

Schlussbericht

Verbundprojekt:

Entwicklung und produktionstechnische Umsetzung innovativer nanopartikelbasierter Schichtstrukturen aus schaltbaren multifunktionalen Polymeroberflächen

Akronym: Ultrasurf

Teilvorhaben: Materialwissenschaftliche Grundlagen

Förderkennzeichen: 02PU2454
Laufzeit: 01.05.2007 bis 31.12.2010
vorgelegt von:



Organisation: Leibniz Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
Straße: Hohe Strasse 6
Ort: 01069 Dresden

Projektleiter: Dr. Petra Uhlmann

Tel: 0351/ 4658 236

FAX: 0351/ 4658 281

E-Mail: uhlmannp@ipfdd.de

Bearbeiter: Anja Rollberg, Dr. Mandy Kunder, Dr. Martin Messerschmidt, Dr. Saija Ptacek

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wird / wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmenkonzept „Forschung für die Produktion von morgen“ gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium
für Bildung
und Forschung**

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1 Aufgabenstellung	3
2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben geführt wurde	3
3 Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn und Ende	5
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
6. Erzielte Ergebnisse	6
<i>6.1 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises</i>	<i>35</i>
<i>6.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten</i>	<i>35</i>
7. Voraussichtlicher Nutzen/Verwertbarkeit der Ergebnisse	35
8. Ergebnisse Dritter	35
9. Veröffentlichung der Ergebnisse	36
<i>9.1 Konferenzen, Vorträge Demonstrationen, Messen</i>	<i>36</i>
<i>9.2 Publikationen</i>	<i>36</i>

Anlagen

-Erfolgskontrollbericht

1 Aufgabenstellung

Im Verbundvorhaben sollten multifunktionale, nanopartikuläre Schichtstrukturen zur Oberflächenfunktionalisierung vom Labormaßstab auf einen industriellen Fertigungsmaßstab skaliert werden. Entgegen bisher verfolgter Ansätze sollten hierbei jedoch weder Plasmafunktionalisierung, Sol-Gel-Prozesse noch Sprayverfahren zur Anwendung kommen. Der Schichtauftrag sollte mithilfe industriell etablierter Druck- und Prägetechniken, die neben einer Beschichtung auch eine hierarchische 3D Strukturierung ermöglichen, erfolgen. Damit sollte die Spitzenposition, welche der deutsche Maschinenbau heute schon einnimmt, gestärkt und durch Anwendungen der Druck- und Prägetechnologie auf innovative Produkte im Bereich der nanotechnologischen Funktionalisierung von Oberflächen im industriellen Maßstab ausgeweitet werden. Davon sollten überwiegend mittelständische Hersteller von Polymerfolien, Oberflächenveredelungen im Bereich Möbel und Automobil (Kernkompetenz bzw. Kunden der Konrad Hornschuch AG), sowie Konsumgüter und insbesondere auch die Drucktechnik (Kernkompetenz bzw. Kunden der Wetzel AG) profitieren. In anwendenden Unternehmen aus diesen unterschiedlichen Sektoren kann die Konkurrenzfähigkeit durch frühzeitige Übernahme der fertigungstechnischen Projektergebnisse gestärkt werden.

Das Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF) hatte im Rahmen des Verbundprojektes die Aufgabenstellung, die Basismaterialien der Nanopartikelbeschichtung für die Umsetzung im industriellen Druckprozess zu entwickeln. Sowohl die Synthese für ein exemplarisches System als auch die nur von Hand durchgeführten Beschichtungsversuche sind bisher nur im Labormaßstab demonstriert worden und bildeten die Basis für die Weiterentwicklung des Materialsystems. Die große Herausforderung für das IPF bestand darin, die komplexen Anforderungen an das System, die sich durch die erforderliche Hochskalierung der Materialsynthese, die produktionstechnische Umsetzung des Beschichtungsprozesses als auch die potentiellen Applikation im Bereich Interior und Automotive ergaben, zu erfüllen. Dazu war eine Anpassung und Optimierung im Multiparameterraum notwendig. Die Teilziele bestanden dabei in der Entwicklung einer aufskalierbaren Beschichtung für Nanopartikel zur Herstellung von Kern-Schale-Partikeln. Die Bedingung dafür war die Entwicklung einer aufskalierbaren Synthese der Polymere für die Beschichtung der Nanopartikel und einer aufskalierbaren Herstellung der Partikeldispersion. Das dritte Ziel stellte die Entwicklung des Beschichtungsverfahrens dar, das einerseits ebenfalls im technischen Maßstab durchführbar sein und andererseits die für die Beschichtung erforderlichen physiko-chemischen Oberflächeneigenschaften erzeugen sollte.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben geführt wurde

Ungeachtet des vorhandenen hohen Bedarfs an innovativen Beschichtungslösungen für die in diesem Vorhaben avisierten Zielanwendungen 3D Möbelfolie und Automobilinnenverkleidungen gab es bisher keine befriedigenden Lösungen am Markt. Die Konrad Hornschuch AG zählt in diesen Bereichen zu den Marktführern und hat in den letzten Jahren aufgrund intensiver Neuentwicklungen Teillösungen z.B. durch eine Vorbehandlung der Folien mittels Plasmaprozessen entwickelt. Mit diesen Plasmaprozessen wird zwar eine großflächige Teilfunktionalisierung durch eine Veränderung der Oberflächenenergie ermöglicht, es fehlt jedoch die Möglichkeit dies auch mit Eigenschaften wie Schaltbarkeit zu kombinieren sowie insbesondere ortsaufgelöst entgegen gesetzte Merkmale (z.B. hydrophob/hydrophil) in einem Verfahrensschritt aufzubringen. In diesem Sinne stellte das vorgenannte Vorhaben einen Paradigmenwechsel dar, welcher erstmals echte Multifunktionalität in Aussicht stellte und darüber hinaus in die bestehende Prozesskette

durch Ergänzung der Druck- und Prägetechnologie bei der Hornschuch AG integrierbar sein sollte.

Zur Herstellung schaltbarer Partikelschichten gab es zu Beginn des Vorhabens ein im Labormaßstab funktionierendes System, das allerdings nicht zur Herstellung langlebiger und stabiler Schichten konfektioniert war. Hierin bestand eine der Hauptherausforderungen des Projekts.

Das Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. ist als international anerkanntes interdisziplinäres Forschungsinstitut auf dem Gebiet der Material- und Polymerwissenschaften tätig. Langjährige Erfahrungen sind sowohl auf dem Gebiet der Synthese von Blockcopolymerstrukturen als auch auf dem Gebiet des Grenz- und Oberflächendesigns mit (ultradünnen) Filmen und Beschichtungen vorhanden. Dazu gehören zum Beispiel die Herstellung dünner Polyelektrolytschichten auf anorganischen und metallischen Substraten oder dünner funktioneller organischer (ultrahydrophober) Schichten auf Aluminium (selbstreinigende Aluminiumschichten im Rahmen zweier SMWK- und eines BMBF-Verbundprojektes) sowie eine umfassende Oberflächencharakterisierung. Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen in der letzten Zeit auch die Anbindungsmechanismen funktioneller Schichten über kovalente Bindungen („grafting-from“ und „grafting-to“) sowie über Komplexbildungsreaktionen. In der Arbeitsgruppe von Prof. Stamm existiert außerdem ein umfangreiches Know-how zur Herstellung sowohl nanostrukturierter (durch Selbstorganisation von Blockcopolymeren sowie mit binären Polymerbürsten), als auch schaltbarer und adaptiver Oberflächen und deren Charakterisierung. Weiterhin wurden schaltbare Partikel hergestellt, sowie die Benetzbarkeit von Oberflächen durch Beschichtung mit oberflächenmodifizierten Partikeln gezielt eingestellt. Hierbei wurde besonderes Augenmerk auf den Zusammenhang zwischen der Anordnung der Partikel (Oberflächenmorphologie) und Benetzbarkeit gelegt.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Entwicklung der neuartigen Beschichtung erforderte eine komplexe Herangehensweise, die alle Prozess- und Produktaspekte von der Herstellung der Polymere zur Oberflächenfunktionalisierung, über die Herstellung der modifizierten Partikel, das Erzeugen der Partikelsuspension, die Applikation und Verarbeitung der Suspension und die Charakterisierung der Schichten umfasst. Generell wurde dabei so vorgegangen, dass zuerst die Tests im Labormaßstab und danach mit industriell relevanten Mengen auf Pilotanlagen unter industriellen Bedingungen durchgeführt wurden.

Diese Arbeiten beinhalteten die Schwerpunkte:

1. Synthese der Block-Copolymere und das Upscaling der Synthese
2. Herstellung der Core-Shell-Partikel
3. die Herstellung der Partikelsuspension
4. die Herstellung der Nanopartikelschichten
5. sowie Entwicklung des Präge- und Beschichtungsverfahrens.

Diese Themen wurden teilweise parallel und mit den Erkenntnissen aus den vorangegangenen Entwicklungsprozessen wiederholt bearbeitet.

Bei der Bearbeitung der im Projektantrag festgelegten Meilensteine 1-4 ergaben sich z.T. aus dem Projektverlauf Verschiebungen, die im Konsortium diskutiert und beschlossen und dem Projektträger gegenüber begründet wurden.

Zum Projektende (Meilenstein 4) wurde ein Demonstrator hergestellt, indem PVC-Möbelfolie (Konrad Hornschuch AG) durch ein Sprühverfahren beschichtet wurde. Die Nanopartikelbeschichtung auf der Folie war schaltbar und kratzfest. Dieser Demonstrator wurde beim Abschlussmeeting im Rahmen der Kunststoffmesse „K“ im Oktober 2011 in Düsseldorf gezeigt.

