit den Abb. 6.26 bis 6.28 wird verdeutlicht, daß eine Einkapselung der FAp-Teilchen teilweise stattgefunden hatte, wobei auch stäbchenförmige Nanokompositkristallite erhalten wurden.

Ansatz 505(309) besaß die kleinste Teilchengröße mit einer mittleren Teilchenlänge von 58 nm und Durchmesser von 42 nm. Jedoch erfolgte keine Einkapselung, sondern das Produkt lag mehr als ein Gemisch aus FAp und Polymer vor (Abb. 6.28). Die CHN-Analyse (Kap. 5.7) bestätigte, daß Ansatz 505(309) die größte Polymermenge enthielt, was durch den hohen Monomereinsatz von 1 g bei der Einkapselung zu erklären war.

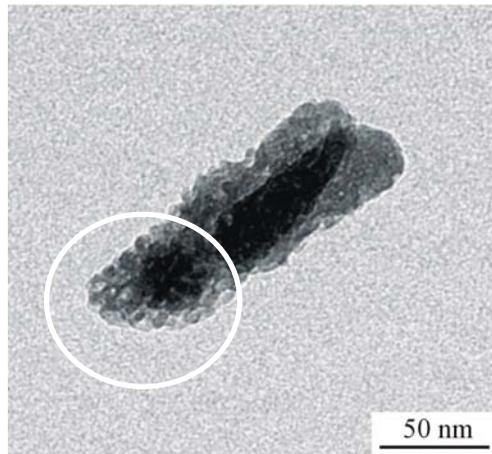
In Abb. 6.26 und 6.27 werden die mit 0,1 g Phosphorsäure-HEMA-Ester eingekapselte Teilchen (Ansatzes 503(309a) und 504(309a)) gezeigt. Die Aufnahmen bestätigten die schon in Kap. 4 gemachte Annahme, daß sich teilweise eine dünne Polymerschicht auf den FAp-Teilchen ausbildet.

Die Synthese mit 0,1 g Monomer stellte sich daher als beste Methode zur Einkapselung individueller Teilchen dar. Durch die Einkapselung wurden die Teilchengrößen der eingesetzten FAp-Mikroemulsionsansätze kaum verändert (Tab. 6.29). Dies wird auch aus den TEM-Bildern ersichtlich.

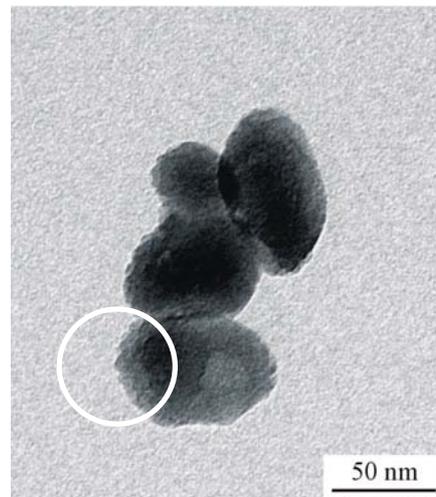
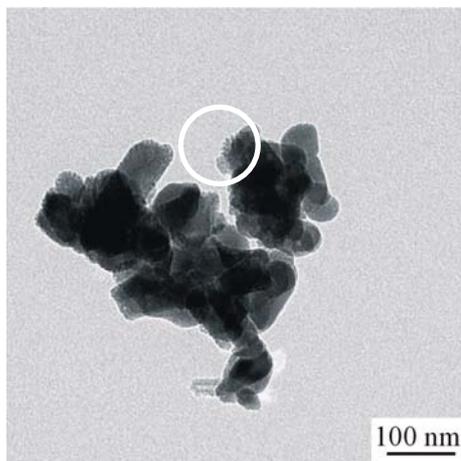
**Tab. 6.29** Vergleich der mittleren Teilchenlängen und –durchmesser der FAp und der Nanokomposite aus den TEM-Aufnahmen

<b>Ansatz</b>	<b>Teilchenlänge [nm]</b>	<b>Teilchendurch- messer [nm]</b>
<b>FAp-Ansätze aus Mikroemulsion</b>		
<b>309</b>	52	23
<b>309a</b>	82	42
<b>Nanokompositansätze</b>		
<b>503(309a)<sup>1</sup></b>	86	31
<b>504(309a)</b>	80	45
<b>505(309)</b>	58	42

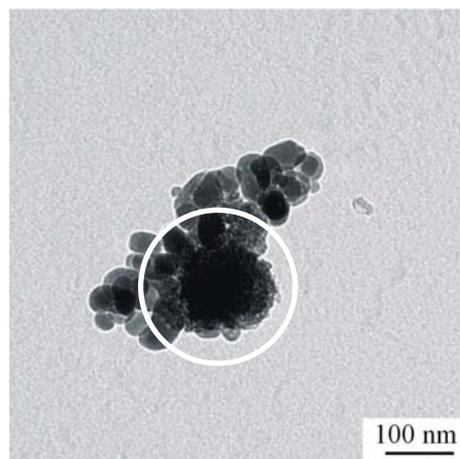
<sup>1</sup> Zur Einkapselung verwendete FAp-Ansatz hergestellt aus Mikroemulsion in Klammern.



**Abb. 6.26** TEM-Aufnahme des Nanokompositansatzes 503(309a) mit Einsatz von 0,1 g Phosphorsäure-HEMA-Ester. Die dünne Polymerschicht wird durch einen Kreis markiert.



**Abb. 6.27** TEM-Aufnahmen des Nanokompositansatzes 504(309a) mit Einsatz von 0,1 g Phosphorsäure-HEMA-Ester. Die dünne Polymerschicht wird durch einen Kreis markiert.



**Abb. 6.28** TEM-Aufnahme des Nanokompositansatzes 505(309) mit Einsatz von 1 g Phosphorsäure-HEMA-Ester. Das Polymer liegt neben den FAp-Teilchen vor. Dies wird durch einen Kreis markiert.

*b) Nanokomposite aus Mikroemulsion*

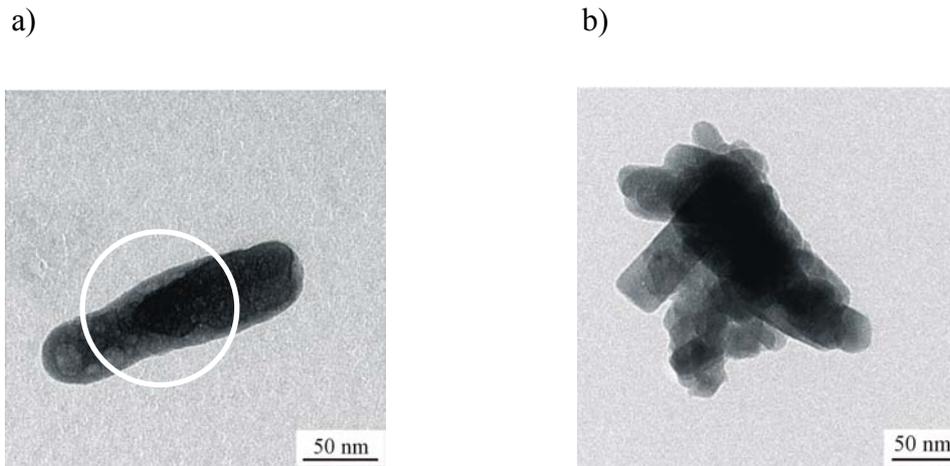
Als Einkapselungssystem wurde eine Mikroemulsion der Zusammensetzung Empilan / *n*-Oktan 3:7 mit 50 Gew% 1,0 M CaCl<sub>2</sub>-Phase bei 30 °C gewählt (Tab. 6.30). Die hierbei eingesetzte Mikroemulsion war identisch mit der Mikroemulsion zur Herstellung des FAp-Ansatz 309 (Kap. 3.7.2).

In einer solchen Mikroemulsion, die zusätzlich 0,1 g Phosphorsäure-HEMA-Ester enthielt, bildeten sich stäbchenförmige Kristallite. Die Einkapselung der FAp-Teilchen mit einem Monomer (Phosphorsäure-HEMA-Ester) hatte nur teilweise stattgefunden (Ansatz 402, Abb. 6.29 a).

Wird die Fällung in Gegenwart von Polymethylmethacrylat vorgenommen, so bilden sich keine polymerverkapselten Fluorapatite. Im Ansatz 405 waren zwar sehr kleine Teilchen, jedoch war eine Einkapselung individueller Teilchen nicht zu erkennen (Abb. 6.29 b). Hier ist anzunehmen, daß ein Gemisch aus FAp und Polymer vorlag. Die CHN-Analyse (Kap. 5.7) ergab, daß dieser Ansatz die größte Menge an Kohlenstoff (3,15 Gew%) enthielt, was durch Einsatz eines Polymers PMMA zu erwarten war.

**Tab. 6.30** Übersicht der Synthesevariationen und die Ergebnisse aus den TEM-Aufnahmen, PCS-Messungen und CHN-Analyse

Ansatz	Mikroemulsions- system [Gew%]	Einkapselungs- reagenz 0,1g	CHN- Analyse C [Gew%]	Teilchen- länge [nm]	Teilchen- durchmesser [nm]	PCS [nm]
402	15 % Empilan 35 % <i>n</i> -Oktan 50 % 1M CaCl <sub>2</sub>	Monomer Phosphorsäure- HEMA-Ester	0,61	187	26	149
405	15 % Empilan 35 % <i>n</i> -Oktan 50 % 1M CaCl <sub>2</sub>	Polymer PMMA	3,15	93	33	70



**Abb. 6.29** TEM-Aufnahmen der Nanokompositansätze mit **a)** Monomer (Ansatz 402) und **b)** Polymer als Einkapselungsreagenz (Ansatz 405). Die etwas hellere dünne Polymerschicht wird durch einen Kreis markiert.

*c) Nanokomposite aus Miniemulsion*

Mit dieser Technik wurden Ansatz 604 (aus scherinduzierter Fällung durch Vorlage fester Salze, Kap. 3.4.1) und Ansatz 313 (aus O/W-Emulsion, Kap. 3.7.4) eingekapselt.

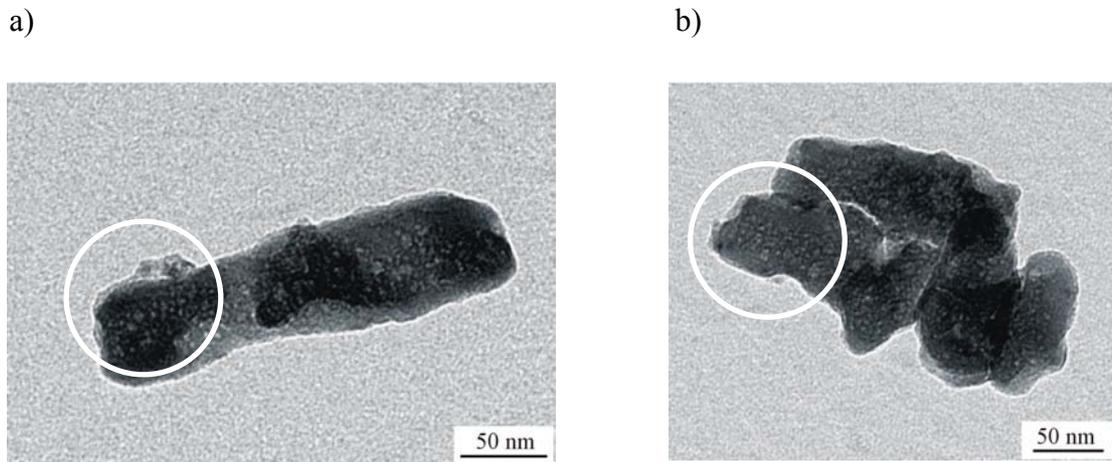
Die PCS-Teilchengrößen der eingekapselten Teilchen lagen bei 100 nm und die der eingesetzten FAp-Ansätze bei 70 bis 80 nm. Die kleinste Teilchengröße besaß der Kompositansatz E-1(604) mit einer mittleren Teilchenlänge von 106 nm und Durchmesser von 54 nm (Tab 6.31).

**Tab. 6.31** Vergleich der FAp- und Nanokompositansätze mit den Ergebnissen aus den TEM-Aufnahmen und PCS-Messungen

Ansatz	Teilchenlänge [nm]	Teilchendurch- messer [nm]	PCS [nm]
<b>FAp-Ansätze</b>			
<b>604</b>	110	49	77
<b>313</b>	158	60	67
<b>Nanokompositansätze</b>			
<b>E-1(604)<sup>1</sup></b>	106	54	105
<b>E-2(313)</b>	146	67	98

<sup>1</sup> Zur Einkapselung verwendete FAp-Ansätze in Klammern.

Die Kristallite waren stäbchenförmig und teilweise formlos. Die Einkapselung der FAp-Teilchen hatte stattgefunden (Abb. 6.30). Die TEM-Bilder zeigten, daß sich eine dünne Polymerschicht auf den FAp-Teilchen ausbildete. Durch die Einkapselung wurden die Teilchengrößen der FAp-Ansätze kaum verändert (Tab. 6.31).



**Abb. 6.30** TEM-Aufnahmen der Nanokompositansätze mit FAp-Teilchen aus **a)** scherinduzierter Fällung durch Vorlage fester Salze (Ansatz E-1(604)) und **b)** O/W-Emulsion (E-2(313)). Die etwas hellere dünne Polymerschicht wird durch einen Kreis markiert.

### 6.3 Zusammenfassung

Die Partikelgröße und -morphologie der kolloidalen Fluorapatit- und Kompositansätze wurden mit der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) und Elektronenmikroskopie (ELMI) charakterisiert. Sie erlaubten, die Syntheseveränderungen miteinander zu vergleichen.

Durch Anwendung der Synthesestrategien wurden Teilchen im Nanometerbereich hergestellt. Die PCS-Teilchengrößen lagen im allgemeinen unterhalb 100 nm. Der Vergleich der Ergebnisse aus den TEM-Aufnahmen bestätigt, daß zumindest in einer Dimension (Teilchendurchmesser) Partikel deutlich unterhalb 100 nm hergestellt werden konnten. Es wurden Nanopartikel mit spezifischer Stäbchenmorphologie erhalten. Zur Synthese von FAp-Nanopartikeln wurden außerdem organische Lösungsmittel eingesetzt. Die Art der Trocknung, Alterung und Temperbedingungen hatten in der Regel keinen Einfluß auf die Teilchenstruktur. Es wurden Großansätze in Reaktionsgefäßen bis zu 10 l Maßstab hergestellt mit Teilchengrößen wie die Laboransätze.

