

Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger

Leibniz-Institut für Polymerforschung
Dresden e.V.

Förderkennzeichen

16SV5340

Vorhabensbezeichnung

Fluidischer Partikel-Transport an Grenzflächen durch aktorisch bewegte Mikrohaare mit schaltbarer Nanostrukturierung -PaTra-

Teilvorhaben: Funktionale Nanostrukturen

Laufzeit des Vorhabens

01.11.2010 – 31.03.2014

Berichtszeitraum

01.04.2011 – 31.03.2014

Projektleiterin: Dr. Petra Uhlmann

1. Zeitlicher Ablauf

Projekttreffen in 2011:

- 18.05.2011 in Freiberg (Kick-off Treffen)
- 15.09.2011 in Dresden
- 15.12.2011 in Aachen

Projekttreffen im Jahr 2012:

- 20.04.2012 in Freiberg
- 28.09.2012 in Berlin
- 13.12.2012 in Dresden

Projekttreffen im Jahr 2013:

- 26.04.2013 in Aachen
- 06.08.2013 in Freiberg
- 08.10.2013 in Dresden

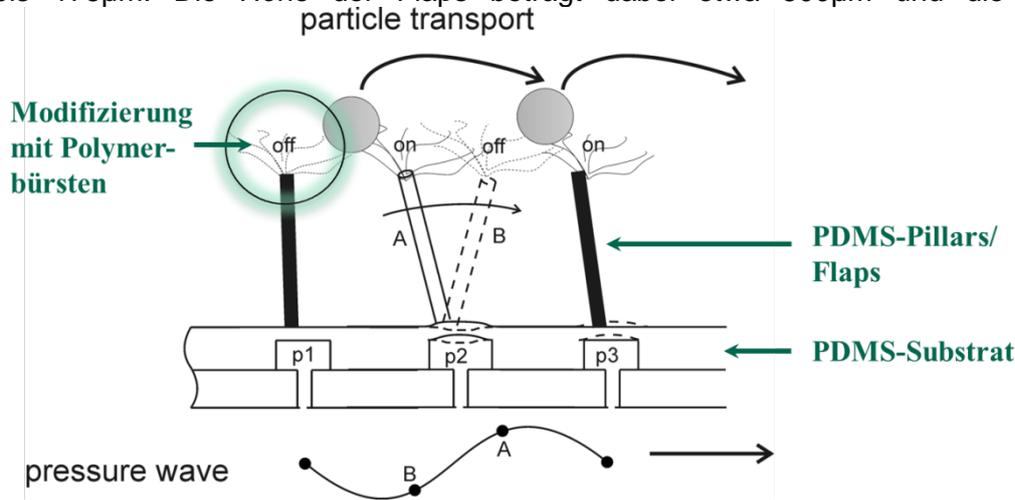
Das Projekt wurde kostenneutral bis zum 31.03.2014 verlängert.

Projekttreffen im Jahr 2014:

- 27.11.2014 in Freiberg (Abschlusstreffen)

1. Konzept

Der aktive Transport von Flüssigkeiten oder Suspensionen entlang von Grenzflächen unterliegt starken Wechselwirkungen von chemischen, physikalischen und thermodynamischen Prozessen. Zum einen sind große Energieeinträge notwendig, um vergleichsweise breite Feldwirkungen und somit flächenhafte Wirkungen in diesen dünnen wandnahen Schichten zu erzielen. Andererseits bietet die Natur eine Vielzahl von Beispielen des aktiven Transports an Grenzflächen auf Basis von Oberflächen mit aktiven Mikrostrukturen, deren Wirkung erst über deren passive oder aktive Strukturierung möglich wird und auf diese Weise einen effizienten filmähnlichen Transport ermöglicht. Das Gesamtziel des Projektes war die Entwicklung von solchen aktiven Oberflächen, die als „freie“ Grenzflächen zum wandnahen Transport von Mikro- und Nanopartikeln eingesetzt werden können, ohne dass diese in Kontakt mit dem „Boden“ der Grenzfläche gelangen. Die Transportfähigkeit des PaTra wird durch eine mikroaktorische Folie erzeugt. Sie dient der Manipulation des Fluids und der Partikel. Die PaTra-Folien haben typischerweise eine Periodizität von 1mm, die sich aus 400µm Wandstruktur und 600µm Membran zusammensetzt. Aufgrund von Fertigungsschwankungen beträgt die Dicke der Membran 110 bis 175µm. Die Höhe der Flaps beträgt dabei etwa 500µm und die Breite 50µm.



Schema 1: Oberflächenfunktionalisierung von Mikrostrukturen für den aktiven Transport entlang von Grenzflächen

Aufgabe des IPF im Projekt war es, funktionale Nanostrukturen durch Einsatz von Nanomaterialien (Kohlenstoff-Nanoröhren und Polymer-Bürsten) herzustellen, diese an die Mikrohaare (Flaps) anzubinden und ein Schaltverhalten nachzuweisen (vgl. Schema 1).

Das Projektvorhaben verfolgte den Ansatz, mikrostrukturierte Polydimethylsiloxan (PDMS)-Oberflächen (Pillar) in Form von Bündeln von Mikrohaaren zu entwickeln (Zilien, Flaps), die an ihren Spitzen mit faserartigen langen Carbon-Nano-Tubes (CNTs) und/oder nanostrukturierten Polymerbürsten beschichtet sind und mikropneumatisch induziert ausgelenkt werden. Die schaltbaren Adhäsionseigenschaften der Polymerbürsten (hydrophob / hydrophil) ermöglichen - bei Anregung von Wanderwellen / Kippschwingungen der Mikrohaare - einen gezielten Transport von suspendierten Partikeln entlang der oberen Polymerbürstenschicht von Haarbündel zu Haarbündel, ohne dass die Partikel an die Grundfläche gelangen.

Das IPF Dresden war dabei für die Entwicklung einer polymeren Beschichtung der Flaps verantwortlich. Durch definierte Systeme aus endgruppenfunktionalisierten Polymeren sollte die fluidische Transportwirkung der aktuatorisch bewegten Mikrohaare erzielt werden. Dabei sollen die Flaps mit oder ohne CNTs mit einer Hülle aus Polymerbürsten versehen und dabei der Prozess entwickelt werden, die PaTra-Folien mit schaltbaren temperatur-sensitiven (PNiPAAm, hydrophob/moderat hydrophil) als auch pH-sensitiven (Polyacrylsäure, sehr hydrophil) Polymerbürsten auszurüsten.

2. Schichtentwicklung

PNiPAAm-Polymerbürstenschichten

Zur thermisch induzierten Schaltung des Benetzungszustandes sowie der Adhäsion wurde das temperatursensitive Polymer Poly-*N*-isopropylacrylamid (PNiPAAm), welches eine Lower Critical Solution Temperature (LCST) bei 32°C aufweist, ausgewählt. Das carboxyendgruppenfunktionalisierte Polymer konnte über eine polymere Haftvermittlerschicht (Polyglycidylmethacrylat (PGMA)) zunächst erfolgreich auf planaren Siliziumdioxid-Wafern (Si-Wafer, Referenz) kovalent angebunden werden. Abbildung 1 zeigt schematisch den „grafting-to“ Anbindungsmechanismus von endgruppenfunktionalisierten Polymerketten zur Erzeugung einer schaltbaren Polymerbürstenschicht. Aus Abbildung 2 wird das Schaltprinzip zwischen den beiden Benetzungszuständen hydrophil und hydrophob dieser temperatursensitiven Polymerbürstenschicht ersichtlich.