Das Projekt wurde im Wesentlichen entsprechend der Planung durchgeführt. Dabei wurden folgende Arbeitspakete bearbeitet:

AP 0: Projektkoordination und Öffentlichkeitsarbeit (Federführung Wetzel, Co-Federführung IPF)

AP 1: Entwicklung und Charakterisierung der schaltbaren Oberflächen-funktionalisierung (Federführung IPF, Co-Federführung PSS)

AP 2: Reproduzierbarkeit, Verifizierung und Upscaling der Polymerherstellung (Federführung PSS, Co-Federführung IPF)

AP 3: Entwicklung und Upscaling der Nanopartikelbeschichtungstechnologie (Federführung inprotec, Co-Federführung IPF)

AP 4. Entwicklung der Produktionstechnologie für Beschichtung und Strukturierung durch Nanopartikel (Federführung Wetzel, Co-Federführung Hornschuch)

AP 5. Applikationsspezifische Umsetzung und Verifizierung der Funktionalitäten (Federführung Hornschuch, Co-Federführung Wetzel)

AP 6. Projektbegleitende Nachhaltigkeit- und Gesundheitsstudie (Federführung Hornschuch, Co-Federführung Wetzel, Unterauftragnehmer IFEU)

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

4.1 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Als „state of the art“ sind die Vorarbeiten des Leibniz-Instituts für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF Dresden) in Bezug auf schaltbare Oberflächen zu nennen (Patent EP 1 350 575 B1). Es sind Verfahren zur Herstellung von Oberfläche mit (schaltbarer) Ultrahydrophobie bereits erforscht, so kann z. B. durch Plasmaätzen eines PTFE Substrats einer raue Oberfläche erzeugt werden, welche aufgrund der Rauheit (und der intrinsischen Hydrophobie des PTFE) eine Verstärkung des vorherrschenden Benetzungsverhalten erfährt. Des Weiteren sind Herstellungsverfahren von Homo- als auch binären Polymerbürsten (grafting-to und grafting-from) im Arbeitskreis P. Uhlmann (IPF Dresden) etabliert. Polymerbürsten bieten eine Möglichkeit die Oberflächeneigenschaften reversibel, durch Einsatz selektiver äußerer Stimuli (pH-Wert, Salzkonzentration, Temperatur, Lösungsmittelatmosphäre) zu definieren. Während des „Schaltens“ reichert sich wechselseitig an der Oberfläche eine Bürstenkomponente an und dominiert damit die Substratoberfläche.

Motornov et. al. zeigten weiterhin eine Möglichkeit mit Hilfe von bromterminierten Silanen, Di- und Triblockcopolymeren als Polymerbürsten zu verankern, auf. Die Blockcopolymeren werden durch einen im Molekül verankerten sehr kurzen Poly-2-vinylpyridinblock (P2VP) an das Silan angebunden. Die Funktionsblöcke, streckten sich bei Verwendung eines selektiven

Stimulus. Die Polymerbürsten wurden weiterhin durch Motornov et. al. an sphärische Siliziumdioxidpartikel immobilisiert.

4.2 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

- IPF Dresden : Patent EP 1 350 575 B1
- M. Motornov, R. Sheparovych, R.Lupitskyy, E. MacWilliams, O. Hoy, I. Luzinov, S.Minko *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 2307–2314
- M. Motornov, R. Sheparovych, R.Lupitskyy, E. MacWilliams, S.Minko, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 200-205
- R. C. Advincula, William J. Brittain, K. C. Caster, Jürgen Rühle, “Polymer Brushes”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit innerhalb des Projektes wurde durch einen Kooperationsvertrag geregelt. Besondere Bedeutung hatte der ständige Kontakt zu den parallel laufenden Förderprojekten im Rahmen des Förderschwerpunktes „Nano geht in die Produktion“. Die Kontakte zu den anderen Projektleitern entstanden während der regelmäßig stattfindenden Koordinatorentreffen.

6. Erzielte Ergebnisse

AP 0: Projektkoordination und Öffentlichkeitsarbeit

AP 0.1 Projektorganisation und Steuerung

Inhalt des AP 0.1 war die effiziente Koordination des Projektes. Die Wetzel GmbH war Konsortialführer und trug als solcher die Hauptverantwortung bei der Organisation der Zusammenarbeit. Durch die sehr aktive Mitarbeit aller am Projekt Beteiligten gestaltete sich die Koordination des Konsortiums effektiv.

AP 0.2 Öffentlichkeitsarbeit

Im AP 0.2 wurden die Projektteil- und Endergebnisse in Form von Veranstaltungen, Publikationen und Messeausstellungen verwertet.

AP 1: Entwicklung und Charakterisierung der schaltbaren Oberflächenfunktionalisierung

Ziel dieses Projektes war es, eine neue multifunktionelle Beschichtung zu erzeugen, welche die Möglichkeit bietet zwischen superhydrophil, für einen umweltfreundlichen Auftrag, und ultrahydrophob, für eine schmutzabweisende Wirkung, hin- und herzuschalten. Die benötigte Oberflächenstrukturierung, welche als Vorbild das Lotusblatt hat, sollte durch verschiedene Siliziumdioxidpartikel (als Kern) erzeugt werden. Diese Partikel wiesen desweiteren eine hohe Festigkeit auf, welche die erforderliche Kratzfestigkeit der neuartigen Beschichtung liefern sollte. Kern-Schale-Partikel mit anorganischem Kern und polymerer Schale verbinden die mechanische Stabilität des Kerns mit der organischen Oberflächenfunktionalisierung. Die polymere Hülle besteht aus so genannten Polymerbürsten. Diese entstehen durch ein

kovalentes Pfropfen von Diblockcopolymeren oder amphiphilen Triblockcopolymeren auf die Partikel. Die Anbindung wird mittels eines „Anker“blocks im Blockcopolymermolekül ermöglicht. Die so entstandene Polymerhülle ist für die Schaltbarkeit der Benetzungseigenschaften, für die Verankerung der Partikel auf dem Substrat und eine nachträgliche Nachvernetzung der Partikelschicht verantwortlich. Die Verwendung von amphiphilen Triblockcopolymeren ermöglicht es, Kern-Schale-Partikel aus wässriger Lösung (im hydrophilen Zustand) auf Oberflächen zu bringen und sie durch einen anschließenden Temperierungsprozess erneut in den hydrophoben Zustand umzuschalten und somit ultrahydrophobe Beschichtungen zu erhalten. Durch diese Neuentwicklung sollten während des Beschichtungsprozesses erhebliche Mengen an Lösungsmittel eingespart und damit die Umwelt nachhaltig entlastet werden. Im nachfolgenden Kapitel sind die Modifizierung von Partikel, die Optimierung der Synthese sowie die Charakterisierung der Kern-Schale-Partikel beschrieben.

Polymerbürstenpräparation

Um die unterschiedlichen Anbindungsmechanismen, die intrinsischen Benetzungseigenschaften sowie die Schaltparameter der Polymerbürsten detailliert am IPF untersuchen zu können, war es zunächst notwendig Modellpolymerbürsten zu erzeugen. Dazu wurden oberflächenaktive funktionalisierte Polymere über eine Haftvermittlerschicht auf planaren Siliziumwafern (Si-Mat – Silicon Materials, Dicke $525 \pm 25 \mu\text{m}$, einseitig poliert, D-Landsberg am Lech) immobilisiert. Die resultierenden Modellschichten konnten umfangreich mit den folgenden Methoden charakterisiert werden: Ellipsometrie, mit deren Hilfe die Schichtdicke der Polymerbürsten bestimmt werden konnte, dynamische Kontaktwinkelanalyse, bei der das Benetzungsverhalten sowie die Schaltparameter ermittelt wurden. Die Modellschichten dienten später als Referenzschichten für die partikelmodifizierten Substraten.

Die Darstellung von Polymerbürsten kann durch unterschiedliche Pfropfmethoden erfolgen. In diesem Projekt kam ausschließlich die „grafting-to“-Methode zum Einsatz, bei welcher vorgefertigte Polymere zum Einsatz kommen. Abbildung 1 zeigt ein Fließschema der grafting-to-Polymerbürstenpräparation. Es kann prinzipiell in zwei Arten unterschieden werden: Präparation ohne und mit Hilfe der Verwendung eines Haftvermittlers zum Substrat.

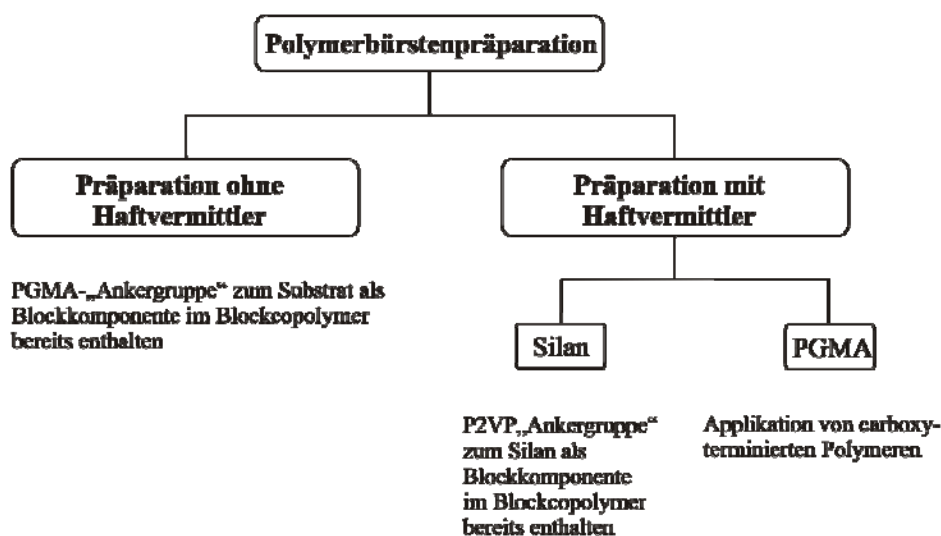


Abbildung 1 Fließschema der grafting-to-Polymerbürstenpräparationsmethoden

Zunächst wurden die unter Verwendung der anionischen Polymerisation hergestellten Polymere (Di- und Triblockcopolymere) von PSS (Mainz) verwendet. Diese besaßen einen

kurzen Poly-2-vinylpyridin-„anker“-block und können daher nur mit Hilfe eines bromterminierten Silanhaftvermittlers an das Siliziummodellsubstrat angebunden werden. Die Anbindung des Polymeren resultiert auf einer Quarternisierungsreaktion des kurzkettigen Polyvinylpyridin-Ankerblocks. In diesem Projekt wurden zunächst verschiedene Silanisierungsmethoden am Substrat untersucht, um im Anschluss verschiedene Di- und Triblockcopolymere, auf den mit Silan modifizierten Wafer zu immobilisieren.