Die Fällung mit Schereinfluß ergab stäbchenförmige Kristallite mit einer mittleren Länge von 100 bis 110 nm und einem mittleren Durchmesser von 40 bis 60 nm. Zur Synthese von

Nanoteilchen war die Geometrie des Reaktionsbehälter nicht entscheidend, solange die Fällung direkt am Scherkopf der Rührers durchgeführt wurde. Eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit reduzierte die Rührzeit zur Herstellung von Nanopartikeln unter 100 nm erheblich. Die Reduzierung erfolgte von 45 min auf 1 min.

Zur Fällung durch Vorlage fester Salze konnten durch Einsatz von nur 10 ml H<sub>2</sub>O Teilchengrößen deutlich unter 100 nm erzielt werden. Die Kristallite hatten eine mittlere Länge von 110 bis 120 nm und einen mittleren Durchmesser von 50 bis 60 nm. Die max. Rührgeschwindigkeit von 24000 U/min wurde nicht benötigt, um Nanoteilchen unter 100 nm herzustellen. Es reichten Rührgeschwindigkeiten von 9500 und 13500 U/min aus. Durch Einsatz von SrCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O wurden Ca/Sr-FAp-Nanopartikel hergestellt.

Zur Fällung durch Ultraschall wurden die gleichen Salzeinwaagen wie zur Fällung durch Vorlage fester Salze verwendet. Die Teilchen hatten eine mittlere Länge von 120 bis 130 nm und Durchmesser von 50 nm. Einige individuelle Teilchen besaßen Poren. Mit einem Lösungsmittelvolumen von 20 ml oder einer Ultraschalleistung von 390 Watt wurden in der Regel die kleinsten Teilchengrößen erzielt.

Beim Verreiben mit Schereinfluß wurden die gleichen Salzeinwaagen wie zur Fällung durch Vorlage fester Salze und mit Ultraschall verwendet. Die Kristallite durch Scherbehandlung waren stäbchenförmig mit einer mittleren Länge von 90 nm und Durchmesser von 40 nm. Allein durch Schereinfluß oder Ultraschallbehandlung und der Präsenz von Kristallwasser wurde eine Teilchengröße deutlich unter 100 nm erzielt. Durch Verreiben ohne Lösungsmittel konnten teilweise kleinere Partikelgrößen als durch Zugabe von Lösungsmittel hergestellt werden.

Die Fällung aus Mikroemulsion fand in den Wasserdomänen statt, die als geometrische Begrenzung agierten, um das Teilchenwachstum einzuschränken. Mit der Mikroemulsion bei 30 °C und der Zusammensetzung von 15 Gew% Empilan, 35 Gew% *n*-Oktan und 50 Gew% 1,0 M CaCl<sub>2</sub> (Ansatz 306 und 309) wurden die kleinsten Teilchengrößen aller durchgeführten Synthesestrategien zur Fällung von FAp-Nanoteilchen mit einer mittleren Teilchenlänge von 52 nm und einem mittleren Durchmesser von 23 nm erzielt.

Die TEM-Aufnahmen zeigten stäbchenförmige und nadelförmige Kristallite mit einer mittleren Länge von 50 bis 130 nm und Durchmesser von 20 bis 30 nm, die durch Tempern bei 600°C zu formloser Struktur umgewandelt wurden. Einige individuelle Teilchen der

getemperten Ansätze besaßen porenartige Strukturen. Zur Synthese aus zwei Mikroemulsionen wurde exakt die gleiche Zusammensetzung verwendet, wie zur Fällung aus einer Mikroemulsion. Die Teilchengröße ließ sich jedoch durch Anwendung zweier Mikroemulsionen nicht verkleinern. Zur Fällung aus O/W-Emulsion wurden die gleichen Reagenzien verwendet, wie zur Herstellung der Ansätze aus Mikroemulsion. Der Unterschied lag darin, daß die O/W-Emulsion eine wässrige 90 Gew%-ige 1,0 M  $\text{CaCl}_2$ -Phase besaß. Mit der Emulsionszusammensetzung mit 3 Gew% Empilan, 7 Gew% Ölphase und 90 Gew% 1,0 M  $\text{CaCl}_2$ -Phase ließen sich Teilchengrößen unter 100 nm erzielen.

Durch Fällung aus Miniemulsion erhielt man stäbchenförmige und teilweise nadelförmige Teilchen mit einer mittleren Länge von 120 bis 160 nm und Durchmesser von 20 bis 30 nm.

Die Fällung aus PIT-Emulsion ergab Teilchengrößen unter 100 nm, obwohl relativ wenig Tensid im Vergleich zur Mikroemulsion eingesetzt werden mußte.

Die biomimetische Kristallisation führte zu definierten kugelförmigen und auch hantelförmigen Teilchen mit Durchmessern von 1,5  $\mu\text{m}$  bis zu 200  $\mu\text{m}$ . Es wurden damit die größten Teilchen aller angewendeten Synthesestrategien erzielt. Aus den REM-Aufnahmen ließ sich sehr gut das Kristallisationswachstum der Teilchen beobachten. Das biomimetische Kristallwachstum von FAp in der Gelatinematrix startete mit länglichen hexagonalen Prismen, gefolgt von hantelförmigen Aggregaten und endete schließlich in kugelförmigen Aggregaten. Zudem gelang es aus Gelatine stäbchenförmige Nanopartikel mit einer mittleren Länge von 148 nm und mittleren Durchmesser von 32 nm herzustellen.

Die Kristallite der Nanokomposite waren im allgemeinen stäbchenförmig. Es fand teilweise eine Einkapselung der FAp-Teilchen statt. Durch die Einkapselung wurden die Teilchengrößen der eingesetzten FAp-Ansätze kaum verändert. Dies bestätigte die Annahme aus Kap. 4, daß sich eine dünne Polymerschicht auf den FAp-Teilchen ausbildete. Zur Einkapselung wurden unterschiedliche Einkapselungsreagenzien (Phosphorsäure-HEMA-Ester bzw. PMMA) verwendet. Aus Miniemulsion fand eine vollständige Einkapselung der FAp-Teilchen statt.

# Kapitel 7

## Wechselwirkung von Apatit mit organischen Reagenzien

Die Entwicklung neuer moderner Kompositmaterialien ist ein schnell wachsendes Gebiet in der Medizin und Zahnmedizin [ZIMEHL, HANNIG, 2000]. Im Rahmen dieses Kapitels wurde unter Anwendung chemischer und physikalischer Untersuchungsmethoden die molekulare und chemische Wechselwirkung zwischen Hydroxylapatit (HAp), Hauptbestandteil des natürlichen Zahnschmelzes (Abb. 7.1), und verschiedenen organischen Reagenzien, die in modernen Kompositfüllungen zur Anwendung gelangen, analysiert. Ziel dieser Untersuchungen ist die Aufklärung der physikalischen oder chemischen Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Materialien. Dies kann zu einer Verbesserung der Kompositeigenschaften der in Kap. 4 hergestellten fluorapatitartigen Nanokomposite führen und in Zukunft eine klinische Anwendung als z.B. Knochenersatz- und Zahnfüllstoff ermöglichen.

In Kap. 7.2 wird mit der IR-Spektroskopie die Wechselwirkung von HAp mit organischen Carbonsäuren untersucht, d.h. es wird analysiert, ob eine chemische Bindung zwischen beiden Stoffen entstehen wird.

Anschließend wird in Kapitel 7.3 mit der  $^{13}\text{C}$  CP (cross polarization) MAS- als auch mit der  $^{31}\text{P}$  single puls MAS-(magic angle spinning)-NMR-Spektroskopie die chemischen Umgebung von  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$ -Kernen untersucht. Die Messung des  $^{13}\text{C}$  Kerns unter MAS Bedingungen ist eine Methode, um eine chemische Veränderung von organischem Material hervorgerufen durch die Wechselwirkung mit HAp zu analysieren. Durch Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -Spektren erhält man Hinweise über Veränderungen im Kristallgitter des HAp.

Abschließend werden in Kap. 7.4 mit der Carbon-C(1s)-XANES die kohlenstoffhaltigen funktionellen Gruppen der organischer Reagenzien und die Veränderung der relativen Anteile der funktionellen Gruppen durch Wechselwirkung mit HAp untersucht.



**Abb. 7.1** Die chemische Zusammensetzung des menschlichen Zahnschmelzes in Gew% [SCHROEDER, 1982].

## 7.1 Materialien

### 7.1.1 FT-IR-Spektroskopische Untersuchungen

Für die Untersuchungen wurden Hydroxylapatit, aromatische Carbonsäuren und Polycarbonsäure, z.B. Polyacrylsäure, eingesetzt. Als Lösungsmittel wurden Aceton und dest. Wasser verwendet.

- *Hydroxylapatit (HAp) (Fluka „high resolution“)*
- *Benzoessäure (BS) (Fluka, z.A.)*
- *Phthalsäure (Fluka, z.A.)*
- *Trimellitsäure (Fluka, z.A.)*
- *Pyromellitsäure (Fluka, z.A.)*
- *10 Gew%-ige wässrige Polyacrylsäurelösung (PAS) (Dentin Conditioner; GC Corporation)*
- *25 Gew%-ige wässrige Polyacrylsäurelösung (PAS) (Ketac® Conditioner; ESPE Dental-Medizin)*
- *Aceton (Merck, reinst)*

### 7.1.2 $^{13}\text{C}$ , $^{31}\text{P}$ MAS-NMR-Spektroskopische Untersuchungen

In den Experimenten wurden Hydroxylapatit, Polyacrylsäure, eine aromatische Carbonsäure und ein Phosphorsäureester eingesetzt. Als Lösungsmittel wurden Aceton, Ethanol und dest. Wasser verwendet.

- *Hydroxylapatit (HAp) (Fluka „high resolution“)*
- *Polyacrylsäure (PAS) (Voco GmbH)*
- *Benzoessäure (BS) (Fluka, z.A.)*
- *Phosphorsäure-HEMA-Ester (Sigma-Aldrich)*
- *Aceton (Merck, reinst)*
- *Ethanol (Merck, absolut)*

### 7.1.3 STXM und XANES Untersuchungen

Es wurden Hydroxylapatit und eine wässrige Polyacrylsäurelösung eingesetzt.

- *Hydroxylapatit (HAp) (Fluka „high resolution“)*
- *25 Gew%-ige wässrige Polyacrylsäurelösung (PAS) (Ketac® Conditioner; ESPE Dental-Medizin)*

## 7.2 FT-IR-Spektroskopische Untersuchungen

In diesem Kapitel wurde die Wechselwirkung zwischen HAp und verschiedenen organischen Carbonsäuren mit der FT-IR-Spektroskopie untersucht. Aus der Lage einiger charakteristischer Schwingungsbanden in den Spektren des behandelten HAp kann zwischen Physisorption oder Chemisorption der organischen Moleküle unterschieden werden. Organischen Säuren können mit HAp eine chemische Bindung eingehen und irreversibel auf der Oberfläche adsorbiert werden (Chemisorption), oder nur durch zwischenmolekulare Kräfte (z.B. van-der-Waals-Kräfte, Physisorption) auf der Oberfläche anhaften. Für Polyacrylsäuren konnten WILSON ET AL. durch Analyse von Schwingungsspektren Hinweise auf eine chemische Bindung zwischen dem Salz der Polyacrylsäure und HAp erhalten. [BEECH, 1972; WILSON ET AL., 1983].

In dieser Arbeit werden neue Experimente vorgestellt, mit deren Hilfe die „Stärke“ der Adsorption des organischen Materials an Hydroxylapatit abgeschätzt werden kann. Dazu wurde in den FT-IR-Spektren der behandelten Hydroxylapatit-Proben die relative Intensität der charakteristischen Banden der organischen Carbonsäuren nach mehreren Waschzyklen bewertet. Bei den mit Carbonsäuren behandelten HAp-Proben erschien in Spektren z.B. eine charakteristische Absorptionbande für eine Carboxylatbindung bei  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Durch Vergleich der relativen Bandenintensität von der Schwingung einer Carboxylatbindung als Funktion der Waschzyklen ließ sich abschätzen, wie gut die organischen Säuren nach mehreren Waschkvorgängen auf HAp adsorbiert blieben.

### 7.2.1 Probenvorbereitung

Zur Untersuchung wurden aromatische Carbonsäuren wie Benzoesäure, Phthalsäure, Trimellitsäure und Pyromellitsäure sowie eine Polycarbonsäure (Polyacrylsäure) eingesetzt. Es wurde jeweils das Lösungsmittel verwendet, in dem sich das organische Reagenz am besten löste.

*In der Untersuchungsreihe wurden jeweils 50 mg HAp mit 2 ml 3%, 10% und 25%iger wässriger oder acetonischer Carbonsäurelösung ca. 30 sec. im Achatmörser vermischt und anschließend bei RT getrocknet. Jeweils 40 mg des behandelten HAp wurden 10 Waschzyklen unterzogen, d.h. HAp wurde zehnmal mit 2 ml des jeweiligen verwendeten Lösungsmittels (LSM) gewaschen. Der gewaschene HAp wurde bei 24 h bei RT getrocknet.*

### 7.2.2 FT-IR-Messungen

*a) HAp behandelt mit aromatischen Carbonsäuren nach 10 Waschzyklen*

Abb. 7.2 a zeigt das FT-IR-Spektrum eines Hydroxylapatites. Nach der Behandlung des Hydroxylapatites mit 3 %iger acetonischer Lösung der Carbonsäuren und 10 Waschzyklen mit jeweils 2 ml Aceton erschienen in den Spektren des Hydroxylapatites einige charakteristische Banden der aromatischen Carbonsäuren, die auf eine Wechselwirkung hindeuteten (Abb. 7.2 b,c). Das Auftreten der Bande bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  zeigte, daß die Carboxylgruppe mit Ca-Ionen der

Oberfläche des HAp koordinierte und Carboxylatbindungen ausbildete (Chemisorption) (Abb. 7.3) [WILSON, 1983].