Die Versuche auf Si-Wafern dienen als analytische Referenz (Schichtdicke, Schaltamplitude) für die nachfolgenden Polymerbürstenpräparationen am mit PDMS (30 nm) dünn-beschichteten Si-Wafer (PDMS-Wafer) und den strukturierten PDMS-Substraten (Pillars, RWTH Aachen sowie IPF Dresden).

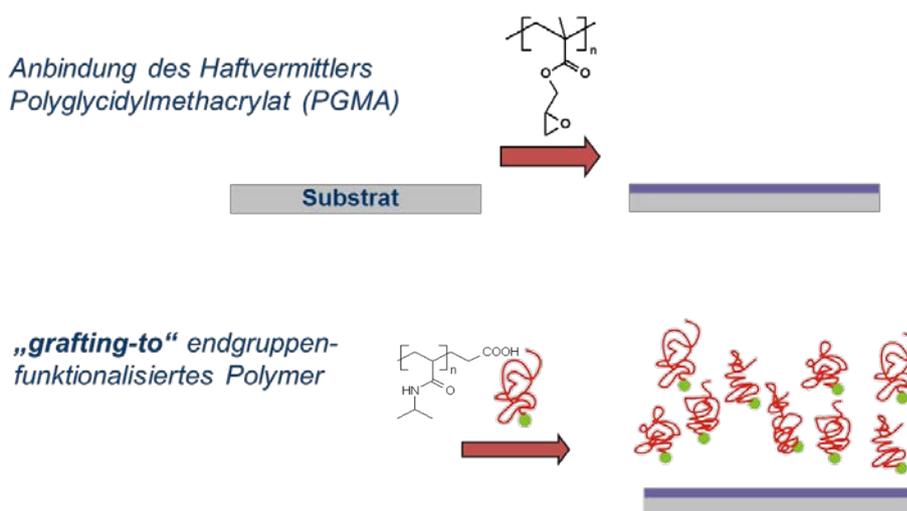


Abb. 1: Schematische Darstellung zur Herstellung von Polymerbürstenschichten

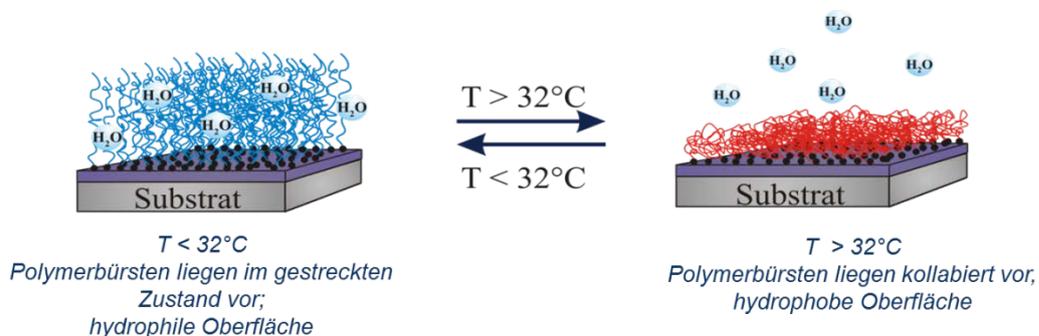


Abb. 2: Schaltprinzip der PNiPAAm-Polymerbürstenschichten (LCST-Verhalten)

Nach umfangreichen Optimierungsmaßnahmen (Variation der Molmasse von PNiPAAm, Konzentration von Haftvermittler PGMA und Polymer PNiPAAm, Lösungs- und Extraktionsmittel, Applikationsmethode (spin- bzw. dip-coating) bezüglich der Polymerbürstenpräparation auf PDMS-Substraten konnte ein temperaturabhängiges Schaltverhalten der PNiPAAm-Bürstenschicht mittels Kontaktwinkelmessung und anhand von Quellungsmessungen nachgewiesen werden. Als System mit der größten Schaltamplitude und damit favorisiert wurde PGMA mit Mn:17500g/mol und das carboxy-funktionalisierte PNiPAAm von PSS aus Mainz mit Mn: 135000 g/mol, welches via dip-coating auf den Substraten appliziert wurde. Die dip-coating Prozedur wurde hinsichtlich der zu beschichtenden Pillars gewählt, um sicher zu gehen, dass alle Zilien mit ausreichend Polymer beschichtet wurden. Abbildung 3 zeigt die Kontaktwinkelwerte aus der Untersuchung des temperaturabhängigen Schaltverhaltens der Polymerbürstenschicht auf PDMS-Wafer zwischen 20°C und 40°C. Es konnte dabei eine Schaltamplitude von 18° erzielt werden.

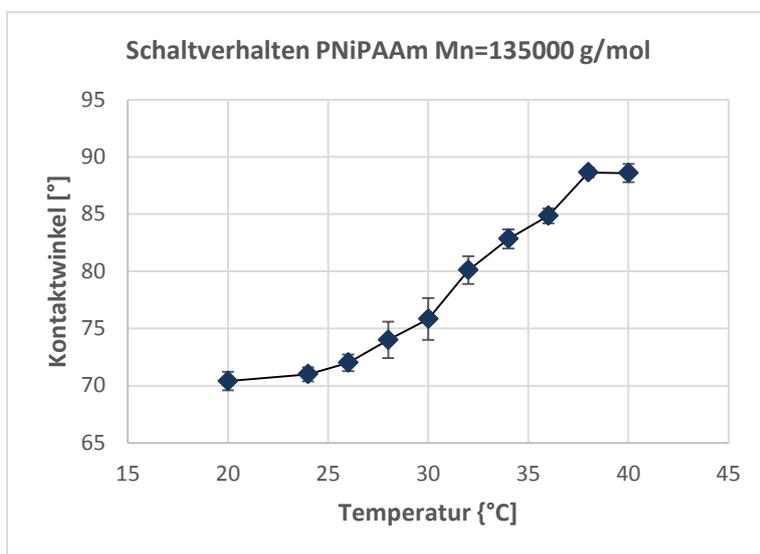


Abb.3: Temperaturabhängiges Schaltverhalten PNiPAAm (Mn=135000g/mol) auf PDMS-Wafer; Schaltamplitude: 18°)

Mit dem Ziel die Schaltamplitude der Bürstenschicht zu erhöhen, wurden verschiedene Versuche, u.a. der Einfluss der Schichtdicke der PGMA Haftvermittlerschicht sowie die Molmasse von PNiPAAm, durchgeführt. Tabelle 1 zeigt die ermittelten Werte aus den Versuchen zur Variation der PGMA-Schichtdicke über die Konzentration der Lösung während der Applikation auf PDMS-Wafern.