Bürstenpräparation unter Verwendung des Silan-Haftvermittlers

Silanisierung

Um eine möglichst stabile Bindung zum Siliziumsubstrat zu gewährleisten, wurden verschiedene bromterminierte Silane mit unterschiedlichen Ankergruppen zum Substrat untersucht. Für die Schichtpräparation kamen das 11-Bromoundecyltrichlorsilan und das monosubstituierte 11-Bromoundecyldimethylchlorsilan zum Einsatz. Für die Applikation des Haftvermittlers wurde eine 1%-ige Lösung des Silans in wasserfreiem Toluol verwendet. Obwohl beide Chlorsilane zur Ausbildung von selbstorganisierten Monolagen (SAM) befähigt sind, wurden diese nur bei der Verbindung 11-Bromoundecyldimethylmonochlorsilan gefunden, welches intermolekular nicht durch eine Kondensationsreaktion vernetzen kann (max. Dimerisierung). Die Schichtdicke der Monochlorsilanschicht betrug $d = 1,0 \pm 0,2$ nm. Die gleichmäßige und reproduzierbare Haftvermittlerschicht gab die Möglichkeit, nach der anschließenden Pfropfreaktion von Blockcopolymeren, eine gut definierte Polymerbürste zu erhalten. Die RMS-Rauheit dieser Haftvermittlerschicht betrug 0,42 nm. Die dynamische Kontaktwinkelanalyse ergab einen Fortschrittswinkel von $\theta_a = 76 \pm 1^\circ$ ($\theta_r = 28 \pm 2^\circ$). Aufgrund dieser Ergebnisse wurde zunächst das Monochlorsilan als haftvermittelnde Schicht eingesetzt. Es zeigte sich aber in späteren Versuchen, dass die Haftvermittlerschicht, während der sauren Abspaltung der Schutzgruppen der Methacrylatkomponente und den damit verbundenen extremen Reaktionsbedingungen, abgelöst wurde. Demzufolge wurde bevorzugt das zu intermolekularen Vernetzungen neigende Trichlorsilan verwendet, welches keine Monolage sondern ein dreidimensionales Silannetzwerk auf der Oberfläche des Siliziumwafers ausbildete. Aufgrund der Ausbildung dieses Netzwerkes wurde die Oberfläche vergrößert. Demzufolge befanden sich mehr reaktive Bromankergruppen, die ein „grafting-to“ von Blockcopolymeren ermöglichten, an der Modelloberfläche im Vergleich zu den Monochlor- oder Trimethoxysilanmonolagen. In späteren Versuchen zeigte sich, dass sich das Trichlorsilannetzwerk gegenüber Säuren und Basen beständiger verhielt als der beschriebene Monochlorsilanhaftvermittler. Die Schichtdicke der sehr reaktiven Trichlorsilanschicht betrug $d = 2,7 \pm 0,6$ nm. Die Rauheit der vernetzten Trichlorsilanschicht betrug $\text{RMS} = 1,65$ nm und war im Vergleich zur Monochlorsilanschicht deutlich erhöht, was auf die Entstehung eines dreidimensionalen Netzwerkes zurückgeführt werden konnte. Die dynamische Kontaktwinkelanalyse ergab einen Wert von $\theta_a = 93 \pm 2^\circ$ ($\theta_r = 75 \pm 3^\circ$), was auf eine vollständig bedeckte Oberfläche des Siliziumsubstrates hindeutete.

Diblockcopolymere

Zunächst wurden auf den mit Silan modifizierten Siliziumsubstraten verschiedene Diblockcopolymere (PSS Mainz) immobilisiert. Der Anbindungsmechanismus der Blockcopolymere mit den Chlorsilanhaftvermittlern sowie der Einfluss der unterschiedlichen Silanschichten auf die Pfropfdichte und Rauheit der gegrifteten Polymerschichten wurde in diesem Teil der Arbeiten detailliert untersucht. Die hydrophobe Grenze der Oberflächenbenetzbarkeit konnte durch die Verwendung des Polymers PS-*b*-P2VP und die

hydrophile Grenze konnte durch den Einsatz des Diblockcopolymeres PtBMA-*b*-P2VP (hydrolysiert zu PMAA-*b*-P2VP) bestimmt werden.

Polystyrol-*b*-Poly-2-vinylpyridin (PS-*b*-P2VP)

Die mit den beiden unterschiedlichen Haftvermittlern modifizierten Modellsubstrate wurden mit Polystyrol-*b*-Poly-2-vinylpyridin (PS-*b*-P2VP) $M_n = 56600$ g/mol, PDI = 1,03 beschichtet. Es sollte der Anbindungsmechanismus der unterschiedlich funktionalisierten Siliziumsubstrate mit dem verwendeten Blockcopolymer untersucht werden. Als Ankerblock diente die kurzkettige 2-Vinylpyridinkomponente des Polymers. Die Molmasse dieses Blocks betrug $M_{n_{P2VP}} = 5700$ g/mol. Die Schichtpräparation erfolgte über Dipcoating des modifizierten Siliziumwafers mit einer 2%igen Polymerlösung. Für eine vollständige Anbindung wurden die beschichteten Modellsubstrate im Vakuum getempert. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Waferpräparation mit PS-*b*-P2VP unter Verwendung des Mono- und Trichlorsilans als Haftvermittler gegenübergestellt.

11-Bromoundecyldimethylmonochlorsilan als Haftvermittlerschicht

Nach dem Extrahieren der beschichteten Wafer betrug die Polymerschichtdicke $d = 6,4 \pm 0,3$ nm. Die dynamische Kontaktwinkelanalyse ergab einen Fortschreitwinkel von $\theta_a = 88 \pm 1^\circ$ ($\theta_r = 75 \pm 3^\circ$). Die AFM Messungen ergaben eine sehr ebene, homogene Oberfläche mit einer Rauheit RMS = 0,42 nm.

Die ermittelte Rauheit der Polystyrolbürste entspricht der Rauheit der Monochlorsilanhaftvermittlerschicht.

11-Bromoundecyltrichlorsilan als Haftvermittlerschicht

Die PS-*b*-P2VP-Polymerschichtdicke des mit Trichlorsilan modifizierten Siliziumwafer wurde mittels Ellipsometrie bestimmt. Der erhaltene Wert von $d = 9,1 \pm 0,3$ nm ist im Vergleich mit der Schichtdicke, welche unter Verwendung des Monochlorsilans erhalten wurde, stark erhöht. Die dynamische Kontaktwinkelanalyse ergab, wie auch unter Verwendung des Monochlorsilanhaftvermittlers, einen Fortschreitwinkel von $\theta_a = 88 \pm 1^\circ$ ($\theta_r = 79 \pm 2^\circ$). Anhand dieses Ergebnisses ist davon auszugehen, dass der Polystyrolblock die Oberflächeneigenschaften bestimmte. Die Rauheit von RMS = 1,51 nm wurde durch das verwendete Silan am Untergrund der Polymerbürste hervorgerufen. Die Ergebnisse der Polymerbürstenpräparation sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Oberflächeneigenschaften: PS-*b*-P2VP auf mit 11-Bromoundecyldimethylmonochlorsilan (A) 11-Bromoundecyltrichlorsilan (B) modifizierte Siliziumwafer

Silan	Polymer / Zsbg.-Mn [%]	$M_{n_{Gesamt}} /$ $M_{n_{Funkt.}}$ [g/mol]	θ_a / θ_r [°]	RMS [nm]	d [nm]	σ [nm ²]
A (Mono.)	PS- <i>b</i> - P2VP /	56600/	88/75	0,42	6,4	0,08
B (Tri.)	(90-10)	50900 _{PS}	88/79	1,51	9,1	0,11

Poly-*tert*-butylmethacrylat-*b*-Poly-2-vinylpyridin (PtBMA-*b*-P2VP)

Für die Herstellung einer hydrophilen Oberfläche wurde für den Pfropfprozess Poly-*t*-butylmethacrylat-*b*-Poly-2-vinylpyridin (PtBMA-*b*-P2VP) $M_n = 29900$ g/mol, PDI = 1,45 verwendet. Als Ankerblock diente wie oben beschrieben, die kurzkettige 2-Vinylpyridinkomponente des Polymers. Die Molmasse dieses Blocks betrug $M_{n_{P2VP}} = 1200$

g/mol. Nach der erfolgreichen Immobilisierung des Blockcopolymer schloss sich eine polymeranaloge Reaktion, zur Abspaltung der Schutzgruppe, an. In den folgenden Abschnitten wird der Anbindungsmechanismus der unterschiedlich modifizierten (mit Mono- und Trichlorsilan) Siliziumsubstrate mit dem verwendeten Blockcopolymer sowie die Beständigkeit der gebildeten Polymerbürste bei der polymeranalogen Reaktion dargestellt.

11-Bromoundecyldimethylmonochlorsilan als Haftvermittlerschicht

Nach der Applikation des PtBMA-*b*-P2VP Diblockcopolymerensystems betrug die Polymerschichtdicke $d = 6,3 \pm 0,3$ nm. Dies entspricht einer Pfropfdichte von $\sigma = 0,14$ nm⁻². Die Auswertung der dynamischen Kontaktwinkelanalyse ergab einen Fortschrittwinkel von $\theta_a = 89 \pm 1^\circ$ ($\theta_r = 71 \pm 2^\circ$), was einer hydrophoben Oberfläche entspricht. Mit Hilfe der AFM Untersuchung konnte eine geringe Rauheit von RMS = 0,40 nm bestimmt werden.