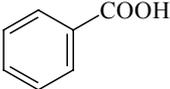
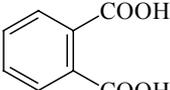
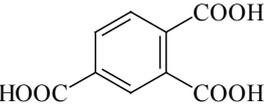
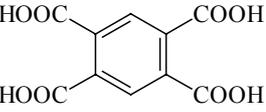
In einigen FT-IR-Spektren des mit aromatischen Carbonsäuren behandelten HAp erscheinen sowohl Carboxyl- als auch Carboxylatbanden. Das Auftreten der Schwingungsbande der Carboxylatgruppe zeigt, daß zumindest ein Teil der Carbonsäure auf dem mineralischen Pulver über ionische Bindung adsorbiert wurde. Durch die Anwendung mehrere Waschzyklen mit Aceton wurde festgestellt, daß die Carbonsäuren irreversibel auf HAp adsorbiert wurden. Durch Vergleich der relativen Bandenintensität der Schwingung der Carboxylatgruppe als Funktion der Waschzyklen ließ sich abschätzen, wie gut die Säuren nach mehreren Waschzyklen auf HAp adsorbiert blieben (Tab. 7.1).

Anhand der intensiven Bande mit der Wellenzahl von  $1568\text{ cm}^{-1}$  des FT-IR-Spektrums des behandelten Hydroxylapatites in Abb. 7.2 c ist zu erkennen, daß im Vergleich mit den übrigen aromatischen Carbonsäuren (Abb. 7.2 b) Pyromellitsäure nach mehreren Waschzyklen sehr gut auf HAp adsorbiert blieb (Tab. 7.1). Die Zunahme der Adsorptionsstärke von Benzoesäure zu Pyromellitsäure läßt sich dadurch erklären, daß die Zahl der Carboxylgruppen im Molekül von 1 bis 4 zunimmt und damit mehr Stellen für die Adsorption und Reaktion mit Ca-Ionen zur Verfügung standen.

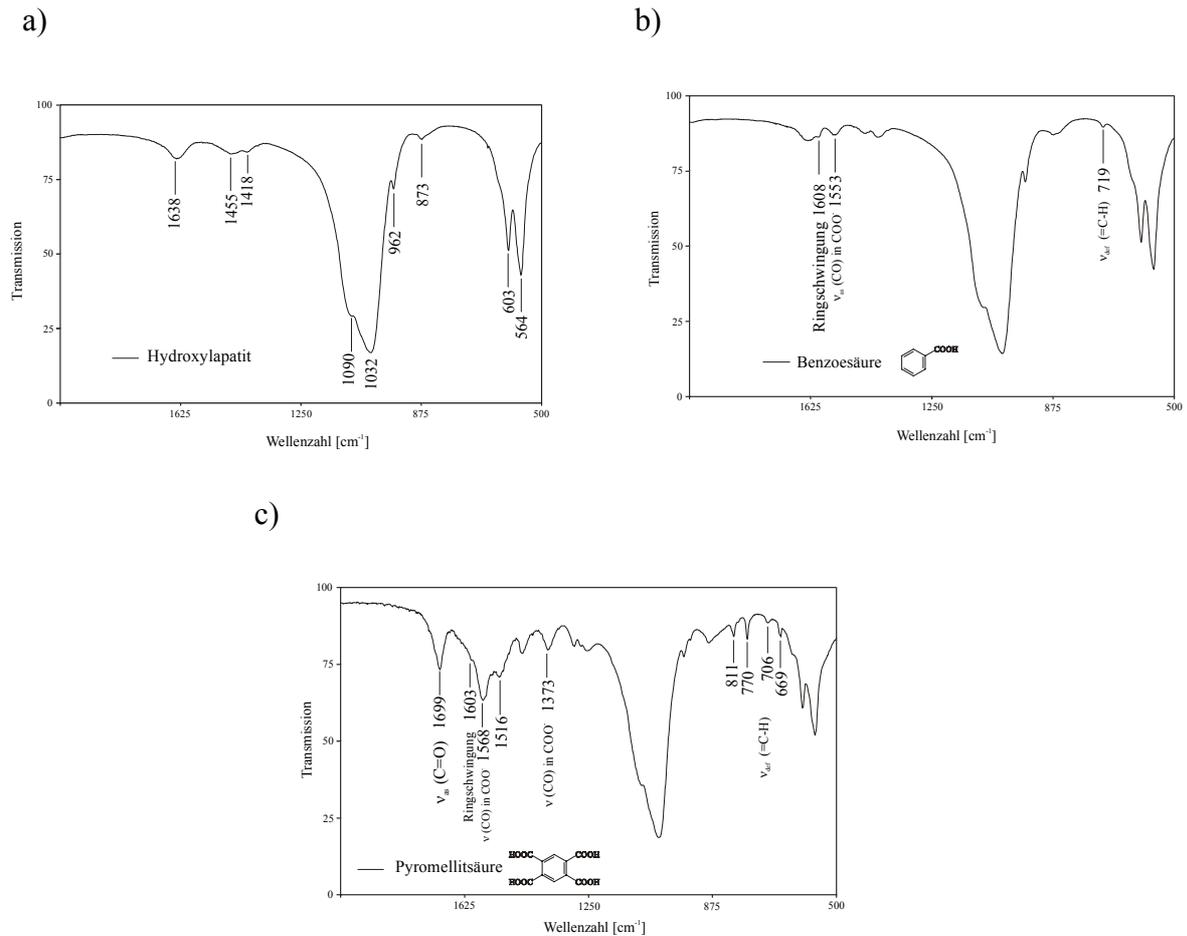
Bei den Experimenten wurde Aceton als Lösungsmittel eingesetzt, da alle aromatischen Carbonsäuren darin vollständig löslich waren, um damit gleiche Bedingungen in den Untersuchungen zu garantieren. In dest. Wasser waren sie nur teilweise löslich.

Die Carboxylfunktion der Säure ist aufgrund der polarisierbaren Carbonyl-Doppelbindung und der Hydroxylgruppe, die Wasserstoffbrücken zu anderen polaren Molekülen, wie z.B. Wasser ausbildet, stark polar. Da zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken pro Carboxylgruppe nur zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle benötigt werden, reichte ein geringer Wasseranteil im Lösungsmittel Aceton ( $\text{H}_2\text{O} \leq 0,3\%$ ) aus, um die Carbonsäure zu hydratisieren. In recht verdünnten Lösungen (in aprotischen Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton) liegen Carbonsäuren zudem größtenteils als über Wasserstoffbrückenbindung gebundene Dimere vor [Vollhardt, 1990]. Die Carboxylgruppe stand somit zur Bildung einer ionischen Bindung mit Calcium-Ionen des HAp zur Verfügung.

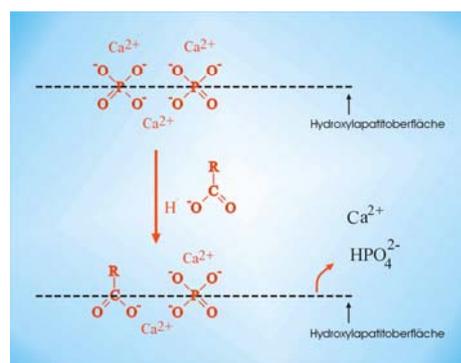
**Tab. 7.1** Vergleich der Adsorption von aromatischen Carbonsäuren und der relativen Bandenintensität der Carboxylatgruppe nach 10 Waschzyklen mit Aceton (1 = stark bis 6 = schwach)

aromatische Carbonsäuren [3 Gew%]	Strukturformel	Carboxylatbindung (Wellenzahl) [cm <sup>-1</sup> ]	relative Bandenintensität nach 10 Waschzyklen
Benzoessäure		1553	3
Phthalsäure		1560	2
Trimellitsäure		1556	2
Pyromellitsäure		1568	1

## 7 Wechselwirkung von Apatit mit organischen Reagenzien



**Abb. 7.2** FT-IR-Spektren von **a)** unbehandeltem HAp und HAp nach der Behandlung mit **b)** 3 %iger acetonischer Benzoessäure- bzw. **c)** 3 %iger acetonischer Pyromellitsäurelösung und 10 Waschzyklen im Bereich von  $500\text{ cm}^{-1}$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Die charakteristische Bande für die Carboxylatbindung erscheint in **b)** bei  $1553$  und **c)**  $1568\text{ cm}^{-1}$ .



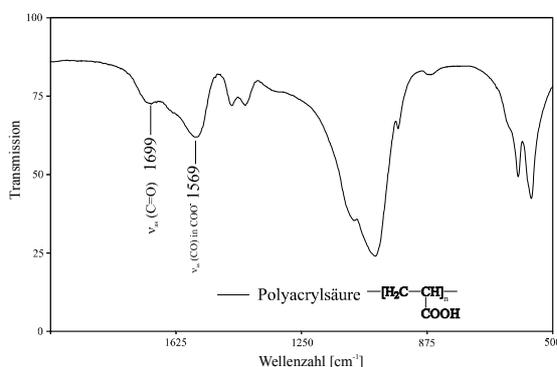
**Abb. 7.3** Schematische Darstellung des Mechanismus für die Adsorption von organischen Carbonsäuren auf HAp nach Lit. [WILSON, 1983].

## b) HAp behandelt mit Polyacrylsäure (PAS) und nach 10 Waschzyklen

Die Ergebnisse der Adsorption von 10 und 25 %iger wässriger Polyacrylsäurelösung (PAS) auf HAp nach Anwendung von 10 Waschzyklen mit jeweils 2 ml dest. Wasser sind in Tab. 7.2 wiedergegeben. PAS blieben auch nach mehreren Waschzyklen mit dest. Wasser sehr gut auf HAp adsorbiert. In den FT-IR-Spektren sind sowohl intensive charakteristische Carboxyl- ( $1699\text{ cm}^{-1}$ ) als auch Carboxylatbanden ( $1569\text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen (Abb. 7.4). Ein Teil der PAS blieb somit durch Chemisorption auf HAp haften. Der unterschiedliche Gehalt von 10 bzw. 25 %iger PAS in wässrigen Lösungen hatten keinen Einfluß auf die Adsorptionsstärke.

**Tab. 7.2** Vergleich der wässrigen Polyacrylsäurelösungen mit unterschiedlichen Gew% und der relativen Bandenintensität der Carboxylatgruppe nach 10 Waschzyklen mit dest. H<sub>2</sub>O (1 = stark bis 6 = schwach)

PAS [Gew%]	Strukturformel	Carboxylat- bindung (Wellenzahl) [cm <sup>-1</sup> ]	relative Banden- intensität nach 10 Waschzyklen
10	$\text{---}[\text{H}_2\text{C---CH}]_n\text{---}$   COOH	1569	1
25			1



**Abb. 7.4** FT-IR-Spektrum von HAp nach der Behandlung mit 10 %iger wässriger Polyacrylsäurelösung und nach 10 Waschzyklen im Bereich von 500 cm<sup>-1</sup> bis 2000 cm<sup>-1</sup>. Die charakteristische Bande für eine Carboxylatgruppe erscheint bei 1569 cm<sup>-1</sup>.

### 7.2.3 Zusammenfassung

In Kapitel 7.2 wurde gezeigt, daß zumindest ein Teil der Carbonsäure auf dem mineralischen Pulver (HAp) über ionische Bindung adsorbiert wurde. Durch die Anwendung mehrerer Waschzyklen mit Lösungsmittel (Aceton bzw. dest. H<sub>2</sub>O) wurde festgestellt, daß die Carbonsäuren irreversibel auf HAp adsorbiert wurden. Durch Vergleich der relativen Intensität einer charakteristischen Schwingungsbande als Funktion der Waschzyklen ließ sich abschätzen, wie gut die organischen Säuren nach mehreren Waschzyklen auf HAp adsorbiert blieben.

Die Adhäsion bzw. Adsorption des Adhäsiv (organisches Material) auf dem Substrat (Hydroxylapatit) durch starke ionische Bindungen ist ein Beispiel für Chemisorption. Die Molekülstruktur der unterschiedlichen Carbonsäuren wurde mit der „Stärke“ der Adsorption auf HAp in Beziehung gesetzt. Falls der Mechanismus der Chemisorption für die Wechselwirkung zwischen HAp und den Carboxylatgruppen richtig ist, sollte die Verwendung von Carbonsäuren mit unterschiedlicher Molekülgeometrie und Elektronendichteverteilung es ermöglichen, im Kompositmaterial die Bindungsstärke zwischen den Apatit und Polymer einzustellen und zu verbessern.

## 7.3 <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P MAS-NMR-Spektroskopische Untersuchungen

In den vorliegenden Untersuchungen wurden sowohl <sup>13</sup>C CP (cross polarization) MAS- als auch <sup>31</sup>P single puls MAS-NMR-Messungen vorgenommen, um Aussagen zu der chemischen Umgebung von <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-Kernen im anorganisch-organischen Verbundsystem zu treffen.

Die Messung des <sup>13</sup>C-Kerns unter MAS Bedingungen bietet die Möglichkeit, letztendlich Strukturveränderungen des organischen Materials, hervorgerufen durch Wechselwirkung mit HAp, zu untersuchen [SIMONUTTI ET AL., 1999; OZIN ET AL., 1997; PROSSER ET AL., 1982].

Durch Vergleich der <sup>31</sup>P-Spektren steht die Frage im Vordergrund, wie sich durch Einfluß von organischen Reagenzien die Struktur des Hydroxylapatitgitters in den Kompositproben (HAp/organisches Material) verändert [HIX ET AL., 1998; OZIN ET AL., 1997; AUE ET AL., 1984].

Zum Vergleich der chemischen Verschiebungen und Intensitäten der Peaks bzw. entfalteten Peaks (Deconvolutionpeaks) werden die Ergebnisse in Tabellen zusammengefaßt. Die Tabellen zeigen die chemischen Verschiebungen und relativen Inetgralflächen (Intensität) der Peaks. Die Integralsumme der entfalteten Peaks wurden jeweils auf 100 normiert, um die Proben untereinander vergleichbar zu machen.