Tabelle 1: Variation der Schichtdicke der PGMA-Haftvermittlerschicht

d (PDMS) O ₂ -Plasma	M (PGMA)	c (PGMA)	d (PGMA) n. Extrakt.	c (PNiPAAm)	dip-coating	d (PNiPAAm) Wasser
27,3 nm	17500 g/mol	1 wt%	4,1 nm	2 %	1,5 mm/s	10,2 nm
26,8 nm		0,5 wt%	4,1 nm			10,5 nm
27,6 nm		0,1 wt%	4,0 nm			9,7 nm

Die beschichteten Substrate wurde anschließend wieder mittels temperaturabhängiger Kontaktwinkelmessung untersucht sowie die Schaltamplitude ermittelt. Abbildung 4 zeigt das

dazu temperaturinduzierte Schaltverhalten der Schichten. Es konnten folgende Schaltamplituden ermittelt werden: PGMA (1wt%) = 20°; PGMA (0,5 wt%) = 18° und für PGMA (0,1 wt%) = 16°.

Beim Vergleich dieser Werte stellte sich heraus, dass sich eine 1 wt%ige PGMA-Lösung für die weiteren Beschichtungen am geeignetsten war, obwohl die Schichtdicken an PGMA nach der Extraktion bei allen Versuchen vergleichbare Werte annahmen.

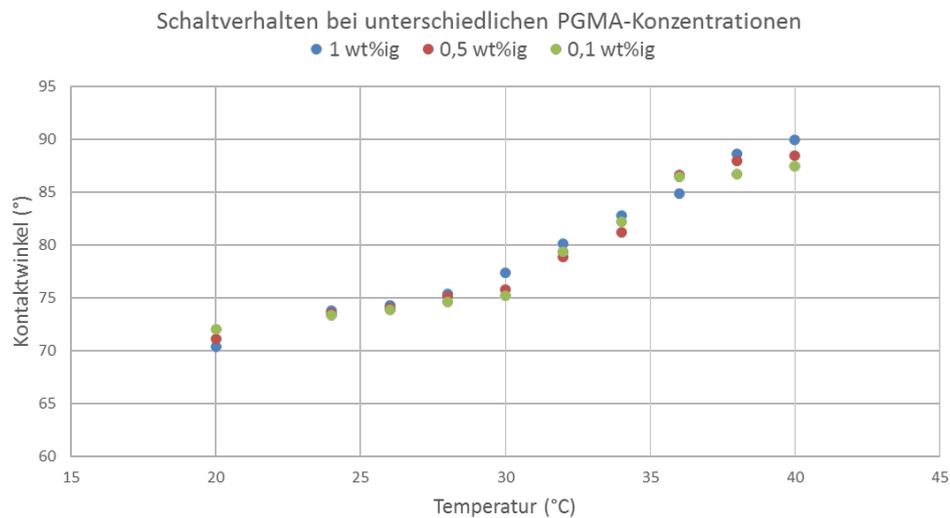


Abb.4: Schaltverhalten von PNiPAAm bei unterschiedlicher PGMA-Konzentration

Eine weitere Möglichkeit die Schaltamplitude zu beeinflussen, war die Wahl eines PNiPAAm mit einer geringeren Kettenlänge. So wurden Versuche mit PNiPAAm Mn=45000 g/mol durchgeführt und zusätzlich die PGMA-Konzentration variiert, um die Ergebnisse mit der länger-kettigen Polymerbürsten (PNiPAAm Mn=135000 g/mol) vergleichen zu können. Tabelle 2 zeigt die dazugehörigen Konzentrationen und Schichtdicken.

Tabelle 2: Variation der Molmasse von PNiPAAm (Mn=45000 g/mol) sowie der PGMA Schichtdicke

d (PDMS) O ₂ -Plasma	M (PGMA)	c (PGMA)	d (PGMA) n. Extrakt.	c (PNiPAAm) (45.000 g/mol)	dip-coating	d (PNiPAAm) Wasser
27,5 nm	17500 g/mol	0,5 wt%	4,4 nm	2 %	1,5 mm/s	9,0 nm
27,2 nm		0,05 wt%	4,8 nm			8,0 nm

Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse der temperaturabhängigen Kontaktwinkelmessungen. Die Schaltamplituden lagen für PGMA (0,5 wt%) bei 20° und für PGMA (0,05 wt%) bei 16°. Beim Vergleich des kurz-kettigen PNiPAAm zum PNiPAAm Mn=135000 g/mol (Schaltamplitude: 20°) gibt es keine wesentlichen Unterschiede oder Erhöhung der Schaltamplitude.

Als System für weitere Versuche mit dem temperatursensitiven PNiPAAm wurde daher PGMA mit Mn:17500g/mol (1wt%) und das carboxy-funktionalisierte PNiPAAm von PSS aus Mainz mit Mn: 135000 g/mol, welches via dip-coating auf den Substraten appliziert wurde, gewählt.

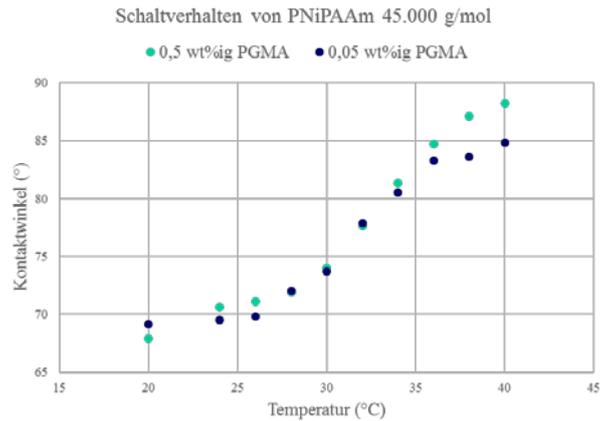


Abb.5: Schaltverhalten von PNiPAAm (Mn=45000 g/mol) bei unterschiedlichen PGMA-Konzentrationen

Weiterhin wurde von PNiPAAm-Bürstenschichten auf Si-Wafern das temperaturabhängige Quellverhalten ellipsometrisch untersucht. Abbildung 6 zeigt die Resultate des Quellens und Entquellens der Schicht in einem Temperaturbereich zwischen 24°C und 40°C.

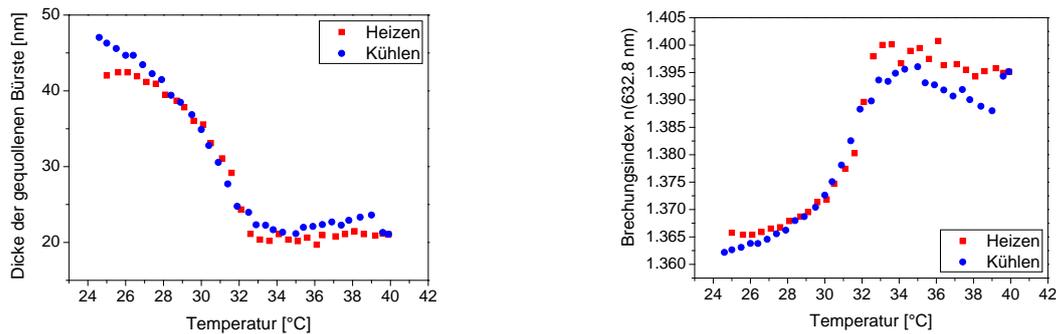


Abb.6: Temperaturabhängige Quellungsmessung (Trockenschichtdicken: SiO₂: d=1.61 nm (wellenlängenabhängiger Brechungsindex entspricht Tabellenwerten: NTVE_JAW), PGMA: d=2.55 nm (fester Brechungsindex: n=1.525), PNiPAAm-Bürste: d=12.0 nm (n(632 nm)=1.429; Cauchy-Parameter: A=1.429, B=0)