Nach der vollständigen Charakterisierung der hydrophoben PtBMA-*b*-P2VP Polymerschicht folgte zur Erzeugung einer hydrophilen Oberfläche die Abspaltung der *t*-Butylschutzgruppe. Nach der sauren Hydrolyse, unter Einsatz einer 10%igen Salzsäure-Dioxanlösung, konnte jedoch auf dem Substrat keine Polymerschicht mittels Ellipsometrie nachgewiesen werden. Die Ergebnisse deuteten auf ein vollständiges Ablösen der Monochlorsilan/Polymerschicht hin. Es wurde daher für die folgenden Versuche das 1-Bromoundecyltrichlorsilan verwendet, das aufgrund der Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes eine Barrierewirkung gegenüber der eingesetzten Säure besitzt.

1-Bromoundecyltrichlorsilan als Haftvermittlerschicht

Die Schichtdicke des immobilisierten Trichlorsilans betrug $d = 7,9 \pm 0,1$ nm. Die Kontaktwinkelanalyse lieferte den gleichen Wert (wie unter Verwendung der Monochlorsilans) von $\theta_a = 88 \pm 1^\circ$ ($\theta_r = 73 \pm 2^\circ$). Nach der polymeranalogen Reaktion zur Abspaltung der *t*-Butylschutzgruppe und anschließender Extraktion mit Wasser konnte eine Schichtdicke von $d = 7,2 \pm 0,6$ nm bestimmt werden. Die Auswertung der Kontaktwinkeluntersuchung ergab einen Fortschrittwinkel von $\theta_a = 39 \pm 1^\circ$ ($\theta_r = 27 \pm 3^\circ$), was für eine hydrophile Oberfläche spricht (Abbildung 2). Daraus lässt sich schließen, dass die Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe erfolgreich verlief und die Silanschicht intakt blieb.

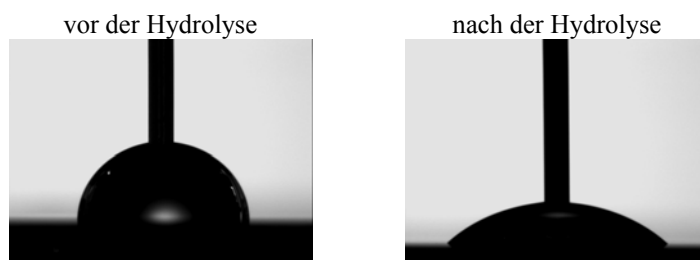


Abb. 2: Kontaktwinkelbild des mit PtBMA-*b*-P2VP-modifizierten Siliziumwafers (links) und nach der Hydrolyse zu PMAA-*b*-P2VP (rechts)

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der PtBMA-*b*-P2VP-Waferpräparation zusammengefasst

Tabelle 2: Zusammenfassung Oberflächeneigenschaften: PtBMA-*b*-P2VP auf mit 11-Bromoundecyldimethylmonochlorsilan (**A**) 11-Bromoundecyltrichlorsilan (**B**) modifizierte Siliziumwafer, **A2** sowie **B2** sind die Ergebnisse von **A** und **B** nach der sauren Hydrolyse

Silan	Polymer / Zsbg. Mn [%]	Mn _{Gesamt} / Mn _{Funkt.} [g/mol]	θ_a / θ_r [°]	RMS [nm]	d [nm]
A (Mono.)	PtBMA- <i>b</i> -P2VP / (96-4)	29900/ 28700 _{PtBMA}	89/71	0,40	6,26
A2 Hydrolyse	PMAA- <i>b</i> -P2VP / (94-6)	18590/ 17390 _{PMAA}	Ablösen der Polymerschicht		
B (Tri.)	PtBMA- <i>b</i> -P2VP / (96-4)	29900/ 28700 _{PtBMA}	88/73	0,77	7,85
B2 Hydrolyse	PMAA- <i>b</i> -P2VP / (94-6)	18590/ 17390 _{PMAA}	39/27	1,48	7,20

Zusammenfassung - Diblockcopolymerere

Die Polymerbürstenpräparation unter Einsatz einer reaktiven Silanhaftvermittlerschicht ermöglichte es, eine große Masse an gepfropften Diblockcopolymeren (PS-*b*-P2VP, PtBMA-*b*-P2VP) und damit eine hohe Pfropfdichte zu erzeugen, welche essentiell für die Entstehung einer Polymerbürste ist. Die Entstehung einer homogenen Polymerbürste konnte durch Verwendung des Haftvermittlers 11-Bromoundecyldimethylmonochlorsilan gezeigt werden. Für die Darstellung von Polymethacrylsäurebürsten war jedoch eine säureinduzierte Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe unerlässlich, was bei Verwendung des Monochlorsilans zum Ablösen der Polymerschicht führte. Demnach wurde anschließend die Verwendung des vernetzenden und daher beständigeren 11-Bromoundecyltrichlorsilans als Haftvermittler untersucht. Es konnten dickere Schichtdicken als unter Einsatz des Monochlorsilans ermittelt werden. Weiterhin waren die erhaltenen Polymerschichten gegenüber starken Säuren stabil, so dass eine saure Hydrolyse zur Abspaltung der Schutzgruppe möglich war. Die so erhaltenen Polymethacrylsäurebürsten wiesen einen Kontaktwinkel von $\theta_a = 39^\circ$ auf. Für die anschließenden Polymerbürstenpräparationen wurde demzufolge unter Verwendung von Schutzgruppen-enthaltenden Triblockcopolymeren der Einsatz des beständigen Trichlorsilans bevorzugt.

Triblockcopolymerere

Nachdem der Anbindungsmechanismus von verschiedenen Diblockcopolymeren unter Verwendung zweier Silanhaftvermittler detailliert untersucht wurde und sowohl eine hydrophobe, als auch eine hydrophile Polymerbürste erzeugt werden konnte, kam in den nachfolgenden Arbeiten das Triblockcopolymer PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA (*PSS Mainz*) zum Einsatz. Als Ankerblock fungierte, wie auch bei den oben beschriebenen Diblockcopolymeren, ein kurzkettiger Poly-2-Vinylpyridinblock, der mittig in das Triblockcopolymer eingebaut war. Als Funktionsblöcke wurden PS und PtBMA verwendet, um nach der Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe zwischen den unterschiedlichen Benetzungszuständen schalten zu können. Für die Bürstenpräparation wurden sowohl symmetrische (d.h. beide Funktionsblöcke besaßen vergleichbare Molmassen) als auch unsymmetrische Triblockcopolymerere verwendet. Des Weiteren wurden bei den eingesetzten symmetrischen Polymeren die Gesamtblöklängen variiert

Symmetrische PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA Triblockcopolymerere

Die Polymerschichtpräparation erfolgte unter Einsatz des 11-Bromoundecyltrichlorsilans. Im folgenden Abschnitt wurde zunächst das Anbindungs- und Schaltverhalten des

symmetrischen Triblockcopolymeren PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA mit einer Gesamtmolmasse von $M_n = 76600$ g/mol und einer prozentualen Molmassenzusammensetzung (M_n -Zssg.) von 48/3/49 ($PDI = 1,02$) untersucht. Nach der Immobilisierung des Triblockcopolymeren auf den mit Trichlorsilan modifizierten Siliziumwafern und anschließender Behandlung mit Toluol, wurde eine Schichtdicke von $d = 9,4 \pm 1$ nm erhalten. Es wurde ein Fortschrittswinkel von $\theta_a = 88 \pm 1^\circ$ ($\theta_r = 75 \pm 1^\circ$) ermittelt, was einem hydrophoben Benetzungsverhalten entsprach. Nach der Darstellung der freien Polymethacrylsäure über eine polymeranaloge Reaktion wurden die Wafer, in für einen der beiden Funktionsblöcke selektivem Lösungsmittel, ausgelagert. Wasser wirkt selektiv auf Polymethacrylsäureketten, es konnte eine Schichtdicke von $d = 7,3 \pm 0,2$ nm ermittelt werden. Die Kontaktwinkelanalyse ergab einen Fortschrittswinkel von $\theta_a = 33 \pm 3^\circ$ ($\theta_r = 11 \pm 2^\circ$), was einem hydrophilen Benetzungsverhalten entsprach. Aus den Resultaten geht hervor, dass unter Verwendung von selektiven Lösungsmitteln zwischen den unterschiedlichen Benetzungszuständen hydrophil und hydrophob erfolgreich reversibel geschaltet werden konnte (Abbildung 3).

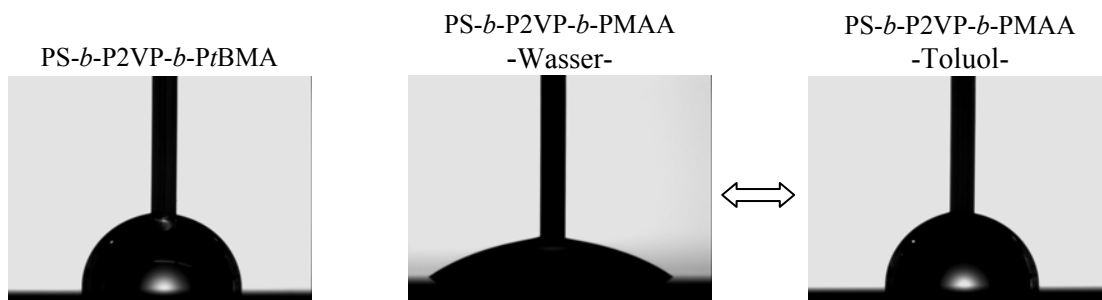


Abb. 3: Kontaktwinkelbilder der PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA (links), nach der Abspaltung der *t*-Butylschutzgruppe mittels Wasser nach hydrophil (Mitte) und Toluol nach hydrophob (rechts) geschalteten Polymerbürste

Es wurde eine Schaltamplitude von $\Delta\theta_a = 54^\circ$ ermittelt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA (48-3-49) Waferpräparation und der anschließenden Hydrolyse zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 3: Zusammenfassung Oberflächeneigenschaften: PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA auf mit 11-Bromoundecyltrichlorsilan modifizierter Siliziumwafer

Behandlung	Zssg.- M_n [%] $M_{n,Gesamt}$ [g/mol]	$M_{n,Funkt.Block}$ [g/mol]	θ_a / θ_r [°]	RMS [nm]	d [nm]
Vor Hydrolyse	48-3-49 76600	74300 PS + PtBMA	88/75	0,80	9,4
Nach Hydrolyse -Wasser-	59-4-37 61800	59500 PS + PMAA	33/11	2,93	7,3
Nach Hydrolyse -Toluol-			87/68	0,88	6,0

Es schloss sich die Immobilisierung unterschiedlich langkettiger symmetrischer Triblockcopolymerer PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA (Tabelle 4) an. Dabei wurde der Einfluss der Gesamtblöklänge auf das Schaltverhalten der verschiedenen Triblock-copolymerer untersucht.