### 7.3.1 Probenvorbereitung

*Es wurden 750 bis 970 mg HAp mit 1g 3%, 10% und 25%iger wässriger, acetonischer oder ethanolischer organischer Säurelösung vermischt und 24 h bei 50 °C getrocknet.*

**Tab. 7.3** Übersicht der HAp/organisches Material-Proben

HAp-Proben	wässrige Polyacrylsäure- lösung [Gew%]	acetonische Benzoessäure- lösung [Gew%]	ethanolische Phosphorsäure- HEMA-Ester- lösung [Gew%]
1	----	----	----
2	3		
3	10		
4	25		
5		3	
6			3

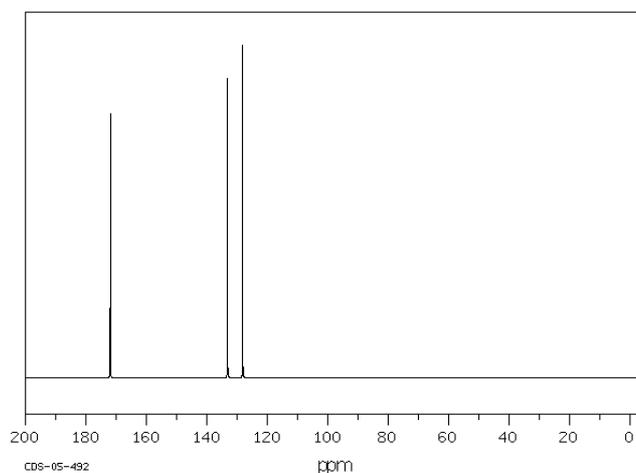
### 7.3.2 $^{13}\text{C}$ CP MAS-NMR-Messungen

Ein Nachteil der  $^{13}\text{C}$ -Methode bei der Messung von MAS-Spektren sind die sogenannten „spinning sidebands“, die im MAS-Modus entstehen. Die „spinnig sidebands“ überlagern einige wichtigen Resonanzen, die eine vollständige Interpretation der Spektren erschweren. In den folgenden Spektren zeigen die mit einem Stern gekennzeichnet Peaks „spinnig

sidebands“ an (\*). Einige NMR-Vergleichsspektren der verwendeten organischen Materialien wurden der SDBS<sup>4</sup>-Datenbank entnommen.

### a) HAp / Polyacrylsäure (PAS)

In Abb. 7.5 wird ein typisches <sup>13</sup>C NMR-Spektrum der Acrylsäure gezeigt. Die chemische Verschiebung bei 172 ppm läßt sich dem C-Atom der Carboxylgruppe zuordnen (Tab. 7.4). Im Vergleich dazu zeigen <sup>13</sup>C CP MAS-NMR-Spektren der HAp/PAS-Probe zwei verbreiterte Resonanzen bei 180 ppm und bei 41 ppm (Abb. 7.6). Die Resonanz bei 180 ppm ist der Carboxylgruppe und die Resonanz bei 41 ppm dem Alkyl-Rest der PAS zugeordnet (Tab. 7.5). Doppelbindungen sind in der Polyacrylsäure nicht vorhanden, dies wird im Vergleich mit dem Spektrum der reinen Acrylsäure sichtbar (Abb. 7.5 und 7.6). Weder die chemischen Verschiebungen noch die Intensitätsverhältnisse der Peaks zueinander verändern sich mit einer Erhöhung des Massenanteiles von 3 bis 25 Gew% PAS im Probenmaterial. Die chemische Umgebung der C-Kerne und damit die Struktur der PAS wurde somit im untersuchten Konzentrationsbereich durch HAp nicht verändert.



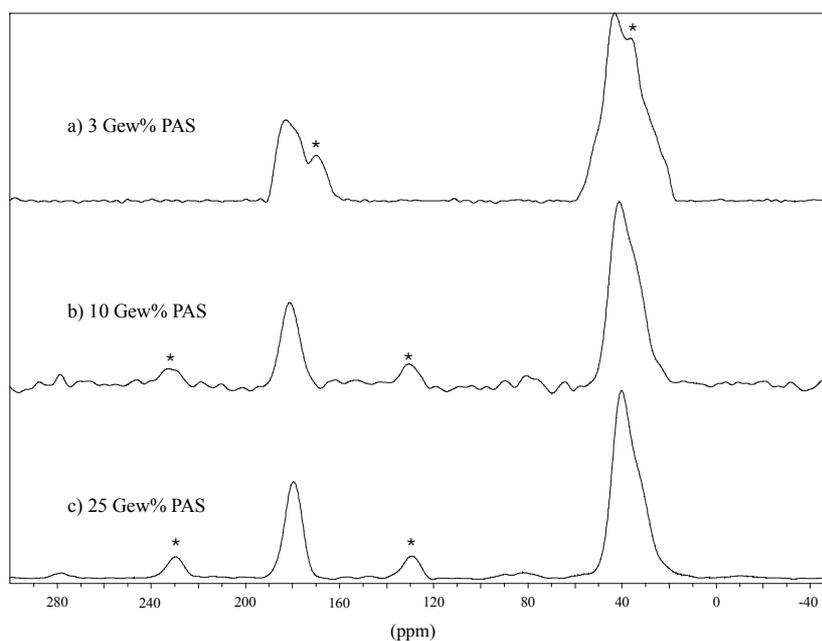
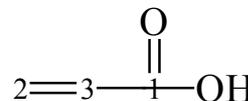
**Abb. 7.5** Typisches <sup>13</sup>C NMR Spektrum von Acrylsäure [SDBS-Datenbank].

---

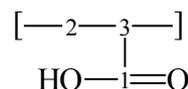
<sup>4</sup> Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Ibaraki, Japan.

**Tab. 7.4** Die chemische Verschiebungen der Peaks des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums und Strukturformel von Acrylsäure mit numerierter Zuordnung der C-Atome

C-Atom	Resonanz [ppm]
1	171,95
2	133,15
3	128,14

**Abb. 7.6**  $^{13}\text{C}$  CP MAS-NMR-Spektren der HAp/PAS-Proben mit **a)** 3, **b)** 10 und **c)** 25 Gew% Polyacrylsäure. Die mit einem Stern gekennzeichnet Peaks sind „spinnig sidebands“ (\*).**Tab. 7.5** Chemische Verschiebungen der Peaks des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums der HAp/PAS-Proben und Strukturformel der Polyacrylsäure (PAS) mit numerierter Zuordnung der C-Atome

C-Atom	Resonanz [ppm]
1	180 ppm
2	41 ppm
3	41 ppm



## b) HAp / Benzoesäure (BS)

In Abb. 7.7 ist ein typisches  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Benzoesäure (BS) gezeigt. Die chemische Verschiebung bei 173 ppm wird dem C-Atom der Carboxylgruppe zugeordnet (Tab. 7.6). Das  $^{13}\text{C}$  CP MAS-NMR-Spektrum der HAp/BS-Probe zeigt eine ausgeprägte Resonanz bei 127 ppm für ein C-Atom des Aromatensystems. An dieser Resonanz wurde anschließend eine Peakentfaltung vorgenommen (Abb. 7.8). Es wurden weitere Verschiebungen sichtbar, die den C-Atomen des Aromaten-Ringes zugeordnet werden konnten. Die Intensitätsverhältnisse der entfalteten Peaks gestatteten eine Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den C-Atomen im Aromatensystem (Tab. 7.6). Im Vergleich zum Spektrum der Benzoesäure ist keine Resonanz für die Carboxylgruppe bei 173 ppm erkennbar. In diesem Bereich liegt eine „spinning sideband“, die diese Resonanz überlagert.

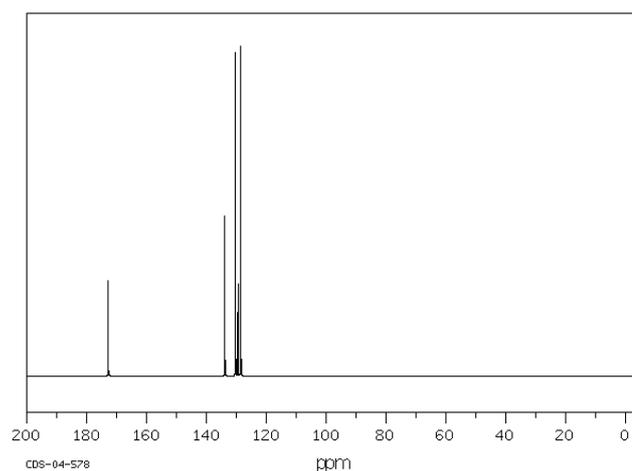
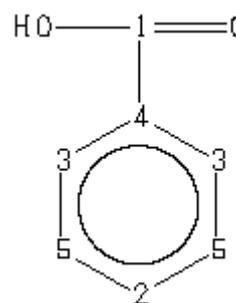
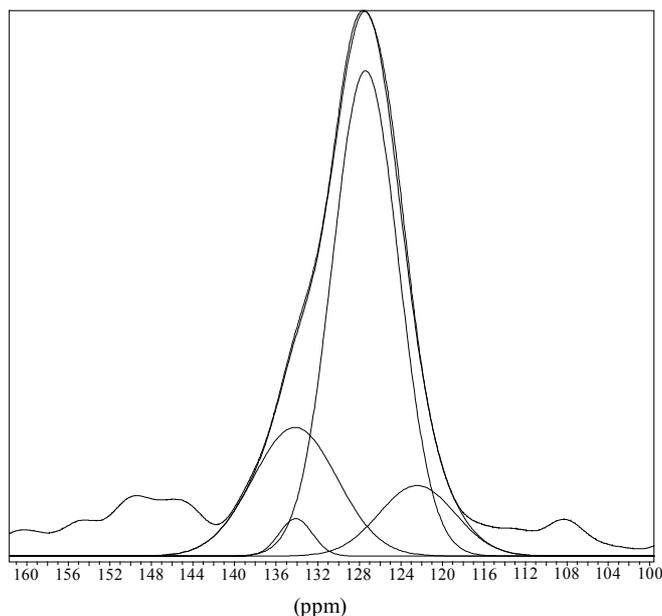


Abb. 7.7 Typisches  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von Benzoesäure [SDBS-Datenbank].

Tab. 7.6 Chemische Verschiebungen und rel. Intensität der Peaks des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums und Strukturformel von Benzoesäure mit numerierter Zuordnung der C-Atome

C-Atom	Resonanz [ppm]	Intensität [rel.]
1	172,8	287
2	133,8	485
3	130,3	980
4	129,4	277
5	128,5	1000

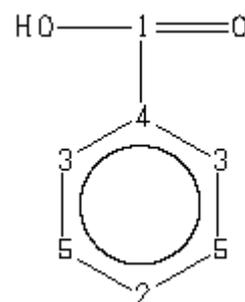




**Abb. 7.8** Entfalteter  $^{13}\text{C}$  CP MAS-NMR Peak der HAp/BS-Probe mit 3 Gew% Benzoesäure.

**Tab. 7.7** Chemische Verschiebungen und rel. Integrale des entfalteten Peaks des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums der HAp/BS-Probe und Strukturformel von Benzoesäure mit numerierter Zuordnung der C-Atome von Benzoesäure

C-Atom	Resonanz	Integral
	[ppm]	[rel.]
3	134,3	19,75
4	133,6	1,76
5	127,3	60,11
2	122,4	9,61



Mit der  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR-Methode lassen sich noch geringe Mengen organischen Materials nachweisen (3 Gew%), aber Aussagen zur Strukturveränderung sind nicht möglich.

### 7.3.3 $^{31}\text{P}$ MAS-NMR-Messungen

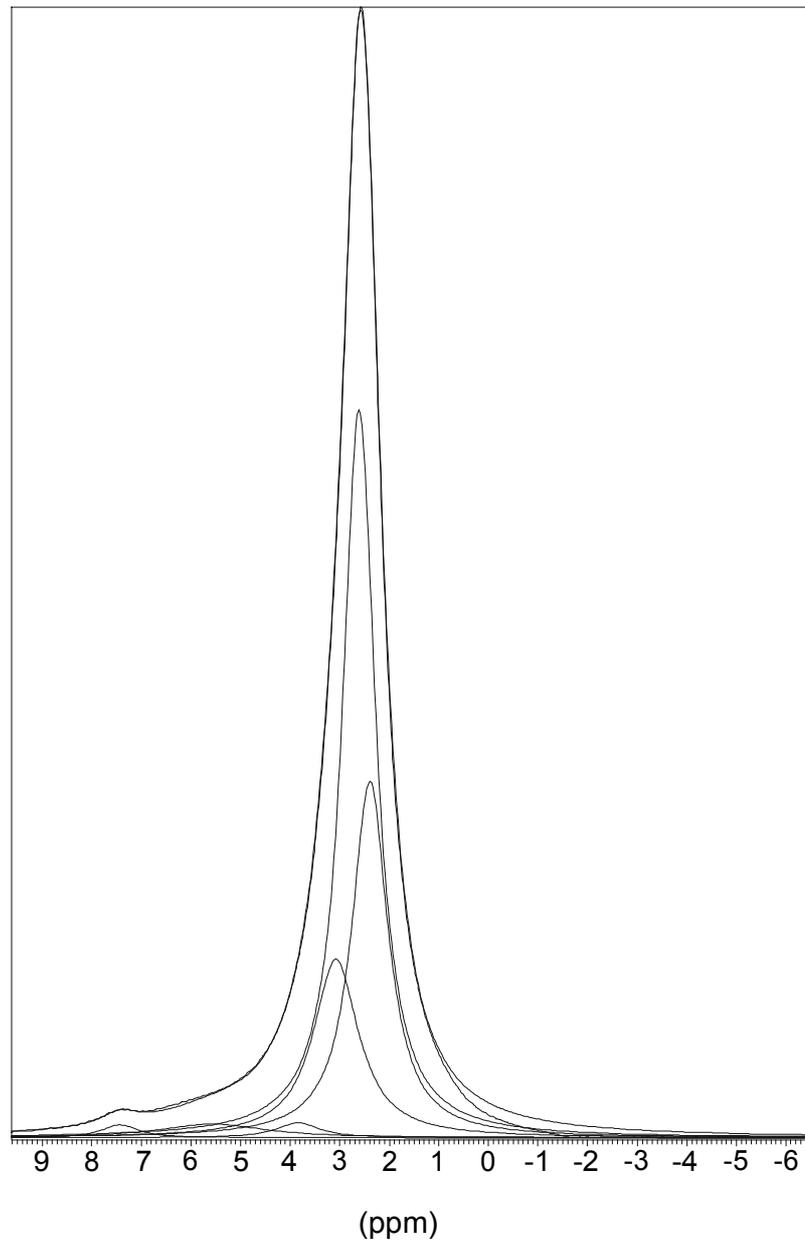
Durch die  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektroskopie lassen sich verschiedene Phosphatumgebungen bzw. -phasen im Hydroxylapatitgitter unterscheiden. Bei allen Proben wurde in den  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektren eine breite Resonanz bei 2,6 ppm gemessen (Abb. 7.9 bis Abb. 7.14). Diese Verschiebung ist der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppe im Apatit zugeordnet [AUE ET AL., 1984]. Die breite Resonanz bei 2,6 ppm wurde anschließend entfaltet, um weitere Resonanzen, die durch die Peakverbreiterung überdeckt wurden, sichtbar zu machen und um Aussagen zur Strukturveränderung der Phosphatgruppe im Apatitkristallgitter durch die Wechselwirkung mit organischem Material zu treffen.