Des Weiteren war es bei der Beschichtung der Pillars nicht möglich, die bekannte Prozedur der Bürstenapplikation, speziell den Extraktionsschritt aus dem Lösungsmittel THF zu verwenden. Die dünnen PDMS-Folien verformten sich irreversibel stark bei längerem Kontakt mit diesem Lösungsmittel und waren demzufolge für eine weitere Verwendung unbrauchbar. Im nächsten Schritt wurde demzufolge ein geeignetes Lösungsmittel zur PNiPAAm-Applikation gesucht. Dabei wurden Untersuchungen in Wasser, Ethanol, Methanol und iso-Propanol auf Si-Wafern durchgeführt. Abbildung 7 zeigt eine Gegenüberstellung der temperaturabhängigen Kontaktwinkelwerte der Bürstenschicht nach dem Extraktionsschritt aus dem jeweiligen Lösungsmittel. Dabei zeigen die Kontaktwinkeldaten der Bürstenschichten nach einer Extraktion aus Wasser vergleichbare Werte zur Extraktion aus THF. Dieses Ergebnis konnte ebenfalls erfolgreich auf PDMS-Substraten nachgewiesen werden. Demzufolge eignete sich Wasser gut als Extraktionsmedium während der Beschichtungsprozedur für PDMS-Pillars.

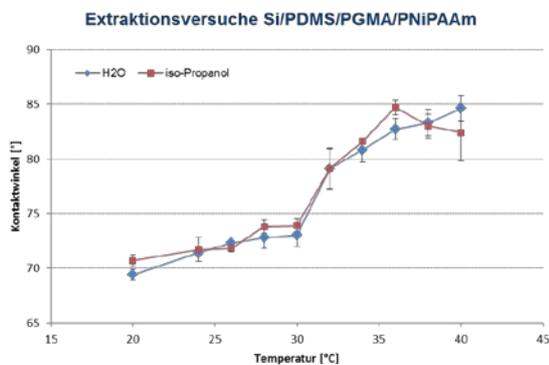
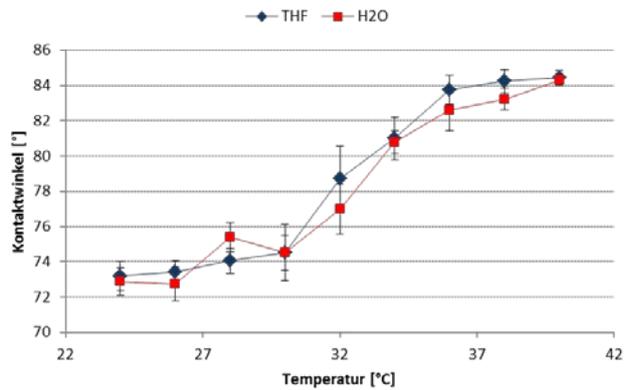
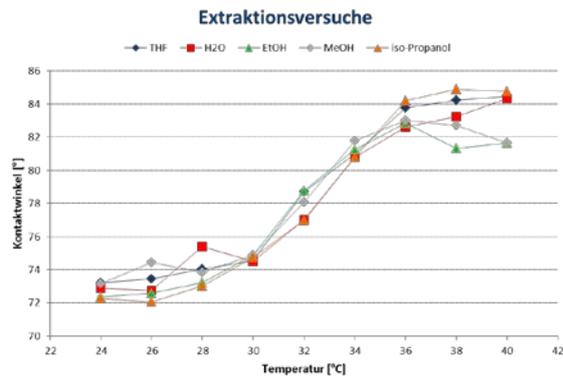


Abb.7: Optimierung des Extraktionsschrittes; Gegenüberstellung der temperaturabhängigen Kontaktwinkelwerte der Bürstenschichten extrahiert aus THF, Wasser, iso-Propanol, Ethanol, Methanol

Die nachfolgende Abbildung 8 zeigt die erfolgreiche PNiPAAm-Applikation auf PDMS-Pillars. Die Substrate wurden am IPF mit Hilfe einer geeigneten Maske (RTWH Aachen) hergestellt, anschließend beschichtet und auf ihr Schaltverhalten mittels temperaturabhängiger Kontaktwinkelmessung untersucht. Es konnte zwischen 68° und 90° reversibel geschaltet und somit eine Schaltamplitude von 22° ermittelt werden.

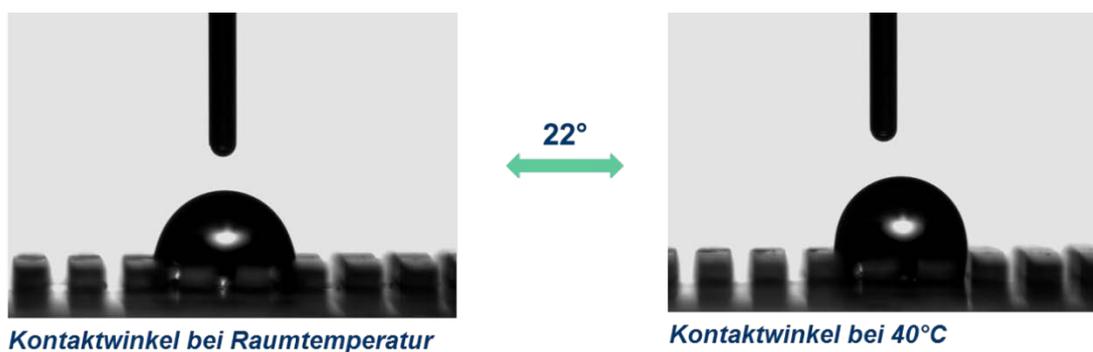


Abb.8: temperaturabhängige Kontaktwinkelmessung auf PNiPAAm- beschichteten PDMS-Pillars

Für eine spätere Anwendung der Bürstenschicht als Partikeltransporter im Strömungskanal war es außerdem erforderlich, das Schaltverhalten der Polymerbürsten nicht nur im herkömmlichen Medium Wasser sondern auch im Wasser/Glycerin Gemisch (Dichte: 1,05 g/cm³) zu testen. Dazu wurden die Schichten in dem oben genannten Gemisch für 2h gelagert und anschließend temperaturabhängige Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Die ermittelte Schaltamplitude von 24° im Vergleich zur Schaltamplitude ermittelt im Wasser von 20° lässt keine wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Medien erkennen (siehe Abb. 9).