Tabelle 4: Symmetrische Triblockcopolymerer PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA mit unterschiedlichen Molmassen

Blockzusammensetzung	Gesamtmolmasse N / PDI
42-4-54	36700 g/mol / 1,10
48-3-49	76600 g/mol / 1,02
49-5-46	94800 g/mol / 1,02

Aufgrund der verschiedenen Molmassen der eingesetzten Polymere, wurden unterschiedliche Schichtdicken nach dem grafting-to Prozess bestimmt. Das symmetrische Triblockcopolymer (42-4-54) wies die größte Pfropfdichte auf. Das Schaltverhalten der unterschiedlichen Polymerfilme entsprach den gefundenen Werten für das oben detailliert beschriebene Polymersystem 48-3-49. Es war demnach ebenfalls möglich die hydrolysierten Polymerschichten unter Einsatz verschiedener selektiver Lösungsmittel zwischen hydrophob und hydrophil zu schalten (Abbildung 4).

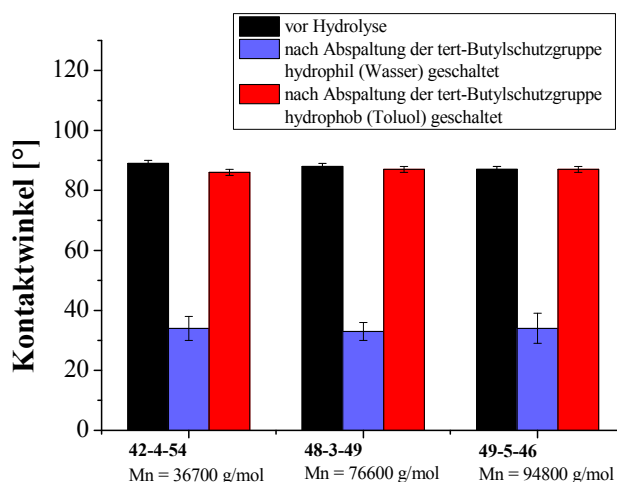


Abb. 4: Zusammenhang zwischen Molmasse und ermittelter Kontaktwinkel (vor und nach der Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe)

Die Resultate aus der Schicht- und Kontaktwinkelanalyse sind in Tabellen 5 und 6 für beide Triblockcopolymeren zusammengefasst.

Tabelle 5: Ergebnisse aus der Schicht- und Kontaktwinkelanalyse unterschiedlicher symmetrischer Triblockcopolymeren

Behandlung	Zssg.-Mn [%] Mn _{Gesamt} [g/mol]	Mn _{Funkt.Block} [g/mol]	θ_a / θ_r [°]	RMS [nm]	d [nm]	σ [nm ⁻²]
Vor Hydrolyse	42-4-54 36700	35200 PS + PtBMA	89/74	0,40	7,2	0,272
Nach Hydrolyse -Wasser-	53-5-42 28900	27400 PS + PMAA	34/<1	0,77	5,5	0,243
Nach Hydrolyse -Toluol-			86/56	1,48	4,3	

Tabelle 6: Ergebnisse aus der Schicht- und Kontaktwinkelanalyse unterschiedlicher symmetrischer Triblockcopolymeren

Behandlung	Zssg.-Mn [%] Mn _{Gesamt} [g/mol]	Mn _{Funkt.Block} [g/mol]	θ_a / θ_r [°]	RMS [nm]	d [nm]
Vor Hydrolyse	49-5-46 94800	90100 PS + PtBMA	87/76	1,00	11,5
Nach Hydrolyse -Wasser-	60-6-34 77600	72900 PS + PMAA	34/11	5,26	8,9
Nach Hydrolyse -Toluol-			87/47	1,23	7,8

Asymmetrische PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA Triblockcopolymerer

Neben der beschriebenen Abhängigkeit des Schaltverhaltens der Polymerbürsten von der Gesamt molmasse N , spielt auch die Blockzusammensetzung eine große Rolle. Hierzu wurden die folgenden Polymerbürsten mit unsymmetrischen Polymerblockzusammensetzungen verwendet (bei einer vergleichbaren Gesamt molmasse). Die erhaltenen Schichten wurden in Hinblick auf ihr Schaltverhalten untersucht. In Tabelle 7 sind die eingesetzten Polymere und deren Blockzusammensetzungen dargestellt. Als Referenz diente das Polymersystem PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA 49-5-46, welches eine vergleichbare Molmasse, wie die beiden unsymmetrischen Polymere aufwies.

Tabelle 7: Zusammensetzung unterschiedlicher unsymmetrischer Triblockcopolymerer

Blockzusammensetzung	Gesamt molmasse N
49-5-46 (PS = PtBMA)	94800 g/mol
71-5-24 (PS > PtBMA)	86600 g/mol
37-1-62 (PS < PtBMA)	106000 g/mol

Das Schaltverhalten dieser Triblockcopolymerer unterschied sich nur geringfügig im Vergleich zu den symmetrischen Triblockcopolymeren. Nur bei Verwendung des Polymeren 37-1-62, welches sich durch einen längeren PtBMA-Block und somit nach dem Abspalten der Schutzgruppe, durch einen längeren Polymethacrylsäureblock auszeichnete, wurde nach dem Schaltprozess nach „hydrophil“ ein geringerer Kontaktwinkel von $\theta_a = 22 \pm 5^\circ$ ($\theta_r < 10^\circ$) im Vergleich zu den anderen untersuchten Polymeren gefunden. Damit besaß dieses Triblockcopolymeresystem die größte Schalthysterese von $\Delta\theta_a = 63^\circ$. Für das Blockcopolymer der molekularen Zusammensetzung 71-5-24 wurde eine Schalthysterese von $\Delta\theta_a = 56^\circ$ gefunden. Beide Polymere konnte demzufolge nach dem erfolgreichen Abspalten der Schutzgruppe, unter Einsatz verschiedener selektiver Lösungsmittel, zwischen einem hydrophilen und einem hydrophoben Benetzungszustand geschaltet werden. In Abbildung 5 sind die erhaltenen Schaltamplituden der unterschiedlichen Polymerbürsten grafisch gegenübergestellt.

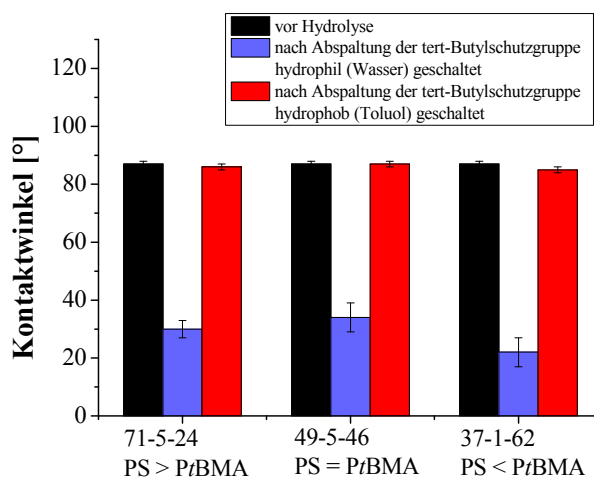


Abb. 5: Zusammenhang zwischen Molmasse und ermittelter Kontaktwinkel (vor und nach der Abspaltung der tert-Butylschutzgruppe)

In den folgenden beiden Tabellen (8 und 9) sind die Ergebnisse der Polymerbürstenpräparation und die anschließende AFM-Analytik zusammengefasst.

Tabelle 8: Ergebnisse aus der Schicht- und Kontaktwinkelanalyse unterschiedlicher unsymmetrischer Triblockcopolymeren

Behandlung	Zssg.-Mn [%] Mn _{Gesamt} [g/mol]	Mn _{Funkt.Block} [g/mol]	θ_a / θ_r [°]	RMS [nm]	d [nm]
Vor Hydrolyse	71-5-24 86600	82300 PS + PtBMA	87/74	0,39	10,87
Nach Hydrolyse -Wasser-	78-6-16 78400	74100 PS + PMAA	30/<10	4,22	8,91
Nach Hydrolyse -Toluol-			86/61	0,74	7,01

Tabelle 9 Ergebnisse aus der Schicht- und Kontaktwinkelanalyse unterschiedlicher unsymmetrischer Triblockcopolymeren

Behandlung	Zssg.-Mn [%] Mn _{Gesamt} [g/mol]	Mn _{Funkt.Block} [g/mol]	θ_a / θ_r [°]	RMS [nm]	d [nm]
Vor Hydrolyse	37-1-62 106000	104900 PS + PtBMA	87/76	0,92	8,13
Nach Hydrolyse -Wasser-	49-1-50 80100	79000 PS + PMAA	22/<10	3,95	6,60
Nach Hydrolyse -Toluol-			85/55	3,95	6,26

Zusammenfassung – Polymerbürstenpräparation: Triblockcopolymeren

Es wurde die Polymerbürstenpräparation unter Einsatz von PS-*b*-PVP-*b*-PtBMA Triblockcopolymeren mit unterschiedlichen Molmassen und Blockzusammensetzungen untersucht. Die polymeranaloge Reaktion zur Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe lieferte eine binäre Polymerbürste, welche durch unterschiedliche äußere Stimuli reversibel zwischen hydrophil und hydrophob geschaltet werden konnte. Die Schaltamplitude zeigte eine Abhängigkeit von der Blockzusammensetzung und der eingesetzten Molmasse. Die beschriebene, optimierte Methode zur Applikation von symmetrischen und unsymmetrischen Triblockcopolymeren ließ sich basierend auf den Ergebnissen aus der Waferpräparation auf Siliziumdioxidpartikel übertragen.