#### a) Hydroxylapatit (HAp)

Das entfaltete  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum von HAp (Abb. 7.9) zeigt einen kräftigen Peak bei 2,61 ppm für die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppe im HAp und einen relativ starken Peak bei 3,07 ppm und 2,39 ppm, die beide auf eine  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppe in  $\text{PO}_4^{3-}$  Umgebung hinweisen [ELLIOTT, 1994]. Die anderen Verschiebungen könnten aus den unterschiedlichen O-P-O Bindungswinkeln resultieren [OZIN ET AL., 1997]. Da die Intensitäten der restlichen Peaks sehr gering erschienen, wurden diese nicht weiter interpretiert (Tab.7.8).

**Tab. 7.8** Chemische Verschiebung und rel. Integrale des entfalteteten Peaks des  $^{31}\text{P}$ -Spektrums von HAp

Peak	Resonanz [ppm]	Integral (rel.)
1	7.43	1.02
2	5.56	3.08
3	3.84	1.38
4	3.07	17.06
5	2.61	50.18
6	2.39	27.28



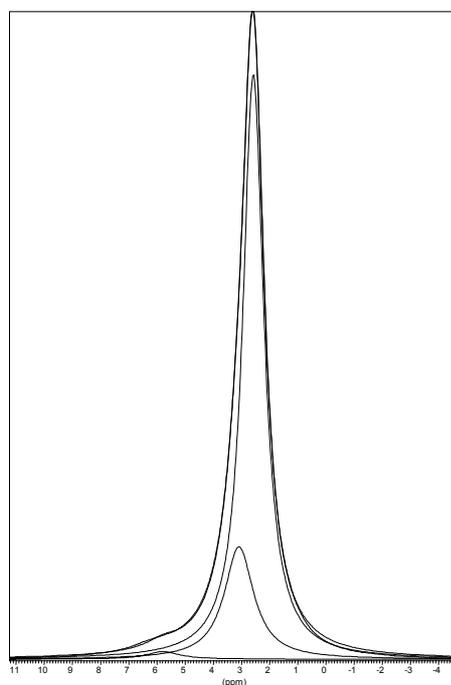
**Abb. 7.9** Entfaltetes  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum von HAp.

## b) HAp / Polyacrylsäure (PAS)

Das entfaltete  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum der HAp/PAS-Probe mit einem Gehalt von 3 Gew% PAS (Abb. 7.10) zeigt einen Peak bei 2,57 ppm für die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppe im HAp und einen relativ starken Peak bei 3,08 ppm, der einer  $\text{PO}_4^{3-}$  Gruppen zuzuordnen ist, die in ihrer Umgebung von einer  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppe beeinflusst wird. Der Gehalt an Carbonat hatte jedoch abgenommen, da die Resonanz bei 2,39 ppm, die beim unbehandelten HAp auftrat, nicht mehr nachzuweisen war (Tab. 7.9).

**Tab. 7.9** Chemische Verschiebung und rel. Integrale des entfalteten Peaks des  $^{31}\text{P}$ -Spektrums der HAp/PAS-Probe mit 3 Gew% PAS

Peak	Resonanz [ppm]	Integral (rel.)
1	5.78	1.64
2	3.08	20.95
3	2.57	77.41

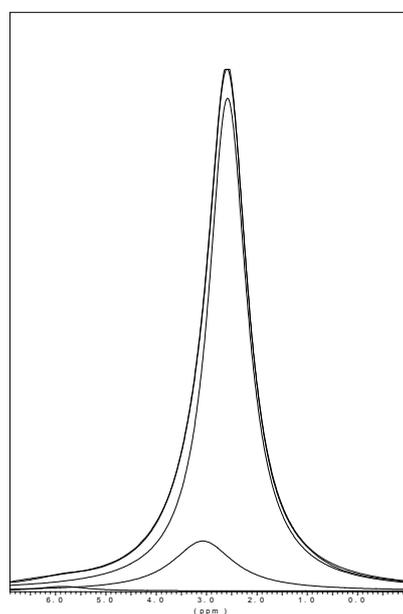


**Abb. 7.10** Entfaltetes  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum der HAp/PAS-Probe mit 3 Gew% PAS.

Im Vergleich zur HAp/PAS-Probe mit 3 Gew% lagen in der HAp/PAS-Probe mit 10 Gew% PAS (Abb. 7.11) veränderte Intensitätsverhältnisse vor. Die Intensität des Peaks bei 2,58 ppm für die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppe hatte zugenommen und die des Peaks bei 3,07 ppm abgenommen (Tab. 7.10), d.h. der Carbonatgehalt im HAp nimmt mit steigendem PAS-Anteil in Probenmaterial weiter ab.

**Tab. 7.10** Chemische Verschiebung und rel. Integrale des entfaltenen Peaks des  $^{31}\text{P}$ -Spektrums der HAp/PAS-Probe mit 10 Gew% PAS

Peak	Resonanz [ppm]	Integral (rel.)
1	5.86	0.95
2	3.07	13.69
3	2.58	85.36

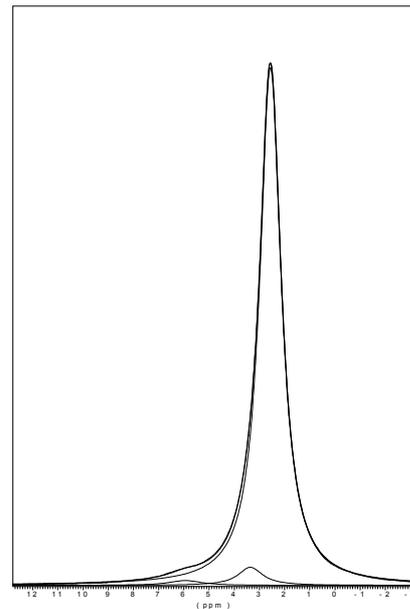


**Abb. 7.11** Entfaltetes  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum der HAp/PAS-Probe mit 10 Gew% PAS.

Der Carbonatgehalt der HAp/PAS-Probe wurde durch den hohen Säuregehalt von 25 Gew% PAS auf ein Minimum reduziert (Tab. 7.11). Im Vergleich zu den Proben mit 3 und 10 Gew% PAS hat die Intensität der Verschiebung bei 2,56 ppm für eine  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppe weiter zugenommen und der Peak bei 3,35 ppm stark abgenommen (Abb. 7.12).

**Tab. 7.11** Chemische Verschiebung und rel. Integrale des entfaltenen Peaks des  $^{31}\text{P}$ -Spektrums der HAp/PAS-Probe mit 25 Gew% PAS

Peak	Resonanz [ppm]	Integral (rel.)
1	5.94	1.38
2	3.35	3.81
3	2.56	94.81



**Abb. 7.12** Entfaltetes  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum der HAp/PAS-Probe mit 25 Gew% PAS

Durch die Behandlung von HAp mit PAS nimmt der Peak für die Phosphatgruppe bei 2,6 ppm mit steigendem PAS-Gehalt zu und die übrigen Resonanzen nehmen ab. Der Carbonatgehalt nahm mit steigendem Säuregehalt ab, d. h. die PAS bewirkte im Apatitgitter eine Verdrängung der Carbonat-Ionen und Bildung eines carbonatfreien Apatites.

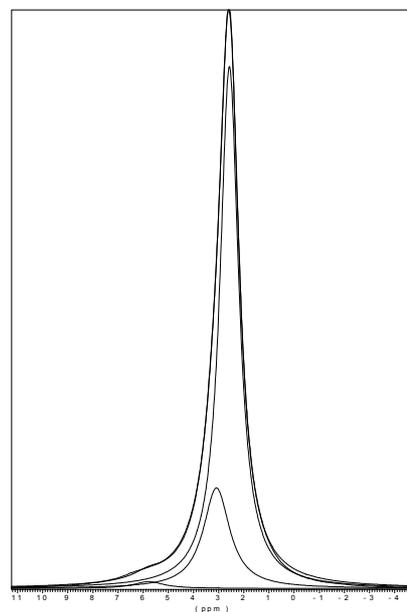
## c) HAp / Benzoesäure (BS)

Das entfaltete  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum von HAp/BS mit 3 Gew% BS (Abb. 7.13) zeigt einen Peak bei 2,60 ppm für die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppe und einen zu Tieffeld verschobenen relativ starken Peak bei 3,11 ppm, der einer  $\text{PO}_4^{3-}$  Umgebung mit  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppen entspricht.

Wiederum ist im Vergleich zum  $^{31}\text{P}$ -Spektrum des HAp die Intensität der Verschiebung bei 2,58 ppm größer und der Peak bei 3,11 ppm kleiner, d. h. wie bei den HAp/PAS-Proben wird auch in der HAp/BS-Probe Carbonat durch die Carbonsäure verdrängt.

**Tab. 7.12** Chemische Verschiebung und rel. Integrale des entfalteten Peaks des  $^{31}\text{P}$ -Spektrums der HAp/BS-Probe mit 3 Gew% BS

Peak	Resonanz [ppm]	Integral (rel.)
1	5.94	1.56
2	3.11	19.11
3	2.60	79.33



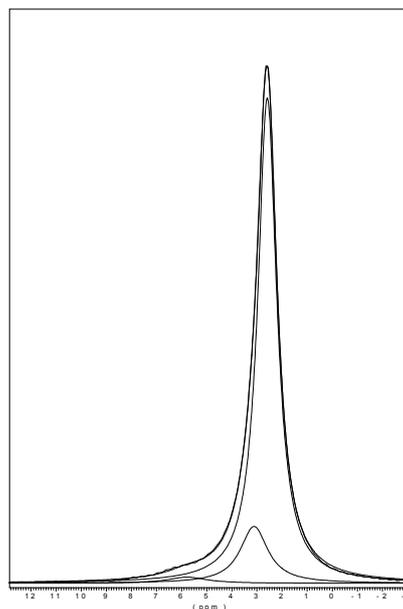
**Abb. 7.13** Entfaltetes  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum der HAp/BS-Probe mit 3 Gew% BS.

## d) HAp / Phosphorsäure-HEMA-Ester (HEMA)

Das entfaltete  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum der HAp/HEMA-Probe mit einem Gehalt von 3 Gew% Phosphorsäure-HEMA-Ester (Abb. 7.14) zeigt eine zu Tieffeld verschobenen relativ starken Resonanz bei 3,11 ppm, die einer  $\text{PO}_4^{3-}$ -Umgebung beeinflusst durch Carbonatgruppen entspricht. Im Vergleich zu den übrigen organischen Materialien führte der Einsatz des Monomers Phosphorsäure-HEMA-Ester (Kap. 4) bei HAp kaum zur Abnahme des Carbonatgehaltes.

**Tab. 7.13** Chemische Verschiebung und rel. Integrale des entfalteten Peaks des  $^{31}\text{P}$ -Spektrums der HAp/HEMA-Probe mit 3% Gew Phosphorsäure-HEMA-Ester

Peak	Resonanz [ppm]	Integral (rel.)
1	5.78	2.17
2	3.11	14.21
3	2.58	83.62

**Abb. 7.14** Entfaltetes  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektrum der HAp/HEMA-Probe mit 3 Gew% Phosphorsäure-HEMA-Ester.

### 7.3.4 Zusammenfassung

Durch  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR-Messungen wurde festgestellt, daß die Struktur der organischen Moleküle durch HAp im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht verändert wird. Auch die Erhöhung der Polyacrylsäurekonzentration in den Proben von 3 bis zu 25 Gew% hatte keine signifikanten Veränderungen der chemischen Umgebung des Carboxyl-C-Kerns zur Folge. Mit der  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR-Methode konnte die Carboxylgruppe der PAS eindeutig nachgewiesen werden und es war möglich, noch 3 Gew% organischen Materials im HAp qualitativ zu messen. Die Analyse der Wechselwirkung mit HAp ist jedoch auf diesem Wege nicht möglich.

In den  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR-Spektren trat bei allen Proben eine breite Resonanz bei 2,6 ppm auf, die der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppe im Apatit zugeordnet ist. Es war möglich, verschiedene Phosphatumgebungen im Apatitgitter zu unterscheiden. Durch Vergleich der Intensitäten der Peaks zueinander konnte gezeigt werden, daß sich das Apatitgitter durch den Einfluß der organischen Moleküle veränderte. Dabei bildeten sich keine neuen Phosphatphasen aus, es wurde der Carbonatgehalt im HAp verändert und nahm mit steigendem Polyacrylsäuregehalt

im Probenmaterial ab. Polyacrylsäure und Benzoesäure bewirkten im Apatitgitter eine Verdrängung der Carbonat-Ionen und Bildung eines carbonatfreien Apatites.

### 7.4 STXM und XANES Untersuchungen

Zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Hydroxylapatit (HAp) und PAS wurde die Rasterröntgenmikroskopie (SXTM) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) angewendet. Mit der Carbon-C(1s)-XANES lassen sich kohlenstoffhaltige funktionelle Gruppen des organischen Materials bestimmen und deren relatives Verhältnis zueinander abschätzen [STÖHR ET AL., 1997]. Durch Vergleich der XANES-Spektren werden Hinweise auf Veränderung der relativen Verhältnisse der funktionellen Gruppen zueinander erhalten, die durch Wechselwirkung von HAp mit organischen Materialien hervorgerufen werden können. Die Rasterröntgenmikroskopie (STXM) wurde eingesetzt, um das organische Material auf den behandelten HAp-Proben sichtbar zu machen. Dabei liegt die Auflösung der STXM zwischen der des Lichtmikroskops und Elektronenmikroskops und erlaubt somit die Visualisierung von Strukturen (Teilchengrößen) im unteren Mikrometerbereich bis hinauf zu einigen Mikrometern.