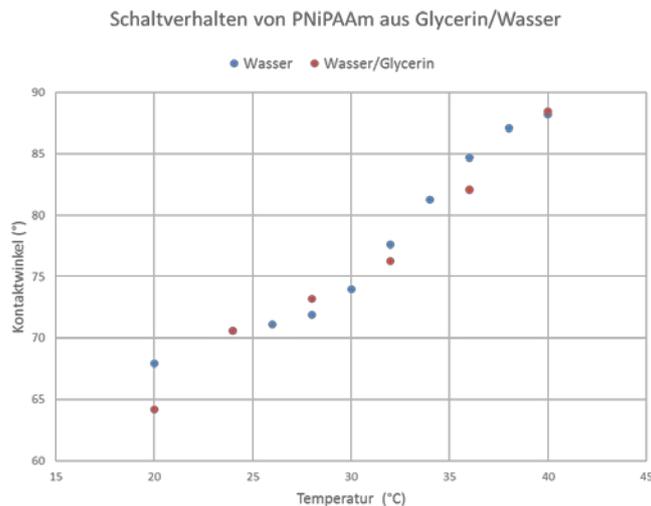


Abb.9: Schaltverhalten einer PNiPAAm-Bürstenschicht aus einem Glycerin/Wasser Gemisch

Anhand dieser Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass eine Applikation einer PNiPAAm-Schicht auf PDMS-Pillars möglich sowie eine temperaturinduzierte Schaltbarkeit der Bürstenschicht im hydrophoben Bereich nachweisbar war. Somit konnten Substrate vom IPF angefertigt werden, die anschließend für Untersuchungen eines gerichteten Partikeltransportes im Strömungskanal getestet wurden.

AFM - Kraftabstandsmessungen

Des Weiteren wurden am IPF AFM-Kraftmessungen zwischen einem unbehandelten SiO₂-Partikel (kugelförmig) und einer PNiPAAm-Bürstenschicht auf Si-Wafer als auch PDMS-Wafer durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass im Temperaturbereich von 25°C bis 31°C die Polymerbürsten im gequollenen Zustand vorlagen. Ein Rückzug der SiO₂-Kugel von der beschichteten Substratoberfläche zeigte in diesem Bereich mit zunehmender Temperatur eine abnehmende Adhäsion. Ab einer Temperatur von 34°C lagen die Polymerbürsten kollabiert an der Substratoberfläche vor, d.h. es existierte ein hydrophobes Benetzungsverhalten. Ab dieser Temperatur waren keine Wechselwirkungen mehr zwischen SiO₂-Kugel und Oberfläche zu verzeichnen. Es wurde somit demonstriert, dass die Wechselwirkungskräfte zwischen Siliziumdioxid-Mikropartikeln und Partikeltransporteroberfläche (PDMS-Substrat) durch Temperaturschaltung der

Bürstenbeschichtung gezielt verändert (Adhäsion bei Raumtemperatur/ keine Adhäsion ab 34°C) werden können.

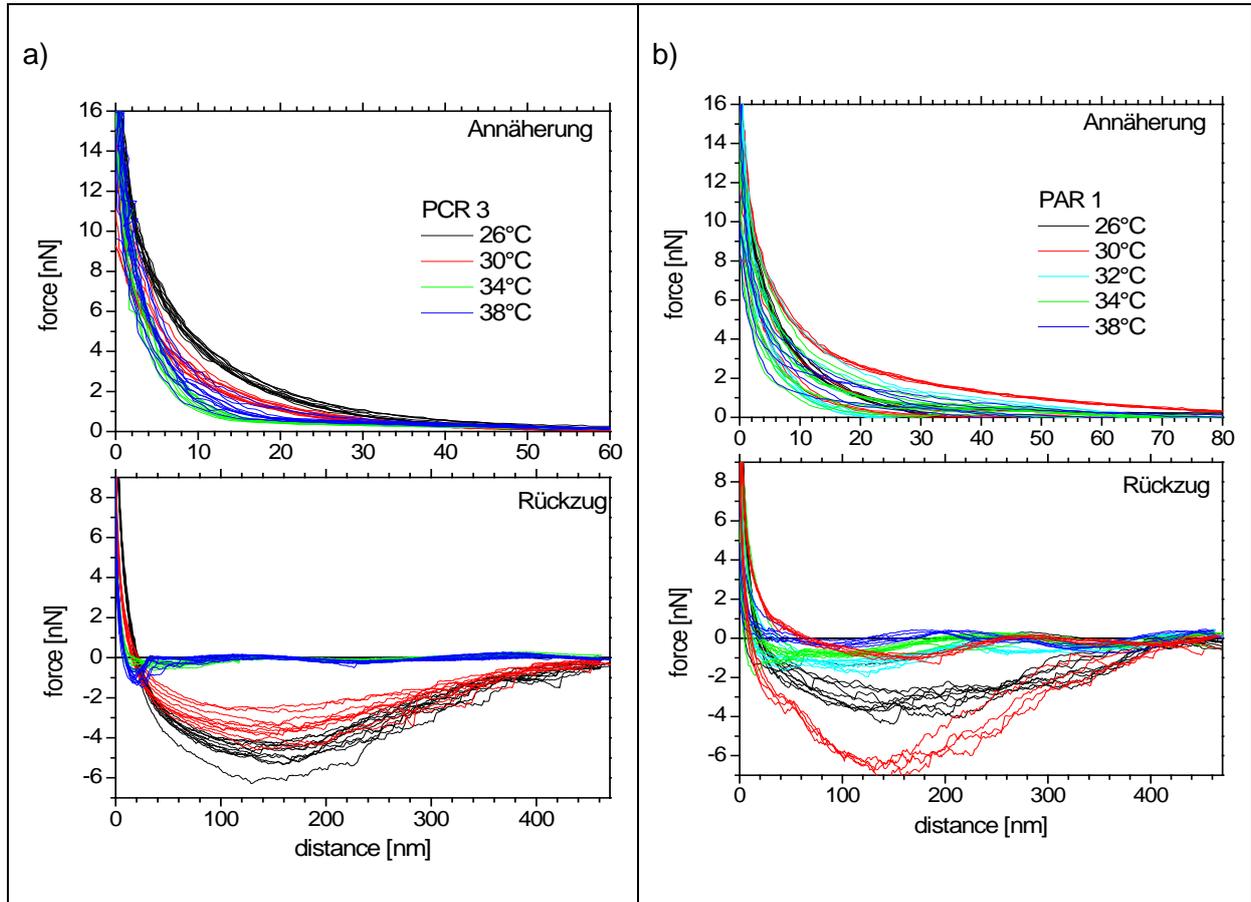


Abb.10: Kraftabstandskurven von PNIPAAm-Polymerbürstenschichten auf a) Si-Wafern, b) auf PDMS-Wafern

Polyacrylsäure (PAA)-Bürstenschichten

Die Schichtentwicklung von PAA-Schichten für die Flaps (PDMS-Pillars) erfolgte wie für die PNIPAAm-Schichten schrittweise: zuerst wurden die Polymerbürsten aus Siliziumwafern als Modellsubstrate, dann auf Si-Wafern mit einer PDMS-Schicht und erst zum Schluss auf den Flaps via dip-coating appliziert. Die Bedingungen der Schichtpräparation sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Parameter der Schichtpräparation von PAA-Bürsten

d (PDMS) O ₂ -Plasma	M (PGMA)	c (PGMA)	d (PGMA)	c (PAA)	dip-coating	d (PAA) Ethanol
29,9 nm	17500 g/mol	0,05 wt%	4,7 nm	2 %	1,5 mm/s	4,0 nm