Kern-Schale-Partikelsynthese

Auswahl von Siliziumdioxid-Partikeln

Im Konsortium wurde sich auf die Verwendung der kommerziell erhältlichen polygonen Aerosile von EVONIK geeinigt. Von einer Verwendung der kostenintensiven monodispersen spärlichen Siliziumdioxidpartikeln (microparticles, Kisker, Gelest) wurde, aufgrund der späteren großtechnischen (wirtschaftlichen) Verwendung, abgesehen

Silanisierung von OX-50 Partikeln

Durch die Schichtpräparation am Siliziumwafer konnte die erfolgreiche Anbindung des Polymers nachgewiesen werden. Da sich das 11-Bromoundecyltrichlorsilan beständig gegenüber den sauren Bedingungen während der Abspaltung der Schutzgruppe erwies, fand auch bei der Beschichtung der Siliziumdioxidpartikel dieses Silan Verwendung. Die

Anbindung des Haftvermittlers erfolgte unter Ausschluss von Wasser, um ein zu starkes Vernetzen des Silans zu verhindern. Die Zugabe des 11-Bromoundecyltrichlorsilans (in Toluol) wurde unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Partikel wurden mittels Zentrifugieren gereinigt. Mit Hilfe von IR- sowie NMR-Spektroskopie konnte das Silan eindeutig auf den Siliziumdioxidpartikeln nachgewiesen werden. Durch das Auftropfen („solution casting“) der silanisierten Partikel (in Toluol), auf ebenen Siliziumwafer, wurden Partikelschichten hergestellt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ergab die Kontaktwinkelanalyse der Partikelschichten einen Kontaktwinkel von $\theta_a = 25 \pm 1^\circ$ ($\theta_r < 10^\circ$).

Anbindung von Diblockcopolymeren

Polystyrol-*b*-Poly-2-vinylpyridin (PS-*b*-P2VP (90/10)) an OX-50 Partikel

Für die Herstellung von hydrophoben Siliziumdioxidpartikeln fand das bereits am Modells substrat (Siliziumwafer) untersuchte Diblockcopolymer PS-*b*-P2VP ($M_n = 56600$ g/mol, PDI = 1,03) Verwendung. An die mit dem Silanhaftvermittler modifizierten Partikeln wurde das Diblockcopolymer PS-*b*-P2VP (mit einer molekularen Zusammensetzung von 90% Polystyrol und 10% P2VP mittels eines grafting-to Prozess angebonden. Nach dem Extrahieren wurden die Partikel mit dem selektiven Lösungsmittel (für Polystyrol) Toluol behandelt. Die Polystyrolbürsten konnten sich dadurch optimal strecken. In Abbildung 6 ist eine REM-Aufnahme der erhaltenen Kern-Schale-Partikel bei 150000-facher Vergrößerung zu sehen. Die ursprüngliche Gestalt der reinen OX-50 Partikel blieb erhalten.

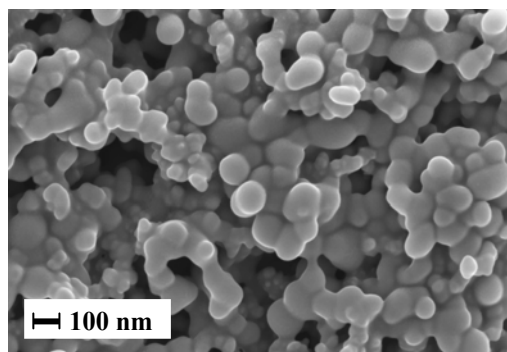


Abb.6: REM Aufnahme (150000-fach) der mit PS-*b*-P2VP beschichteten OX-50 Partikel

Unter Verwendung des IR-Vergleichsspektrums des reinen PS-*b*-P2VP Blockcopolymeren konnten die Banden des IR-Spektrums der Kern-Schale-Partikel eindeutig zu geordnet werden. Im nächsten Schritt wurden mittels „solution casting“ Partikelschichten hergestellt. Nach dem langsamen Verdampfen des Dispersionsmediums (Toluol) wiesen diese Kern-Schale-Partikelschichten einen Kontaktwinkel von $\theta_a = 131 \pm 4^\circ$ ($\theta_r = 24 \pm 2^\circ$) auf. Der Fortschreitwinkel hat sich demnach um $\Delta\theta_a = 43^\circ$ im Vergleich zu den ebenen PS-*b*-P2VP-Polymerbürsten erhöht. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 10: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der mit PS-*b*-P2VP beschichteten OX-50-Partikeln und Siliziumwafern

	Polymer / Zsbg.-Mn [%]	Mn _{Gesamt} / Mn _{Funk.} [g/mol]	θ_a / θ_r [°]
Wafer	PS- <i>b</i> -P2VP / (90-10)	56600/ 50900 _{PS}	88/79
OX-50			131/24

Poly-*tert*-Butylmethacrylat-*b*-Poly-2-vinylpyridin (PtBMA-*b*-P2VP (96/4)) an OX-50 Partikel

Zur Erzeugung von hydrophilen Partikelschichten wurde das zunächst noch mit einer Schutzgruppe versehene Polymer PtBMA-*b*-P2VP verwendet. In Tabelle 11 sind die bestimmten Oberflächeneigenschaften zusammengefasst.

Tabelle 11: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der mit PtBMA-*b*-P2VP beschichteten OX-50-Partikeln und Siliziumwafern

	Polymer / Zssg.-Mn [%]	Mn _{Gesamt} / Mn _{Funk.} [g/mol]	θ_a / θ_r [°]
Wafer	PtBMA- <i>b</i> -P2VP / (96-4)	29900/ 28700 _{PtBMA}	88/73
OX-50			125/27

Zur Analytik der Kern-Schale-Partikel wurden Partikelschichten erzeugt. Der ermittelte Fortschreitwinkel von $\theta_a = 125 \pm 4^\circ$ ($\theta_r = 27 \pm 1^\circ$) hatte sich im Vergleich zu den untersuchten Polymermodellschichten um $\Delta\theta_a = 37^\circ$ vergrößert. Zur Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe wurden die Kern-Schale-Partikel im Anschluss hydrolysiert (HCl/Dioxan). Nach dem mehrfachen Extrahieren wurden die erhaltenen PMAA-*b*-P2VP-Kern-Schale-Partikel mit Wasser (selektives Lösungsmittel) behandelt, um eine optimale Streckung des Funktionsblocks zu gewährleisten. Die Abspaltung der *tert*-Butylgruppe verlief vollständig (Nachweis mittels IR-Spektroskopie). In Abbildung 7 wurden die REM-Bilder der Kern-Schale-Partikel vor und nach der Hydrolyse gegenübergestellt. Es sind keine Unterschiede des äußeren Erscheinungsbildes zu erkennen.

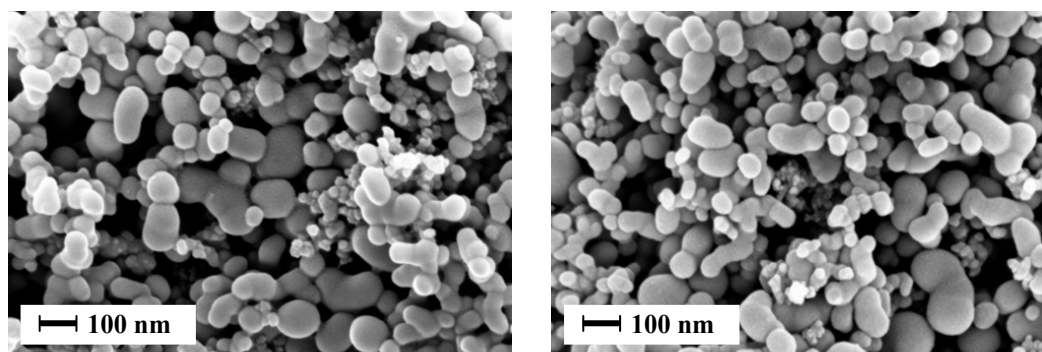


Abb.7: REM Aufnahme (75000-fach) der mit PtBMA-*b*-P2VP (links) und PMAA-*b*-P2VP (rechts) beschichteten OX-50-Partikel

In Tabelle 12 sind die ermittelten Oberflächeneigenschaften zusammengefasst.

Tabelle 12: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der mit PMAA-*b*-P2VP beschichteten OX-50-Partikeln und Siliziumwafern

	Polymer / Zssg.-Mn [%]	Mn _{Gesamt} / Mn _{Funk.} [g/mol]	θ_a / θ_r [°]
Wafer	PMAA- <i>b</i> -P2VP / (94-6)	18590/ 17390 _{PMAA}	39/27
OX-50			<10/<10

Die erzeugten Partikelschichten zeigten bei der Kontaktwinkelmessung ein superhydrophiles Verhalten. Der Wassertropfen wurde dabei vollständig von der Partikelschicht aufgesogen,

was durch die stark wasseranziehende Wirkung der Methacrylsäurekomponente der Kern-Schale-Partikel hervorgerufen wird.

Zusammenfassung Diblockcopolymere

Die erfolgreiche Applikation der unterschiedlichen Diblockcopolymere auf OX-50 Siliziumdioxidpartikel konnte mit Hilfe der IR- sowie Festkörper-NMR Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Übertragung der Applikation der Diblockcopolymere von ebenen Modellsubstraten auf raue polygone Partikel, führte zur Veränderung des Benetzungsverhaltens. Bei der Verwendung der „hydrophoben“ Polymere wurde eine Erhöhung des Fortschreitwinkels (im Vergleich zur Modellschicht am Siliziumwafer) bei einer Verkleinerung des Rückzugswinkels detektiert. Des Weiteren wurde nach der Hydrolyse der *PtBMA-b-P2VP*-Kern-Schale-Partikel eine superhydrophile Partikelschicht erhalten. Die hydrophobe und die hydrophile Grenze der Oberflächenbenetzbarkeit der immobilisierten Polymere auf den OX-50 Partikeln konnten anhand dieser Partikelschichten definiert werden.