#### 7.4.1 Probenvorbereitung

*Es wurde eine wässrige Polyacrylsäurelösung (Ketac® Conditioner) bei RT getrocknet und im Mörser fein pulverisiert.*

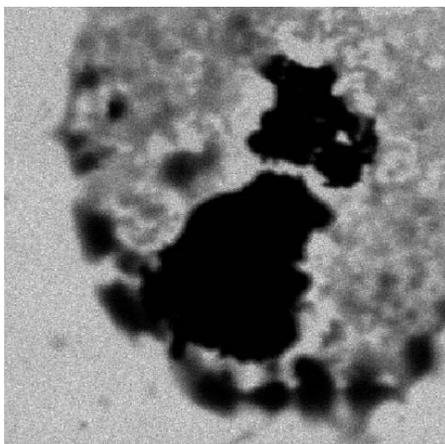
*Zusätzlich wurden 750 mg HAp mit 1 g 25 %iger wässriger Polyacrylsäurelösung (Ketac® Conditioner) ca. 30 sec. vermischt und bei RT getrocknet.*

### 7.4.2 STXM-Aufnahmen

Die Bilder wurden an der Kohlenstoff-Absorptionskante aufgenommen. Dies ist ein Vorteil gegenüber anderen Abbildungs- und Mikroskopiertechniken, denn dadurch ließ sich die adsorbierte Polyacrylsäure auf Hydroxylapatit-Agglomeraten sichtbar machen. Die schwarzen Bereiche zeigen deutlich die Kohlenstoff-Absorption der Polyacrylsäure und die hellen Bereiche die Oberfläche eines HAp-Agglomerats (Abb. 7.16).

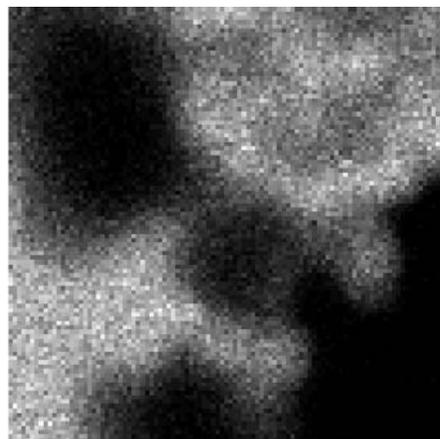
In den STXM-Aufnahmen ist durch das Auftreten der schwarzen Bereiche genau zu erkennen, daß teilweise organisches Material auf der Oberfläche von HAp adsorbiert wurde (Abb. 7.16). Dies bestätigt, daß die behandelten Proben nicht nur als getrenntes Gemisch von PAS und HAp vorlagen. PAS haftete an der Oberfläche durch Adhäsion. Daher muß entweder eine physikalische oder chemische Wechselwirkung zwischen den beiden Materialien stattgefunden haben. Die hellen Bereiche zeigen die Oberfläche des HAp-Agglomerats, die leicht mit Kohlenstoff aus der Umgebung verunreinigt war.

a)



10 µm HAp konditioniert mit Polyacrylsäure (sample 3)

b)



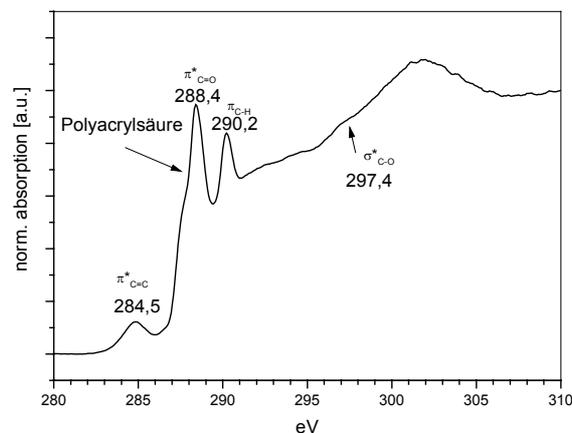
2 µm Hydroxylapatit konditioniert mit Polyacrylsäure (sample 3)

**Abb. 7.16** SXTM-Aufnahmen der HAp/PAS-Probe.

### 7.4.3 XANES-Messungen

#### a) Polyacrylsäure (PAS)

Zunächst wurde das XANES-Spektrum der reinen Polyacrylsäure (PAS) aufgenommen (Abb. 7.17). Das Spektrum der PAS zeigt eine Resonanz bei 284 bis 286 eV, die eine C=C-Doppelbindung ( $1s-\pi^*$ ) anzeigt. Die weiteren Resonanzen sind bei 288 eV (eine Schulter) der  $1s-3\pi/\sigma^*$  C-H\* Übergang von  $-\text{CH}_2-$  und bei 288,4 eV die C=O-Bindung ( $1s-\pi^*$ ) aus der Carboxylgruppe der PAS. Bei 290,2 eV ist dann der  $1s-4\pi$  Übergang von  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$  zu erkennen. Über dem Ionisierungspotential bei ca. 292 bis 294 eV erscheint der  $1s-\sigma^*$  Übergang des aliphatischen Kohlenstoffs. Bei 297,4 eV ist der  $1s-\sigma^*$  Übergang (Schulter) der C-O-Bindung der Carboxylgruppe. Das intensive Band bei 300 bis 302 eV ( $1s-\sigma^*$ ) deutet darauf hin, daß C=C-Bindungen im Material vorhanden sind [OUTKA ET AL., 1987] Dies zeigt, daß die PAS nicht vollständig polymerisiert war.



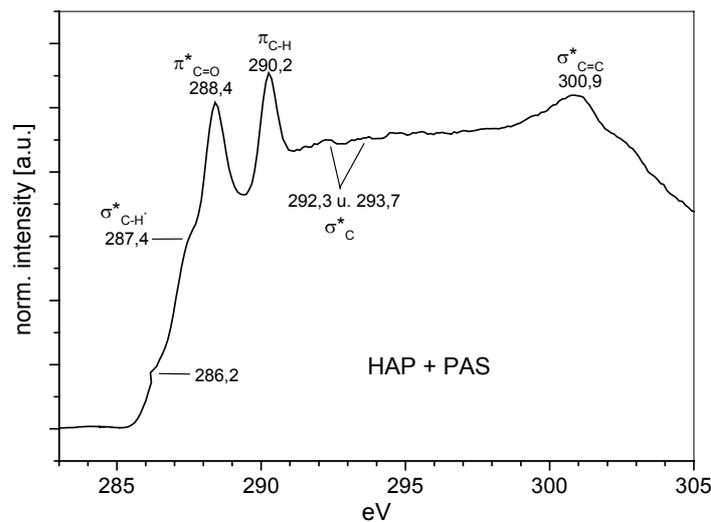
**Abb. 7.17** Kohlenstoff XANES Absorptionsspektrum (Carbon K edge) von PAS.

#### b) HAp / PAS

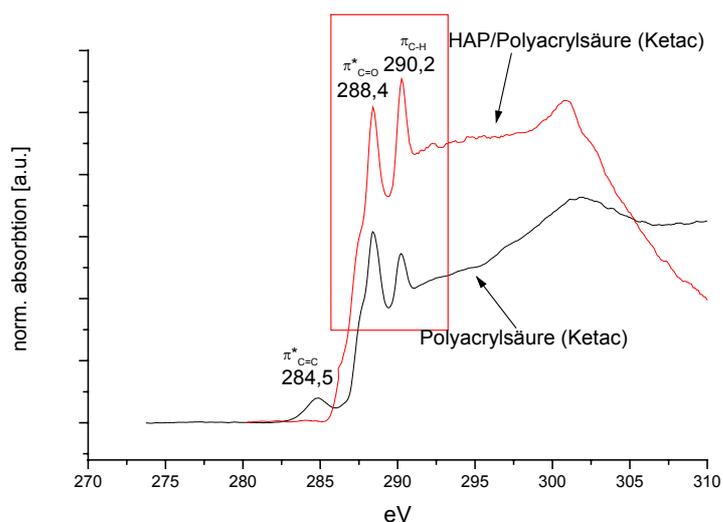
Das Spektrum der HAp/PAS-Probe (Abb. 7.18) zeigt kaum noch einen Peak bei 284 bis 286 eV, die eine C=C-Bindung ( $1s-\pi^*$ ) anzeigt. Die weiteren Resonanzen sind bei 287,4 eV (eine Schulter) des  $1s-3\pi/\sigma^*$  C-H\* Übergangs von  $-\text{CH}_2-$  und bei 288,4 eV die C=O-Doppelbindung ( $1s-\pi^*$ ) aus der Carboxylgruppe der PAS. Bei 290,2 eV ist der  $1s-4\pi$  Übergang der  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ -Gruppe. Über dem Ionisierungspotential bei ca. 292,3 und 293,7

eV sieht man den  $1s\text{-}\sigma^*$  Übergang des aliphatischen Kohlenstoffs. Ein intensives Band bei 300,9 eV deutet darauf hin, daß C=C-Bindungen in dem Material vorhanden sind ( $1s\text{-}\sigma^*$ ).

Durch Vergleich der beiden XANES-Spektren wird deutlich, daß bei der HAp/PAS-Probe der Anteil an C=C-Bindungen zurückgegangen war (Abb. 7.19). Anscheinend hat sich ein Teil der C=C-Bindungen zersetzt [BOURNEL ET AL., 1996]. Im Vergleich zur reinen Polyacrylsäure gibt es außerdem eine weniger intensivere Resonanz bei 288,4 eV im Bereich der C=O-Bindung. Der  $1s\text{-}\sigma^*$  Übergang (Schulter) der C-O-Bindung der PAS bei 297,4 eV ist im Spektrum nicht zu erkennen. Der relative Anteil der C=O-Bindungen hat in der HAp/PAS-Probe abgenommen. Die Abnahme der C=O  $\pi^*$ -Resonanz bei 288,4 eV im Vergleich zu PAS kann in der Weise interpretiert werden, daß ein Anteil an C-O-Bindungen durch die Reaktion mit Calciumionen des HAp entstanden sind [STÖHR ET AL., 1997; ROTHE ET AL., 2000; BOURNEL ET AL., 1996] (Abb. 7.19).

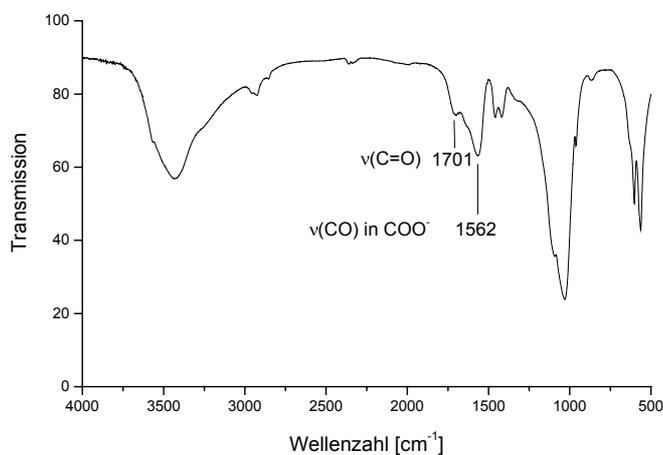


**Abb. 7.18** Kohlenstoff XANES Absorptionsspektrum (Carbon K edge) der HAp/PAS-Probe.



**Abb. 7.19** Vergleich der Kohlenstoff XANES Absorptionsspektren des reinen PAS und der HAp/PAS-Probe.

Zur Unterstützung der Ergebnisse aus der XANES-Messung wurde von der HAp/PAS-Probe ein FT-IR-Spektrum aufgenommen (Abb. 7.15). Das Spektrum zeigt eine charakteristische Bande bei  $1701\text{ cm}^{-1}$  und  $1562\text{ cm}^{-1}$ . Die erste Bande zeigt die Carboxylgruppe der Polyacrylsäure und die zweite zeigt die Ausbildung einer Carboxylatbindungen mit HAp an. Die restlichen Banden sind HAp zuzuordnen. Sowohl die XANES-Messung als auch das FT-IR-Spektrum bestätigen das Ergebnis aus Kap. 7.2, daß PAS auf HAp chemisch adsorbiert wird.



**Abb. 7.15** FT-IR-Spektrum der HAp/PAS-Probe im Bereich von  $500\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß durch die Kombination von C(1s)-XANES, STXM-Aufnahmen und FT-IR-Spektroskopie neue Informationen zur Wechselwirkung von anorganisch-organischen Kompositen mit der Zahnhartsubstanz zu erwarten sind.

### 7.5 Zusammenfassung

An Modellsystemen aus Hydroxylapatit und organischen Materialien wurden mit FT-IR, MAS-NMR, STXM und XANES Untersuchungen zur Aufklärung der Wechselwirkung zwischen Apatit und verschiedenen organischen Reagenzien durchgeführt. Das Ziel dieser Untersuchungen war es, eine Verbesserung der Kompositeigenschaften, z.B. der Adhäsion des organischen Materials auf Apatit und der in Kap. 4 hergestellten fluorapatitartigen Nanokomposite zu erreichen.

Durch die FT-IR-Spektroskopie wurde die Chemisorption der organischen Säuren auf HAp nachgewiesen. Die Adsorption durch eine ionische Bindung ist ein Beispiel für Chemisorption, wobei das Adhäsiv (organische Material) auf der Oberfläche des Substrates (Hydroxylapatit) durch chemische Bindungen adsorbiert wird. Die Verwendung von Carbonsäuren mit unterschiedlicher Molekülgeometrie und Elektronendichteverteilung sollten es in Zukunft ermöglichen, die Bindungsstärke in den Kompositen einzustellen.

Durch Anwendung der Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde festgestellt, daß sich der Carbonatgehalt im HAp durch Einfluß von Polyacrylsäure und Benzoesäure veränderte und mit steigendem Polyacrylsäuregehalt abnahm. Die Carbonsäuren bewirkten im Kristallgitter eine Verdrängung der Carbonat-Ionen. Dennoch wurde HAp durch die organischen Säuren chemisch nicht verändert, d.h. es bildeten sich keine neuen Phosphatphasen aus. Es kam vielmehr zur Bildung eines carbonatfreien Apatites.

Durch STXM-Aufnahmen ließ sich adsorbierte PAS auf HAp-Agglomeraten sichtbar machen. Mit der C(1s)-XANES-Messungen wurden die funktionellen Gruppen der Polyacrylsäure und deren relatives Verhältnis zueinander bestimmt. Im Vergleich zur PAS nahm der Peak der C=O-Bindung in der HAp/PAS-Probe ab, was eine Reduzierung der Carboxylgruppen in der PAS bedeutete. Dies könnte mit der Chemisorption von C-O-Bindungen auf HAp interpretiert werden.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von kolloidalen Fluorapatiten und Nanokompositen als mögliche Implantatmaterialien. Dementsprechend gliedert sich die Abhandlung in einen materialwissenschaftlichen und einen analytischen Teil.

Im materialwissenschaftlichen Teil wurde über die Herstellung und Charakterisierung kolloidaler Fluorapatitpartikel und nanoskaliger fluorapatitartiger Kompositmaterialien berichtet. Die Syntheseansätze wurden mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Speziell die Teilchengröße und die Kristallitmorphologie der hergestellten Fluorapatite wurde mit unterschiedlichen Analysemethoden aufgeklärt.