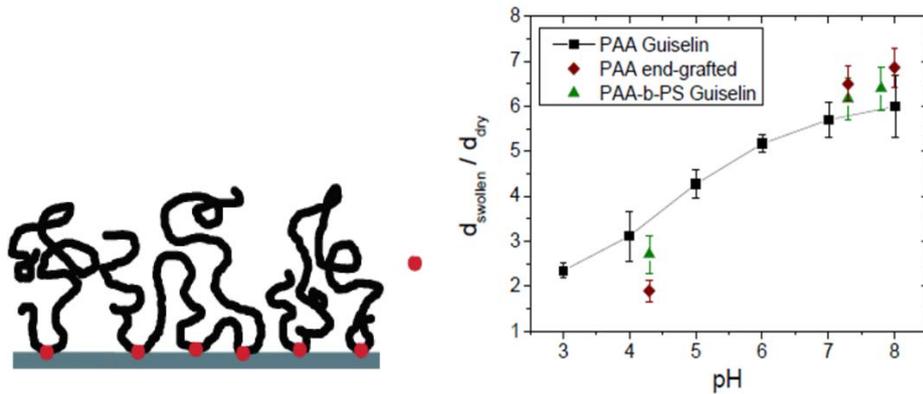


Abb.11: Schematische Darstellung von PAA Gueiselin-Bürstenbeschichtungen (links), pH-abhängiges Schaltverhalten von PAA-Bürsten(rechts, Eva Bittrich, Dissertation TU Dresden 2010)

PAA-Bürsten sind als Polyelektrolyte pH-sensitiv, d.h. durch die Verwendung dieser Polymere wurde als zweite Schaltmöglichkeit eine Änderung des pH-Wertes im mikrofluidischen System realisiert. Ein Schema der hergestellten sogenannten Gueiselin-Bürsten ist in Abb. 11 links dargestellt. Gueiselin-Bürsten entstehen, wenn Polymerketten nur über wenige Anknüpfungspunkte an das Substrat angebunden werden, so dass die entstehenden Schlaufen lang genug sind damit sich diese Bürsten hinsichtlich Quellung und Schalteigenschaften wie Bürsten verhalten, die aus endfunktionalisierten linearen Polymeren hergestellt wurden (vgl. Abb. 1). Das Verhalten solcher Bürsten wurde in grundlegenden Arbeiten im Detail untersucht (Eva Bittrich, Dissertation TU Dresden 2010). Die Ergebnisse dieser Arbeiten (pH-Schaltbarkeit, Abb. 11 rechts) wurden im PaTra-Projekt auf PDMS-Flaps übertragen und genutzt um schaltbare Flaps herzustellen.

pH3
PAA1 47°

pH6
41°

pH9
27°



Abb.12: pH-abhängige Kontaktwinkelmessungen auf PAA beschichteten PDMS-Pillars

Hydrophilere (pH-schaltbar) und hydrophobere (temperaturschaltbar) Modifizierung der Pillars stand zur Verfügung.

Das Schaltverhalten PAA-modifizierter Flaps ist in Abb. 12 dargestellt. Man sieht, dass die PDMS-Pillars durch die Oberflächenfunktionalisierung einen deutlich hydrophileren Charakter bekamen. Durch pH-Wert-Änderungen konnte eine Schaltung der Benetzbarkeit im hydrophilen Bereich gezeigt werden. Das Schaltregime änderte sich in Wasser-Glycerin-Mischungen nicht.

Weiterhin wurden pH und salzkonzentrationsabhängige Kraft-Abstands-Messungen auch an diesen Bürsten mit der „Colloidal Probe“-Technik durchgeführt (vergleiche Veröffentlichung 15 unter Pkt. 3). Es zeigte sich, dass die Wechselwirkung von PAA-Bürsten mit Siliziumdioxid bzw. Polystyren-Mikropartikeln über den pH-Wert gesteuert werden kann.

Weiterhin war geplant, zusätzlich zur Nanofunktionalisierung mit Polymerbürsten eine 3D-Nanostruktur auf die Mikro-Struktur der PDMS-Pillars aufzubringen. Dazu wurden unterschiedliche Carbon-Nanotubes (CNTs) getestet.

Aufgrund der unzureichenden Ergebnisse unter Einsatz von kommerziellen Multiwalled (MW)-CNTs (Fa. cheaptubes) wurde ein neuer Ansatz unter Verwendung von CNT-Forests (zur Verfügung gestellt vom Fraunhofer Institut für Elektronische Nanosysteme (ENAS), Chemnitz) verfolgt. Die senkrecht zum Substrat aufgewachsenen MW-CNTs sollten bei diesem neuartigen Ansatz zunächst mittels Sauerstoffplasma endfunktionalisiert und anschließend auf die mit PGMA-modifizierten PDMS-Substrate angebunden werden.

Die zur Verfügung gestellten CNT-Forests wurden zunächst mittels REM und Kontaktwinkelmessung charakterisiert (Abbildung 2) und anschließend mit sauerstoffhaltigem Niederdruckplasma aktiviert. Nach einer Optimierung der Parameter lag der Kontaktwinkel vor der Plasmabehandlung bei $\theta_a = 156^\circ$ (Abbildung 2), nach der Plasmabehandlung wiesen die CNTs ein superhydrophiles Benetzungsverhalten auf.

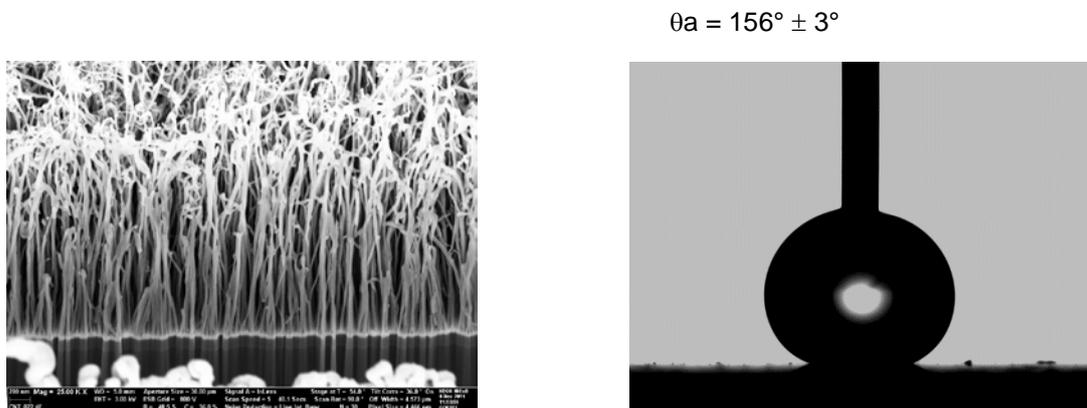


Abb. 13: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt von CNT-Forests (ENAS) (links), Kontaktwinkel der unbehandelten Oberfläche

Aufgrund der erfolgreichen Aktivierung der CNTs war es nun möglich, diese mit PNiPAAM-COOH zu beschichten. Via Spin-Coating wurde zunächst eine PGMA-Haftvermittlerschicht auf die CNTs aufgebracht und mittels Kontaktwinkelmessung kontrolliert. Der Kontaktwinkel lag bei $\theta_a = 72^\circ$. Demzufolge konnte von einer erfolgreichen Anbindung von PGMA an die CNTs ausgegangen werden. Im nachfolgenden Schritt wurde das endgruppenfunktionalisierte PNiPAAM an die Oberfläche gegrattet. Kontaktwinkelmessungen ergaben einen Wert von $\theta_a = 19^\circ$. Anhand dieses Ergebnisses wird vermutet, dass sich keine vollständige Polymerbürstenschicht auf den CNTs ausgebildet hat. XPS-Untersuchungen zeigten ein deutliches Stickstoffsignal, das für eine Immobilisierung von PNiPAAM-Ketten an den CNTs sprach. Jedoch war aus dem XPS-Spektrum weiterhin ein hoher graphitischer Kohlenstoffanteil erkennbar. Aus diesem Ergebnis geht hervor, dass die CNTs nicht vollständig mit einer Polymerschicht bedeckt waren und somit die Pfropfdichte an Polymerketten zu gering ist, um eine funktionsfähige Polymerbürstenschicht ausbilden zu können. Diese Resultate bestätigten auch die Kontaktwinkeldaten.