Anbindung von Triblockcopolymeren

Für die Erzeugung von definiert schaltbaren Schichten war es notwendig die Benetzungseigenschaften der vorgestellten Diblocksysteme zu kombinieren. Dazu wurden die bereits an ebenen Modellsubstraten untersuchten Triblockcopolymere *PS-b-P2VP-b-PtBMA* auf Siliziumdioxidpartikel appliziert. Anschließend folgte die Esterspaltung, wodurch das amphiphile Triblockcopolymer *PS-b-P2VP-b-PMAA* erhalten wurde. Das Schaltverhalten in Abhängigkeit der Gesamtmasse, der Blockzusammensetzung, sowie der BET- Oberfläche der unterschiedlichen eingesetzten Partikel wurde untersucht.

Polystyrol-*b*-Poly-2-vinylpyridin-*b*-Poly-*tert*-butylmethacrylat (48-3-49) an OX-50 Partikel

Der „grafting-to“ Prozess erfolgte unter Verwendung der mit 11-Bromoundecyltrichlorsilan modifizierten OX-50 Partikel. Zunächst wurden Kern-Schale-Partikel unter Verwendung des Blockcopolymeres der molekularen Zusammensetzung 48-3-49 ($M_n = 76600$ g/mol, PDI = 1,02) synthetisiert. Das erfolgreiche Anbindung des Polymeres konnte mit Hilfe der IR- und ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. In Abbildung 8 ist eine REM-Aufnahme (70000-fache Vergrößerung) der beschichteten Partikel dargestellt. Es sind keine Veränderungen des äußeren Erscheinungsbildes im Vergleich zu den unbeschichteten OX-50 Partikeln sichtbar.

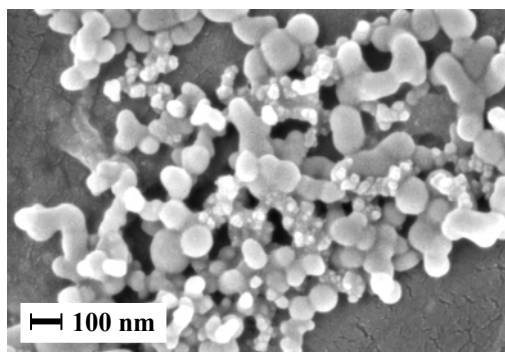


Abb.8: REM Aufnahme (70000-fach) der mit *PS-b-P2VP-b- PtBMA* (48-3-49) beschichteten OX-50 Partikel

In Tabelle 13 sind die ermittelten Oberflächeneigenschaften zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 13: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der mit PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA beschichteten OX-50-Partikeln und Siliziumwafern

	Polymer / Zssg.-Mn [%]	Mn _{Gesamt} / Mn _{Funkt.} [g/mol]	θ_a / θ_r [°]
Wafer	PS- <i>b</i> -P2VP- <i>b</i> -PtBMA 48-3-49	76600/ 74300 _{PS + PtBMA}	88/75
OX-50			129/28

Die durch „solution casting“ hergestellten Kern-Schale-Partikelschichten wiesen einen Kontaktwinkel von $\theta_a = 129 \pm 3^\circ$ ($\theta_r = 28 \pm 1^\circ$) auf (Abb. 9).

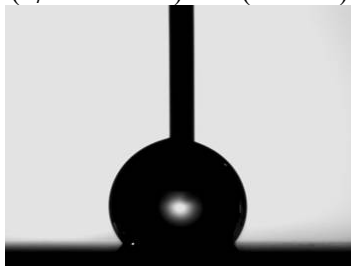


Abb.9: Bild des Fortschreitwinkels $\theta_a = 129^\circ$ der Partikelschicht aus PS-*b*-P2VP-*b*- PtBMA (48-3-49) beschichteten OX-50 Partikeln

Im anschließenden Schritt folgte die polymeranaloge Reaktion zur Entfernung der Schutzgruppe. Durch die Verwendung der Transmissionselektronenmikroskopie (Abbildung 10) war die Polymerschale deutlich sichtbar. Es konnte eine Schichtdicke von 7 nm grafisch ermittelt werden.

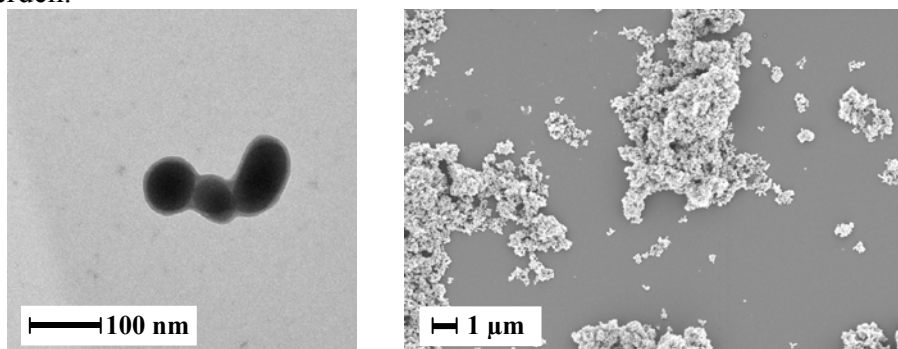


Abb.10: TEM-(links) und REM-Aufnahme (rechts) der mit PS-*b*-P2VP-*b*-PMAA (48-3-49) beschichteten OX-50 Partikel

Es schloss sich nun die Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe an. Zum Schalten der Partikel nach „hydrophil“ (Funktionsblock Polymethacrylsäure dominiert die Oberflächeneigenschaften) wurden die synthetisierten Partikel mit dem für die Polymethacrylsäure selektiven Lösungsmittel Wasser behandelt. Die durch „solution casting“ erhaltene Partikelschicht zeigte ein superhydrophiles Benetzungsverhalten (Abbildung 11 - Mitte). Der Wassertropfen drang dabei vollständig in die Partikelschicht ein („wicking“). Werden die Kern-Schale Partikel dem entgegen mit Toluol, einem selektiven Lösungsmittel für die Polystyrolblockkomponente behandelt, wiesen die Partikelschichten ein ultrahydrophobes Benetzungsverhalten $\theta_a = 144 \pm 1^\circ$ ($\theta_r = 137 \pm 1^\circ$) auf (Abbildung 11 - links). Neben dem beschriebenen, durch selektive Lösungsmittel induzierten Schaltverhalten, konnten die superhydrophilen Partikelschichten auch mittels Erwärmen ($T > T_g$) in den ultrahydrophoben Benetzungszustand (Abbildung 11 - rechts) überführt werden.

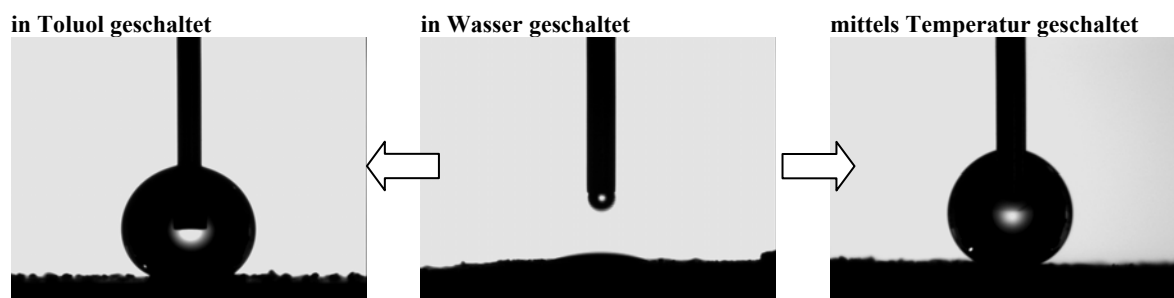


Abb.11: Bilder der Fortschreitwinkel der Partikelschicht aus PS-*b*-P2VP-*b*-PMAA (48-3-49) beschichteten OX-50 Partikeln

In Tabelle 14 sind die ermittelten Werte der Wafer- als auch der Partikelpräparation zusammengestellt.

Tabelle 14: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der mit PS-*b*-P2VP-*b*-PMAA beschichteten OX-50-Partikeln und Siliziumwafern

	Polymer / Zssg.-Mn [%]	Mn _{Gesamt} / Mn _{Funk.} [g/mol]		θ_a / θ_r [°]
Wafer	PS- <i>b</i> -P2VP- <i>b</i> -PMAA 48-3-49	61800/ 59500 _{PS + PMAA}	hydrophil	33/11
			hydrophob	87/68
hydrophil			<10/<10	
hydrophob			144/137	
OX-50				

Durch die starke Wasserstoffbrückenbindungsfähigkeit des Methacrylsäureblocks entstanden sehr große Agglomerate. Die Rauheit der Partikelschichten wurde demnach stark erhöht, welche das Entstehen einer ultrahydrophoben Oberfläche begünstigt. Wie bereits anhand der Polymerbürstenpräparation am Siliziumwafer gezeigt wurde, unterschied sich das Schaltverhalten symmetrischer PS-*b*-P2VP-*b*-*Pt*BMA Triblockcopolymeren nicht. Ob sich dieses Verhalten auch auf die Partikelpräparation übertragen lässt, wird im folgenden Abschnitt diskutiert. Die vorgestellten Kern-Schale-Partikel (48-3-49, Mn = 76600 g/mol) wurden mit den Kern-Schale-Partikeln unter Verwendung eines jeweils kurzkettigen (42-4-54, Mn = 36700 g/mol) und eines langkettigen Triblockcopolymeren (49-5-46, Mn = 94800 g/mol) verglichen.