Mit dem analytischen Teil sollte die Art der Wechselwirkung zwischen Apatit und organischen Reagenzien durch spezielle spektroskopische Methoden untersucht werden.

### 8.1 Materialwissenschaftlicher Teil

Der materialwissenschaftliche Teil der Arbeit stellt verschiedene Strategien zur Herstellung kolloidaler Fluorapatitpartikel mit definierter Morphologie und unterschiedlicher Teilchengröße durch Fällungsreaktion von  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und KF vor. Ziel der durchgeführten Synthesen war es, Kristallite im Nano- und Mikrometerbereich (zwischen 20 nm und 200  $\mu\text{m}$ ) herzustellen. Zur Steuerung der Teilchengröße und -morphologie wurden zum einen die Zusammensetzung der Syntheseansätze, d.h. Salzkonzentrationen, Zugabe von Tensiden und Kohlenwasserstoff bzw. Schutzkolloiden und unterschiedliche organische

Templatsysteme, zum anderen die Reaktionsbedingungen, d.h. Reaktionstemperatur, Rührgeschwindigkeit und Anwendung von Ultraschall variiert.

Bei Fällung aus verdünnten Lösungen mit Konzentrationen von 0,133 M  $\text{CaCl}_2$ , 0,080 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und 0,027 M KF wurden phasenreine kristalline Fluorapatite im Teilchengrößenbereich von 1  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$  erhalten. Um den Anteil an kleinen Teilchen zu erhöhen, wurden Fällungsreaktionen mit Schereinfluß durchgeführt. So konnten durch Scherung mit einem Ultra-Turrax-Rührer Nanopartikel hergestellt werden. Erhöhung der Rührgeschwindigkeit reduzierte die benötigte Rührzeit zur Fällung von Teilchen unter 100 nm erheblich.

Um den Anteil an kolloidalen Partikeln bei der Fällung von Fluorapatit zu erhöhen, wurde die Fällungsreaktion modifiziert, indem feste Salze im Reaktionsgefäß vorgelegt wurden. Anschließend wurde dest. Wasser unter Schereinfluß bzw. Ultraschall zugegeben. Bei der Fällung durch Vorlage der festen Salze  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  und KF konnten durch Zugabe von nur 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  Teilchengrößen deutlich unter 100 nm bei einem sehr hohen Feststoffanteil erzielt werden. Ultraschallbehandlung mit einem Lösungsmittelvolumen von 20 ml bzw. mit einer Ultraschalleistung von 390 Watt führte zu den kleinsten Nanopartikeln.

Zur weiteren Erhöhung des nanoskaligen Fluorapatitanteils wurde die Synthese durch Verreiben vorgelegter fester Salze ohne Wasserzugabe durchgeführt. Die Charakterisierung der Ansätze zeigte, daß bei Synthese mit Schereinfluß bzw. Ultraschall das Kristallwasser in den vorgelegten Salzen ausreichte, um Teilchen deutlich unter 100 nm herzustellen.

Eine weitere Variante war die Synthese von Fluorapatit aus Mikroemulsion und Emulsion. Diese Systeme wurden zur Herstellung von Nanopartikeln ohne zusätzlichen Energieeintrag eingesetzt. Mit einer Mikroemulsion aus 15 Gew% Empilan, 35 Gew% *n*-Oktan und 50 Gew% 1,0 M  $\text{CaCl}_2$  bei 30 °C wurden die kleinsten Teilchen aller durchgeführten Synthesestrategien zur Fällung von Fluorapatitpartikeln mit einer mittleren Teilchenlänge von 52 nm und einem mittleren Durchmesser von 23 nm erhalten. Zur Steigerung der Ausbeute wurde anschließend eine O/W-Emulsion mit den gleichen Reagenzien verwendet, wie zur Herstellung der Mikroemulsion. Mit der Emulsionszusammensetzung von 3 Gew% Empilan, 7 Gew% Ölphase und 90 Gew% 1,0 M  $\text{CaCl}_2$ -Phase ließen sich ebenfalls Teilchen unter 100 nm herstellen.

Durch den Zusatz von Gelatine (Schutzkolloid) können disperse Systeme stabilisiert werden, wobei ab einer kritischen Gelatinekonzentration Gelbildung einsetzt. Das führte zu einer Strategie, die oft als biomimetischen Mineralisation bezeichnet wird. Auf diesem Wege gelang es, in einem natürlichen Gelatine-Gel stäbchenförmige Nanopartikel mit einer Länge bis zu 148 nm und Durchmesser von 32 nm auszufällen.

Ein Scale-up der Strategien zur Synthese von Nanopartikeln durch Fällung mit Schereinfluß bzw. durch Vorlage fester Salze in den Großmaßstab war möglich. Die Herstellung wurde entweder in einem 5 l oder 10 l Reaktionsgefäß unter Einsatz eines Ultra-Turrax-Rührers durchgeführt.

Darüber hinaus konnte kolloidaler Fluorapatit in organischen Lösungsmitteln (Aceton, 2-Propanol, Wasser/Ethanol-Gemisch) durch Fällung mit Schereinfluß bzw. Vorlage fester Salze synthetisiert werden.

Ca/Sr-Fluorapatit-Nanopartikel mit 0,94 bis 5,66 mol% Sr wurden mit der scherinduzierten Fällung durch Vorlage der festen Salze  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$  und KF hergestellt.

Durch die Anwendung der verschiedenen Synthesestrategien entstanden je nach Reaktionsbedingungen formlose, stäbchen-, nadel-, hantel- und kugelförmige Teilchen, in der Regel mit einer mittleren Teilchengröße unter 100 nm (gemessen durch Photonenkorrelationsspektroskopie). Elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigten, daß zumindest in einer Dimension die Partikel deutlich kleiner 100 nm waren. Zudem besaßen individuelle Teilchen einiger Syntheseansätze porenartige Strukturen.

Der Einfluß der Aufarbeitung auf Teilchengröße und Morphologie wurde untersucht. Die Art der Trocknung, Alterung und Temperbedingung hatte in der Regel keinen Einfluß auf die Teilchengröße.

Die Charakterisierung der Syntheseansätze erfolgte durch Pulverdiffraktometrie, FT-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDAX), Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse (TG/DTA),  $\text{N}_2$ -Gasadsorptionsmessungen, CHN-Analyse, Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) und Elektronenmikroskopie (ELMI; TEM; REM).

Die Kristallitgröße der Nanopartikel führt zur Reflexverbreiterung in den Pulverdiffraktogrammen. Allein durch Vergleich der Reflexe der FAp-Ansätze und durch die Reflexverbreiterung ließ sich abschätzen, ob Nanokristallite gefällt wurden, oder ein Ansatz mit Mikrometerteilchen vorlag. Durch Tempern der FAp-Ansätze wurde die Apatitstruktur nicht verändert.

Die IR-Untersuchungen zeigten, daß durch Tempern oberflächlich adsorbiertes Carbonat entfernt werden konnte. Zudem konnte durch FT-IR-Spektroskopie im FIR-Bereich Fluorapatit von Hydroxylapatit unterschieden werden. Durch Kombination von Pulverdiffraktometrie und EDAX konnte gezeigt werden, daß sich bis zu einem Gehalt von 5,66 mol% Strontium im Ca/Sr-Fluorapatit eine phasenreine kristalline Apatitstruktur bildete. Durch den Einbau von mehr als 5,66 mol% Strontium änderte sich das Pulverdiffraktogramm drastisch, und es ließ sich keine eindeutige Struktur mehr zuordnen.

Die N<sub>2</sub>-Gasadsorptionsmessungen ergaben, daß viele Ansätze annähernd die spez. Oberfläche der Kristallite natürlicher Biomineralien besaßen.

Aus den Fluorapatitpartikeln wurden in weiteren Syntheseschritten durch Einkapselung mit einem Monomer (Phosphorsäure-HEMA-Ester) und anschließender Polymerisation bzw. mit einem Polymer (PMMA+) organisch/anorganische Nanokomposite hergestellt. Dazu wurden einige kolloidale Fluorapatitansätze zur Einkapselung eingesetzt. Die Einkapselung von Fluorapatit wurde in wässrigen Systemen, in Mikroemulsion und in Miniemulsion durchgeführt. Nahezu bei jeder Einkapselungsvariante wurden stäbchenförmige Kompositteilchen unter 100 nm hergestellt.

Durch die Einkapselung wurden die Teilchengrößen der eingesetzten Fluorapatitpartikel kaum verändert, da sich eine sehr dünne Polymerschicht auf den Teilchenoberflächen bildete. Aus Miniemulsion fand eine vollständige Einkapselung der FAp-Teilchen statt. Das Vorhandensein des organischen Anteils zeigte sich deutlich in den IR-Spektren der Nanokomposite.

Die synthetisierten kolloidalen Fluorapatite und Nanokomposite ähnelten den Kristalliten des menschlichen Zahnschmelzes in Kristallinität, Morphologie und Größe [LEGEROS, 1991].

## 8.2 Analytischer Teil

Im analytischen Teil sollte die chemische und molekulare Wechselwirkung zwischen Apatit und verschiedenen organischen Reagenzien untersucht werden. Bei Kenntnis der Art der Wechselwirkung zwischen Apatit und organischem Anteil im Komposit ist es möglich, in Zukunft Materialien mit verbesserten Eigenschaften zu erhalten. Besonders wichtig ist hierbei die festere Adhäsion des organischen Materials auf Apatit bzw. die Bildung eines belastungsfähigeren organisch/anorganischen Verbunds.

Durch Anwendung chemischer und physikalischer Untersuchungsmethoden, insbesondere durch FT-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR),  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  Festkörper-Kernresonanz-Spektroskopie (MAS-NMR), Rasterröntgenmikroskopie (STXM), Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) wurde die chemische und molekulare Wechselwirkung zwischen Apatit und verschiedenen organischen Carbonsäuren untersucht.

Mit der FT-IR-Spektroskopie wurde die Chemisorption der organischen Säuren durch Ausbildung einer Carboxylatbindung mit den Calcium-Ionen des Hydroxylapatites bewiesen. Die Verwendung von Carbonsäuren mit unterschiedlicher Molekülgeometrie und Elektronendichteverteilung sollten es in Zukunft ermöglichen, die Bindungsstärke in den Kompositen einzustellen.

Durch Anwendung der Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde festgestellt, daß sich der Carbonatgehalt im Hydroxylapatit durch Einfluß von Carbonsäuren veränderte und mit steigendem Polyacrylsäuregehalt abnahm. Die Säuren bewirkten im Kristallgitter eine Verdrängung der Carbonat-Ionen. Dennoch wurde Hydroxylapatit durch die organischen Säuren chemisch nicht verändert, es kam vielmehr zur Bildung eines carbonatfreien Apatites.

Durch STXM-Aufnahmen ließ sich adsorbierte Polyacrylsäure auf Hydroxylapatit-Agglomeraten sichtbar machen. Mit C(1s)-XANES-Messungen wurden die funktionellen Gruppen der Polyacrylsäure und deren relatives Verhältnis zueinander bestimmt. Im Vergleich zur Polyacrylsäure nahm der Peak der C=O-Bindung in der Hydroxylapatit/Polyacrylsäure-Probe ab, was eine Reduzierung der Carboxylgruppen in der Polyacrylsäure bedeutete. Dies kann mit einer Chemisorption von C-O-Bindungen auf Hydroxylapatit interpretiert werden.

# Kapitel 9

## Literaturverzeichnis

ABRAHAMS I, FRANKS K, HAWKES GE, PHILIPPOU G, KNOWLES J, BODART P, NUNES T (1997)  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR and x-ray powder diffraction study of Na/Ca/Al phosphate glasses and ceramics. *J Mater Chem* **7**, 1573-1580.

ANTONIETTI M, GÖLTNER C (1997) Überstrukturen funktioneller Kolloide: eine Chemie im Nanometerbereich. *Angew Chem* **109**, 944-964.

AUE WP, ROUFOSSE AH, GLIMCHER MJ, GRIFFIN RG (1984) Solid-state  $^{31}\text{P}$  NMR studies of synthetic solid phases of calcium phosphate: potential models of bone mineral. *Biochemistry* **23**, 6110-6114.

BANERJEE S, JOHN VT, MC PHERSON GL, O'CONOR CJ, BUISSON YSL, AKKARA JA, KAPLAN DL (1997) Polymer microsphere and polymerferrite nanocomposite preparation by precipitation from water-in-oil microemulsions. *Colloid Polym Sci* **275**, 930-937.

BARRETT EP, JOYNER LG, HALENDA PP (1951) The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I: Computations of nitrogen isotherms. *J Amer Chem Soc* **73**, 373-380.

BECHTHOLD N, TIARKS F, WILLERT M, LANDFESTER K, ANTONIETTI M (2000) Miniemulsion polymerization: applications and new materials. *Macromol Symp* **151**, 549-555.

BEECH DR (1972) A spectroscopic study of the interaction between human tooth enamel and polyacrylic acid (polycarboxylate cement). *Arch Oral Biol* **17**, 907-911.

- BENEKE K (1995) Zur Geschichte der Grenzflächenerscheinungen – mit ausgesuchten Beispielen. Beiträge zur Geschichte der Kolloidwissenschaften, IV, Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft, Verlag Reinhard Knof, Kiel, 56.
- BEUNEN JA, RUCKENSTEIN E (1982) The effect of salting out and micellization on interfacial tension. *Adv Colloid Interf Sci* **16**, 201-231.
- BOURNEL F, LAFFON C, PARENT PH, TOURILLON G (1996) Adsorption of acrylic acid on aluminium at 300 K: a multi-spectroscopic study. *Surface Sci* **352**, 228-231.
- BRADEN M, CLARKE RL, NICHOLSON J, PARKER S (1997) *Polymeric dental materials*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- BRÖSEL S, SCHUBERT H (1999) Investigations on the role of surfactants in mechanical emulsification using a high-pressure homogenizer with an orifice valve. *Chem Eng Process* **38**, 533-540.
- CLINT JH (1992) *Surfactant aggregation*, Chapman and Hall, New York.
- DE GROOT K (1984) *Bioceramics of calcium phosphate*. CRC Press, Boca Raton.
- DE GROOT K (1980) Bioceramics consisting of calcium phosphate salts. *Biomaterials* **1**, 47-50.
- DE PAUL SM, ZWANZIGER JW, ULRICH R, WIESNER U, SPIESS HW (1999) Structure, mobility, and interface characterization of self-organized organic-inorganic hybrid materials by solid-state NMR. *J Am Chem Soc* **121**, 5727-5736.
- DIEC KH (2001) PIT microemulsions with low surfactant content. *Allured's Cosmetics & Toiletries* **116**, 61-66.
- DÖRFLER HD (2002) *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. Springer Verlag, Berlin.
- ELLIOTT JC (1994) Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. *Studies in inorganic chemistry*, Volume 18, Elsevier, Amsterdam.
- ELLIOT JC (1964) The crystallographic structure of dental enamel and related apatites. PhD Thesis, University of London.