Die Ergebnisse zeigen, dass für eine Modifikation von CNT-Forests mit Polymerbürsten noch umfangreiche Optimierungsarbeit notwendig gewesen wären.

Neben den Versuchen zur Modifikation von CNT-Forests liefen auch Versuche zur Immobilisierung von Kohlefasern auf Si-Wafern und PDMS-Substraten. Diese wurden dem IPF vom Institut für Textilmaschinen und Textile Hochleistungswerkstofftechnik der TU

Dresden zur Verfügung gestellt. Die Kohlefasern wurden über einen Zweikomponentenepoxidharzkleber auf den oben genannten Substraten nach einer Optimierung der Prozedur erfolgreich immobilisiert und erzeugten dort ungeordnete Strukturen, die für anschließende Versuche ungeeignet waren.

Das Konsortium entschied sich deshalb im weiteren Projektverlauf von der Verwendung von CNTs oder vergleichbare Materialien aus Kosten- und Zeitgründen abzusehen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Aufgabe des IPF im Projekt war es, funktionale Nanostrukturen durch Einsatz von Nanomaterialien (Kohlenstoff-Nanoröhren und Polymer-Bürsten) herzustellen, diese an die Mikrohaare (Flaps) anzubinden und ein Schaltverhalten nachzuweisen.

Den Hauptteil der Arbeiten des IPF im Projekt nahm die Beschichtung von PDMS-Flaps mit Polymerbürsten ein. Die Funktionalisierung und Beschichtung von PDMS ist nicht trivial, wurde jedoch erfolgreich durchgeführt. Es gelang auf verschiedenen PDMS-Substraten schaltbare Polymerbürstenschichten mit der erforderlichen Reproduzierbarkeit und Stabilität für die Anwendung im mikrofluidischen PaTra herzustellen. Neben einer temperatur-schaltbaren moderat hydrophilen wurde eine pH-sensitive sehr hydrophile Nanofunktionalisierung auf in Aachen hergestellten mikroaktorischen (hydrophoben) Folien aufgebracht und für Versuche zum Partikeltransport im Strömungskanal in Freiberg zur Verfügung gestellt.

Das IPF hat dadurch das Anwendungsspektrum von schaltbaren Polymerbürstenbeschichtungen auf PDMS-Substrate und mikrofluidische Systeme erweitert.

Bei Versuchen mit dem im Projekt entwickelten Demonstrator des PaTra in Freiberg stellte sich heraus, dass die zur Schaltung der Wechselwirkungskräfte zwischen der mit PNIPAAm-Bürsten modifizierte Flap-Oberfläche und den Partikeln notwendige Temperaturänderung (von Raumtemperatur auf ca. 35°C) den E-Modul der Flaps und die kinematische Viskosität der Flüssigkeit so sehr ändert, dass eine einfache Ermittlung des Zusammenhanges zwischen Wechselwirkungskräften und Partikeltransport nicht möglich ist. Hier sind Versuche unter Variation verschiedener Parametersets gekoppelt mit der Modellierung der Fluidynamik in Abhängigkeit von der Temperatur notwendig, die Gegenstand eines Folgeprojektes sein können.

Außerdem wurde eine zusätzliche 3D Nanotrukturierung mittels CNTs getestet, aber aus Zeit- und Kostengründen nicht weiterverfolgt.

3. Im Zeitraum verfasste Publikationen, Auswahl besuchter Konferenzen

1. Uhlmann, P. ; Bittrich, E. ; König, U. ; Ueda, Y. ; Burkert, S. ; Eichhorn, K.-J. ; Hanke, T. ; Stamm, M. : Control and switching of protein adsorption and cell adhesion by polymer brushes made by the "grafting-to" approach. - 245th ACS National Meeting & Exposition. - New Orleans, USA, 07.04.2013 - 11.04.2013 (Vortrag)
2. Psarra, E. ; König, U. ; Eichhorn, K.-J. ; Stamm, M. ; Uhlmann, P. : Investigation of the effect of polymer structure on intrinsic properties and interfacial interactions of PNIPAAm polymer brushes. - in: PMSE preprints / Division of Polymeric Materials Science and Engineering. - Washington : American Chemical Society, 2013. - ISBN 0743-0515
3. Furchner, A. ; Bittrich, E. ; Uhlmann, P. ; Eichhorn, K.-J. ; Hinrichs, K.: In-situ characterization of the temperature-sensitive swelling behavior of poly(N-

isopropylacrylamide) brushes by infrared and VIS ellipsometry. - Thin Solid Films 541 (2013), 41-45

4. A. Rockenbach, M. Kunder, P. Uhlmann, C. Brücker, A. Hess, U. Schnakenberg: Fluidischer Partikeltransport an Grenzflächen durch aktorisch bewegte Mikrohaare mit schaltbarer Nanostrukturierung: Mikrosystemtechnik Kongress 2013, Oktober 14 – 16, 2013, Aachen, Germany (2013)
5. A. Rockenbach, M. Kunder, P. Uhlmann, C. Brücker, A. Hess, U. Schnakenberg: Fluidic Particle Transport at Interfaces through Actuating Micro-hairs with Switchable Nano Structure: Microsystem Technology in Germany 2014, Berlin, Germany (2014), ISSN 2191-7183
6. König, M.; Kasputis, T.; Schmidt, D.; Rodenhausen, K. B.; Eichhorn, K.-J.; Pannier, A. K.; Schubert, M.; Stamm, M.; Uhlmann, P. Combined QCM-D/GE as a tool to characterize stimuli-responsive swelling of and protein adsorption on polymer brushes grafted onto 3D-nanostructures Analytical and Bioanalytical Chemistry 406 (2014) 7223-7242
7. Elmahdy, Mahdy M.; Drechsler, A.; Bittrich, E.; Uhlmann, P.; Stamm, M. Interactions between silica particles and poly(2-vinylpyridine) brushes in aqueous solutions of monovalent and multivalent salts Colloid and Polymer Science 292 (2014) 1999-2012
8. Rauch, S.; Uhlmann, P.; Eichhorn, K.-J. In situ spectroscopic ellipsometry of pH-responsive polymer brushes on gold substrates Analytical and Bioanalytical Chemistry 405 (2013) 9061-9069
9. Rauch, S.; Eichhorn, K.-J.; Kuckling, D.; Stamm, M.; Uhlmann, P.: Chain extension of stimuli-responsive polymer brushes: a general strategy to overcome the drawbacks of the "Grafting-to" approach Advanced Functional Materials 23 (2013) 5675-5681
10. Drechsler, A.; Synytska, A.; Uhlmann, P.; Stamm, M.; Kremer, F. Tuning the adhesion of silica microparticles to a poly(2-vinyl pyridine) brush: an AFM force measurement study Langmuir 28 (2012) 15555-15565
11. Bittrich, E.; Burkert, S.; Müller, M.; Eichhorn, K.-J.; Stamm, M.; Uhlmann, P. Temperature sensitive swelling of poly(N-isopropylacrylamide) brushes with low molecular weight and grafting density Langmuir 28 (2012) 3439-3448
12. Bittrich, E.; Rodenhausen, K. B.; Eichhorn, K.-J.; Hofmann, T.; Schubert, M.; Stamm, M.; Uhlmann, P. Protein adsorption on and swelling of polyelectrolyte brushes: A simultaneous ellipsometry-quartz crystal microbalance study Biointerphases : An Open Access Journal for the Biomaterials Interfaces Community 5 (2010) 159 (9 pages)
13. Aulich, D.; Hoy, O.; Luzinov, I.; Brücher, M.; Hergenröder, R.; Bittrich, E.; Eichhorn, K.-J.; Uhlmann, P.; Stamm, M.; Esser, N.; Hinrichs, K. In situ studies on the switching behavior of ultrathin poly(acrylic acid) polyelectrolyte brushes in different aqueous environments Langmuir 26 (2010) 12926-12932
14. Drechsler, A.; Synytska, A.; Uhlmann, P.; Elmahdy, Mahdy M.; Stamm, M.; Kremer, F. Interaction forces between microsized silica particles and weak polyelectrolyte brushes at varying pH and salt concentration Langmuir 26 (2010) 6400-6410
15. E. Psarra, U. König, Y. Ueda, C. Bellmann, A. Janke, E. Bittrich, K.-J. Eichhorn, P. Uhlmann Nanostructured Biointerfaces: Nanoarchitectonics of Thermoresponsive Polymer Brushes Impact Protein Adsorption and Cell Adhesion, ACS Applied Materials and Interfaces (2015) submitted

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Fluidischer Partikel-Transport an Grenzflächen durch aktorisch bewegte Mikrohaare mit schaltbarer Nanostrukturierung -PaTra- Teilvorhaben: Funktionale Nanostrukturen	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Petra Uhlmann Mandy Kunder Anja Rollberg Eva Bittrich Sebastian Rauch Ulla König	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.03.2014
	6. Veröffentlichungsdatum geplant
	7. Form der Publikation Bericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. Hohe Str. 6 01069 Dresden	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 16SV5340
	11. Seitenzahl 15
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 16
	14. Tabellen 3
	15. Abbildungen 13
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) 14 Publikationen , siehe Schlussbericht 245th ACS National Meeting & Exposition. - New Orleans, USA, 07.04.2013 - 11.04.2013 MikroSystemTechnik Kongress 2013, October 14-16, 2013, Aachen, Germany (2013)	
18. Kurzfassung Das Gesamtziel des Projektes war die Entwicklung von aktiven Oberflächen, die als „freie“ Grenzflächen zum wandnahen Transport von Mikro- und Nanopartikeln eingesetzt werden können. In der Natur wird dieses Problem durch die Verwendung von schlagenden Härchen, den Zilien, gelöst. Nach diesem Vorbild wurde mit einem biomimetischen Ansatz im Projekt ein pneumatisches Mikrokanalsystem, der „Partikeltransporter“ (PaTra) entwickelt. Das realisierte mikropneumatische Aktorkonzept wurde bisher nicht publiziert, weist also Alleinstellungsmerkmal auf. Schutzrechte sind nicht bekannt. Die Transportfähigkeit des PaTra wird durch eine mikroaktorische Folie erzeugt, bei der die Zilien durch sogenannte „Flaps“ nachgebildet wurden. Sie dient der Manipulation des Fluids und der Partikel. Der biomimetische Ansatz beinhaltete, funktionale Nanostrukturen durch Einsatz von Nanomaterialien (Kohlenstoff-Nanoröhren und Polymer-Bürsten) herzustellen, diese an die Mikrohaare (Flaps) anzubinden und ein Schaltverhalten nachzuweisen. Dazu wurden PDMS-Flaps mit schaltbaren Polymerbürstenschichten mit der erforderlichen Reproduzierbarkeit und Stabilität für die Anwendung im mikrofluidischen PaTra herzustellen. Neben einer temperatur-schaltbaren moderat hydrophilen wurde eine pH-sensitive sehr hydrophile Nanofunktionalisierung auf mikroaktorischen (hydrophoben) Folien aufgebracht und im PaTra getestet. Der Partikeltransport verschieden großer Partikel wurde im Strömungskanal demonstriert und analysiert.	
19. Schlagwörter Mikrofluidik, Mikroaktorik, Partikeltransport, Nanostrukturierte Oberflächen, Polymerbürsten, Schaltbarkeit	
20. Verlag Publikationen bei ACS, Elsevier, trias Consult u.a.	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report
3. title Fluidic particle transport at interfaces by actuating micro hairs with swichable nanostructure –PaTra- Project part: Functional nanostructures	
4. author(s) (family name, first name(s)) Petra Uhlmann Mandy Kunder Anja Rollberg Eva Bittrich Sebastian Rauch Ulla König	5. end of project March 31, 2014
	6. publication date planned
	7. form of publication report
8. performing organization(s) (name, address) Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. Hohe Str. 6 01069 Dresden	9. originator's report no.
	10. reference no. 16SV5340
	11. no. of pages 15
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 16
	14. no. of tables 3
	15. no. of figures 13
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) 14 papers, see final report 245th ACS National Meeting & Exposition. - New Orleans, USA, 07.04.2013 - 11.04.2013 MikroSystemTechnik Kongress 2013, October 14-16, 2013, Aachen, Germany (2013)	
18. abstract The aim of the project was the development of active surfaces that can be used as „free“ interfaces for the transport of micro and nano particles near the wall. Nature solves this problem by using pulsating hairy structures, named as ciliars. By using a biomimetic approach a pneumatic micro channel system, the so called parttichel transpoter “PaTra”, was developed during the project. The realized micro actuator concept was not published or patented until now and has therefore a unique feature. The transport capability of the PaTra was realized by a micro actuating foil with ciliars replicated as so called “flaps” which serve as tools for manipulating the fluid and the particles. The biomimetc approach comprised the development of functional nanostructures using carbon nanotubes and polymer brushes for the attachment at the mirco hairy structure of the flaps and to prove the switching behavior. Thus, PDMS flaps were coated with swichable polymer brushes. It was shown that at different PDMS substrates swichable polymer brush coatings could be grafted with a reproducibility and sustainability sufficient for the application in the microfluidic PaTra system. Besides a temperature sensitive moderately hydrophilic, a pH responsive hydrophilic nano functionalization was applied to the micro actuating (hydrophobic) foils and tested within the PaTra. The transport of particles of different size was demonstrated in the PaTra streaming channel.	
19. keywordsMicrofluidics, microactuators, particle transoport, nanostructired surfaces, polymer brushes	
20. publisher Published with ACS, Elsevier, trias Consult and others	21. price