ELLIOT JC (1964) The interpretation of the infra-red absorption spectra of some carbonate-containing apatites. In Fearnhead RW, Stack MV (eds.) (1965) Tooth enamel. Proc Int Symp, London. Bristol, John Wright & Sons, 20-22 and 50-57.

ES-SOUNI M, ZIMEHL R, FISCHER BRANDIES H (1999) Microscopic and electron spectroscopic characterization of dental enamel surfaces. Colloid Polym Sci **277**, 382-387.

EWALD W (1993) Die Porosität der n-Alkylammoniummontmorillonite. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

FÖRSTER T, SCHAMBIL F, v. RYBINSKI W (1992) Production of fine disperse and long-term stable oil-in-water emulsions by the phase inversion temperature method. J Disp Sci Technol **13**, 183-193.

FOWLER BO (1974) Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution. Inorg Chem **13**, 194-207.

GREGG SJ, SING KSW (1982) Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London.

HANNIG M (2001) Zahnschmelzkristallite, Persönliche Mitteilung.

HENISCH HK (1988) Crystals in gels and Liesegang rings. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

HOAR TP, SCHULMAN JH (1943) Transparent water-in-oil dispersions: olephatic hydro-micelle. Nature **152**, 102-103.

HIX GB, WRAGG DS, WRIGHT PA, MORRIS RE (1998) Synthesis and characterisation of  $\text{Al}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2) \times 3 \text{H}_2\text{O}$ , a layered aluminium carboxymethylphosphonate. J Chem Soc, Dalton Trans, 3359-3361.

JACOBSEN C, WILLIAMS S, ANDERSON E, BROWNE MT, BUCKELY CJ, KERN D, KIRZ J, RIVERS M, ZHANG X (1991) Diffraction-limited imaging in a scanning transmission x-ray microscope. Opt Comm **86**, 351-364.

JAHN W, STREY R (1988) Microstructure of microemulsions by freeze fracture electron microscopy. J Phys Chem **92**, 2294-2301.

- KIBBY CL, HALL WK (1972) Surface properties of calcium phosphates. *Chem Biosurfaces* **2**, 663-729.
- KLEE WE (1970) The vibrational spectra of the phosphate ions in fluorapatite. *Z Krist* **131**, 95-102.
- KNIEP R, BUSCH S (1996) Biomimetisches Wachstum und Selbstorganisation von Fluorapatit-Aggregaten durch Diffusion in denaturierten Kollagen-Matrices. *Angew Chem* **108**, 2788-2791.
- KOUSVELARI EE, BARATZ RS, BURKE B, OPPENHEIM FG (1980) Immunochemical identification and determination of proline-rich proteins in salivary secretions, enamel pellicle, and glandular tissue specimens. *J Dent Res* **59**, 1430-1438.
- KRUSE HH, LAGALY G (1988) Automatische Apparatur zur volumetrischen Gasadsorptionsmessung. *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* **32**, 1096-1100.
- KUHN LT, FINK DJ, HEUER AH (1996) *Biomimetic materials chemistry* (Hrsg. MANN S), VCH Publishers, New York.
- LAGALY G, SCHULZ O, ZIMEHL R (1997) *Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Mit einem historischen Beitrag über Kolloidwissenschaftler von KLAUS BENEKE.* Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- LANDFESTER K (2001) Miniemulionspolymerisation, persönliche Mitteilung.
- LANDFESTER K, BECHTHOLD N, TIARKS F, ANTONIETTI M (1999) Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions. *Macromolecules* **32**, 5222-5228.
- LECLOUX A, PIRARD JP (1979) The importance of standard isotherms in the analysis of adsorption isotherms for determining the porous texture of solids. *J Colloid Interf Sci* **70**, 265-281.
- LEGEROS RZ (1991) *Calcium phosphates in oral biology and medicine. Monographs in Oral Science, Volume 15*, Karger, Basel.
- LEY SV, CAROLINE M, LOW R (1989) *Ultrasound in synthesis.* Springer Verlag, Berlin.

LIN FH, LIN CC, LIU HC, HUANG YY, WANG CY, LU CM (1994) Sintered porous DP-bioactive glass and hydroxyapatite as bone substitute. *Biomaterials* **15**, 1087-1098.

LIPPENS BC, DE BOER JH (1965) Studies on pore systems in catalysts. *J Catal* **4**, 319-323.

LOSEE FL, CUTRESS TW, BROWN R (1974) Natural elements of the periodic table in human dental enamel. *Caries Res* **8**, 123-134.

NAKATSUKA T, KAWASAKI H, ITADANI K (1982) Phosphate coupling agents for calcium carbonate filler. *J Appl Polym Sci* **27**, 259-269.

NIEMEYER J, THIEME J, GUTTMANN P, WILHEIN T, RUDOLPH D, SCHMAHL G (1994) Direct imaging of aggregates in aqueous clay-suspensions by x-ray microscopy. *Prog Colloid Polym Sci* **95**, 139-142.

OSTWALD W (1915) *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*. Steinkopff Verlag, Dresden.

OUTKA DA, STÖHR J, MADIX RJ, ROTERMUND HH, HERMSMEIER B, SOLOMON J (1987) NEXAFS studies of complex alcohols and carboxylic acids on the Si(111) (7x7) Surface. *Surf Sci* **185**, 53-74.

OZIN GA, VARAKSA N, COOMBS N, DAVIES JE, PEROVIC DD, ZILIOX M (1997) Bone mimetics: a composite of hydroxyapatite and calcium dodecylphosphate lamellar phase. *J Mater Chem* **7**, 1601-1607.

PETERS D (1996) Ultrasound in materials chemistry. *J Mater Chem* **6**, 1605-1618.

PRINCE LM (1977) *Microemulsions*. Academic Press Inc., New York.

PROSSER HJ, RICHARDS CP, WILSON AD (1982) NMR spectroscopy of dental materials. II. The role of tartaric acid in glass-ionomer cements. *J Biomed Mat Res* **16**, 431-445.

RIETFORT S (2002) *Synthesen in Miniemulsionen – Strategien zur Verkapselung*. Experimentalarbeit zum „Bachelor of Science in Chemistry“, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

- ROTHE J, DENECKE MA, DARDENNE K (2000) Soft x-ray spectromicroscopy investigation of interaction of aquatic humic acid and clay colloids. *J Colloid Interf Sci* **231**, 91-97.
- ROUFOSSE AH (1984) Investigation of mineral phases of bone by solid-state  $^{31}\text{P}$  MASS NMR. *Biochemistry* **23**, 6115-6120.
- ROUQUEROL F, ROUQUEROL J, SING K (1999) Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic Press, San Diego.
- RUSKA E (1987) Nobel-Vortrag: Das Entstehen des Elektronenmikroskops und der Elektronenmikroskopie. *Phys Bl* **43**, 271-281.
- SCHROEDER HE (1982) *Orale Strukturbioogie, Struktur u. Funktion normaler Hart- u. Weichgewebe d. Mundhöhle*. Thieme, unveränd 2. Aufl., Stuttgart, New York.
- SCHWARZ K, EPPLE M (1998) Biomimetic crystallization of apatite in a porous polymer matrix. *Chem Eur J* **4**, 1898-1903
- SIEBERT H (1966) *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*. Springer Verlag, Heidelberg.
- SILBERNAGL S, DESPOPULOS A (2001) *Taschenatlas der Physiologie*. Thieme Verlag, Stuttgart.
- SIMONUTTI R, COMOTTI A, NEGRONI F, SOZZANI P (1999)  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR of rubber-silica composite materials. *Chem Mater* **11**, 822-828.
- SHINODA K (1983) Solution behavior of surfactants: the importance of surfactant phase and the continuous change in HLB of surfactant. *Progr Colloid Polym Sci* **68**, 1-7.
- STÖHR J, GLAND JL, EBERHARDT W, OUTKA D, MADIX RJ, SETTE F, KOESTNER RJ, DOEBLER U (1997) Bonding and bond lengths of chemisorbed molecules from near-edge x-ray-absorption fine-structure studies. *Phys Rev Lett* **51**, 2414-17.
- SUGIMOTO T (2000) *Fine particles: synthesis, characterization, and mechanisms of growth*. Edited by TADAO SUGIMOTO, Marcel Dekker Inc., New York.

SUGIMOTO T, SAKATA K (1992) Preparation of monodisperse pseudocubic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles from condensed ferric hydroxide gels. *J Coll Interf Sci* **152**, 587-590.

SWISHER RD (1970) Surfactant biodegradation. Marcel Dekker Inc., New York.

THIEME J, NIEMEYER J, GUTTMANN P, WILHEIN T, RUDOLPH D, SCHMAHL G (1994) X-ray microscopy studies of aqueous colloidal systems. *Prog Colloid Polym Sci* **95**, 135-138.

THIEME J, SCHMAHL G, UMBACH E, RUDOLPH D, eds. (1998) X-ray microscopy and spectromicroscopy. Springer-Verlag, Berlin.

TIARKS F, LANDFESTER K, ANTONIETTI M (2001) Encapsulation of carbon black by miniemulsion. *Macromol Chem Phys* **202**, 51-60.

UGELSTAD J, EL-ASSER M, VANDERHOFF JW (1973) Emulsion polymerization: initiation of polymerization in monomer droplets. *Polym Lett* **11**, 503-513.

UZGIRIS EE (1981) Laser doppler spectroscopy: application to cell and particle electrophoresis. *Adv Colloid Interf Sci* **14**, 75-171.

VOLLHARDT KPC (1990) Organische Chemie. 1. korr. Nachdr. d. 1. Aufl., VCH, Weinheim.

WEAST RC (1975) CRC Handbook of chemistry and physics. 56th Edition, CRC Press, Cleveland, Ohio, USA.

WEIMARN VON PP (1908) Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen auf die Form und die Struktur der Niederschläge (russisch). *Annalen Kaiserl Berginstituts zu St Petersburg* **1**, 24 S.

WELZ B (1983) Atomabsorptionsspektrometrie. 3. Aufl., VCH, Weinheim.

WEST AR (1992) Grundlagen der Festkörperchemie. VCH, Weinheim.

WILLIGEROTH SF, BENEKE K, HANNIG M, ZIMEHL R (2002) Preparation strategies for phosphate-based mineral biomaterials. *Progr Colloid Polym Sci* **121**, 1-6.

WILSON AD, PROSSER HJ, POWIS DM (1983) Mechanism of adhesion of polyelectrolyte cements to hydroxyapatite. *J Dent Res* **62**, 590-592.

ZIMEHL R, HANNIG M (2000) Non metallic restorative materials based on glass ionomer cements-recent trends and developments. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* **163**, 55-62.

# LEBENS LAUF

Name: Sören Fritz Willigeroth  
Adresse: Schwefelstr. 17  
24118 Kiel  
Geburtsdatum und -ort: 20.03.1970, Bremervörde/Niedersachsen  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig, keine Kinder

## SCHULAU SBILDUNG

08/1977 – 07/1981 Grunds chule Wiepenkathen, Stade  
08/1981 – 06/1983 Orientierungsstufe Hohenwedel, Stade  
07/1983 – 06/1987 Gymnasium Vincent-Lübeck-Schule, Stade  
08/1987 – 05/1990 Fachgymnasium Technik, Berufsbildende Schulen I, Stade  
05/1990 Abschluß: Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

## BERUFSAU SBILDUNG

08/1990 - 06/1993 Ausbildung zum Chemielaboranten, Elida Gibbs GmbH  
(Unilever), Buxtehude

## HOCHSCHULAU SBILDUNG

10/1993 Beginn des Studiums im Fach Chemie-Diplom,  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
04/1996 Diplom-Chemiker-Vorprüfung  
07/1998 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung  
08/1998 – 07/1999 Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Preetz, Institut für  
Anorganische Chemie, Kiel. Thema der Arbeit:  
**„Darstellung, Kristallstruktur, Spektren und  
Normalkoordinatenanalyse von Oxalatorhodaten(III)“**

## PROMOTION

09/1999 – 02/2003 Doktorarbeit bei Priv. Doz. Dr. R. Zimehl, Institut für  
Anorganische Chemie, Kiel. Thema der Arbeit:  
**„Strategien zur Synthese kolloidaler Fluorapatitpartikel  
und Nanokomposite – Wechselwirkung von Apatit mit  
organischen Reagenzien“**

## PRAKTISCHE TÄTIGKEITEN

06/1993 – 08/1993

Praktikum in der Qualitätskontrolle, Elida Gibbs GmbH, Buxtehude

u. 02/1994 – 03/1994

u. 02/1995 – 03/1995

10/2000/1/2

Assistent im einwöchigen praktischen GdCh Fortbildungskurs: "Experimentelle Kolloidchemie" bei Prof. Dr. Dr. h. c. G. Lagaly, Institut für Anorganische Chemie, Kiel

10/1999 - 03/2001

wissenschaftlicher Angestellter, Klinikum an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. DFG-Projekt mit der Klinik für Kieferorthopädie und dem Institut für Anorganische Chemie, Kiel **„Untersuchung zum Haftverhalten von Glasionomorzementen“**

04/2001 - 02/2003

wissenschaftlicher Angestellter, Institut für Anorganische Chemie, Kiel. Forschungsprojekt mit der Fa. Merz Dental GmbH **„Synthese und Modifizierung fluorapatitartiger Nanopartikel und Mikrofüller“**

## FORTBILDUNG

03/2000

theoretischer GdCh Fortbildungskurs: "Kolloidchemie: Grundlagen und moderne Entwicklungen" bei Prof. Dr. Dr. h.c. G. Lagaly, Institut für Anorganische Chemie, Kiel

09/2002 – 12/2002

wissenschaftliche Weiterbildung, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Englischkurs: Universität und Wissenschaft: Kurs B: Fortgeschrittene

Kiel, 20.12.2002