Polystyrol-*b*-Poly-2-vinylpyridin-*b*-Poly-*tert*-butylmethacrylat (42-4-54) an OX-50 Partikel

Die Pfropfreaktion wurde unter Verwendung des Triblockcopolymeren PS-*b*-P2VP-*b*-*Pt*BMA (42-4-54, Mn = 36700 g/mol) analog der in Kapitel 4.5.2 vorgestellten Reaktion durchgeführt. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnte das Polymer auf dem Siliziumdioxidpartikel nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Wafer- als auch der Partikelpräparation (Partikelschicht) sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der mit PS-*b*-P2VP-*b*-*Pt*BMA (42-4-54) beschichteten OX-50-Partikeln und Siliziumwafern

	Polymer / Zssg.-Mn [%]	Mn _{Gesamt} / Mn _{Funk.} [g/mol]	θ_a / θ_r [°]	d [nm]	Γ [mg/m ²]
Wafer	PS- <i>b</i> -P2VP- <i>b</i> - <i>Pt</i> BMA	36700/ 35200 _{PS + <i>Pt</i>BMA}	89/74	7,2	7,94
OX-50	42-4-54		132/30	5,0 _{theor.}	5,42

Die erzeugten Partikelschichten wiesen einen Kontaktwinkel von $\theta_a = 132 \pm 2^\circ$ ($\theta_r = 30 \pm 1^\circ$) auf. Es handelte sich dabei um eine stark hydrophobe Partikelschicht, jedoch aufgrund des geringen Rückzugswinkels, um keine ultrahydrophobe Oberfläche. Die erfolgreiche anschließende Abspaltung der Schutzgruppe der beschichteten Kern-Schale-Partikel, wurde unter Verwendung der IR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Ergebnisse der Wafer- als auch der Partikelpräparation sind in Tabelle 16 gegenübergestellt.

Tabelle 16: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der mit PS-*b*-P2VP-*b*-PMAA (42-4-54) beschichteten OX-50-Partikeln und Siliziumwafern

	Polymer / Zsbg.-Mn [%]	Mn _{Gesamt} / Mn _{Funk.} [g/mol]		θ_a / θ_r [°]	d [nm]	Γ [mg/m ²]
Wafer	PS- <i>b</i> -P2VP- <i>b</i> -PMAA 42-4-54	28900/ 27400 _{PS + PMAA}	hydrophil	34/<10	4,3	5,53
			hydrophob	86/56		
OX-50			hydrophil	<10/<10	3,3 _{theor.}	4,21
			hydrophob	144/140		

Die Kern-Schale-Partikel wurden anschließend in den hydrophilen Benetzungszustand geschaltet. Die erhaltenen Partikelschichten wiesen ein superhydrophiles Benetzungsverhalten auf. Der Wassertropfen wurde innerhalb von 0,1 s vollständig in die Partikelschicht gesogen. Durch das anschließende Umschalten der Partikel (mittels dem selektiven Lösungsmittel: Toluol) in den hydrophoben Benetzungszustand wurde eine ultrahydrophobe Partikeloberfläche mit einem Kontaktwinkel von $\theta_a = 144 \pm 3^\circ$ ($\theta_r = 140 \pm 2^\circ$) erhalten. Das für den Grafting-to Prozess verwendete Triblockcopolymer (42-4-54) mit einer geringen Molmasse erzielte nach dem Anbinden an die OX-50 Partikel und dem anschließendem Abspalten der Schutzgruppe ähnliche Benetzungseigenschaften wie das zuvor beschriebene Polymersystem (48-3-49). Im nachfolgenden Kapitel werden die Kern-Schale-Partikel mit dem langkettigen, symmetrischen Triblockcopolymersystem (49-5-46, Mn = 94800 g/mol) diskutiert.

Einfluss der Partikelmorphologie auf das Benetzungs- / Schaltverhalten der Kern-Schale-Partikelschicht

Polystyrol-*b*-Poly-2-vinylpyridin-*b*-Poly-tert-butylmethacrylat (49-5-46) an OX-50 Partikel

Die Pfropfreaktion wurde unter Verwendung des Triblockcopolymers PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA (49-5-46, Mn = 94800 g/mol) durchgeführt. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnte das Polymer auf dem Siliziumdioxidpartikel erfolgreich nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Wafer- als auch der Partikelpräparation sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der mit PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA (49-5-46) beschichteten OX-50-Partikeln und Siliziumwafern

	Polymer / Zsbg.-Mn [%]	Mn _{Gesamt} / Mn _{Funk.} [g/mol]	θ_a / θ_r [°]
Wafer	PS- <i>b</i> -P2VP- <i>b</i> -PtBMA 49-5-46	94800/ 90100 _{PS + PtBMA}	87/76
OX-50			125/28

Die erzeugten Partikelschichten wiesen einen Kontaktwinkel von $\theta_a = 125 \pm 3^\circ$ ($\theta_r = 28 \pm 1^\circ$) auf. Das Benetzungsverhalten deutete auf eine stark hydrophobe Partikelschicht hin, welche sich jedoch aufgrund des geringen Rückzugswinkels nicht ultrahydrophob verhielt. In Abbildung 12 ist die REM-Aufnahme der beschichteten Partikel dargestellt.

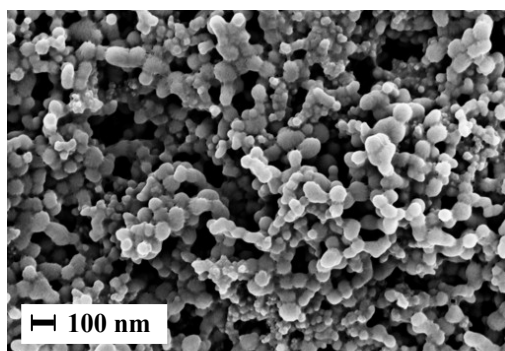


Abb.12: REM-Aufnahme bei 100000-facher Vergrößerung der Kern-Schale-Partikel PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA (49-5-46)

Die erfolgreiche anschließende Esterspaltung des PtBMA zu PMAA innerhalb der polymeren Schale, wurde unter Verwendung der IR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Ergebnisse der Wafer- als auch der Partikelpräparation sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der mit PS-*b*-P2VP-*b*-PMAA (49-5-46) beschichteten OX-50-Partikeln und Siliziumwafern

	Polymer / Zssg.-Mn [%]	Mn _{Gesamt} / Mn _{Funk.} [g/mol]		θ_a / θ_r [°]
Wafer	PS- <i>b</i> -P2VP- <i>b</i> -PMAA 49-5-46	77600/ 72900 _{PS + PMAA}	hydrophil	34/11
			hydrophob	87/47
hydrophil			<10/<10	
hydrophob			141/135	

Nach dem Abspalten der Schutzgruppe war, wie bei den zuvor betrachteten Partikelschichten, ein Schalten, bei Verwendung selektiver Stimuli, zwischen superhydrophil und „quasi“-ultrahydrophob $\theta_a = 141 \pm 4^\circ$ ($\theta_r = 135 \pm 6^\circ$) möglich. Die Applikation der unterschiedlich langkettigen symmetrischen Polymere auf den polygonen OX-50 Partikeln und dem anschließenden Abspalten der *tert*-Butylschutzgruppe ermöglichte ein Schalten der Kern-Schale-Partikel zwischen superhydrophil und ultrahydrophob.

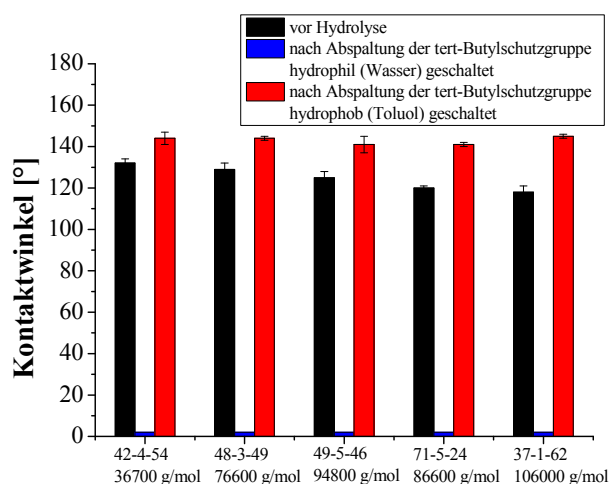


Abb.13: Zusammenstellung der Kontaktwinkeldaten der synthetisierten Kern-Schale-Partikel bei Verwendung unterschiedlicher PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA Triblockcopolymeren

Generell ergaben die auf Partikeln immobilisierten unsymmetrischen Polymere der Zusammensetzung PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA 37-1-62 und 71-5-24 keine Unterschiede zu den bereits beschriebenen symmetrischen Polymeren. Es konnte eine Schaltbarkeit der unsymmetrischen Triblockpolymere nach der sauren Hydrolyse zwischen superhydrophil und

ultrahydrophob festgestellt werden. In Abbildung 13 ist das Benetzungsverhalten aller verwendeter Triblockcopolymerer vor der Esterhydrolyse und die Schaltbarkeit nach Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe zusammengefasst. Es geht hervor, dass die Schaltamplitude nur minimal von den untersuchten Blocklängen sowie der Blockzusammensetzungen abhing. Bereits ab einer Gesamtlängelänge von 36700 g/mol sowie einer nahezu symmetrischen Blockzusammensetzung war eine große Schaltamplitude zu beobachten.

Einfluss der Partikelmorphologie auf das Benetzungs- / Schaltverhalten der Kern-Schale-Partikelschicht

Im nachfolgenden Abschnitt wird nun der Einfluss der unterschiedlichen Morphologien der Siliziumdioxidpartikel auf das Benetzungsverhalten der Kern-Schale-Partikelschicht diskutiert. Für diese Untersuchung wurden kommerzielle polygone A-380 Partikel (EVONIK) verwendet. Diese Partikel wurden vergleichsweise mit dem symmetrischen Blockcopolymer 48-3-49 ($M_n = 76600$ g/mol) beschichtet und mit den beschriebenen Ergebnissen unter Verwendung der OX-50 Partikel (EVONIK) verglichen.

Synthese von Kern-Schale-Partikeln unter Verwendung von Aerosil A-380 Partikeln

Die in diesem Kapitel verwendeten Partikel unterschieden sich vorwiegend durch ihre BET-Oberfläche. Polygonen Aerosil A-380 Partikel besitzen mit einer BET-Oberfläche von $BET = 380$ m²/g einen deutlich größeren Wert als die OX-50 Partikel mit $BET = 50$ m²/g. Demzufolge musste, um eine vollständige Bedeckung der Partikeloberfläche zu erzielen, eine größere Masse (pro Masseneinheit der A-380 Partikel) an 11-Bromoundecyltrichlorsilan verwendet werden. Im anschließenden Schritt erfolgte die Anbindung des Triblockcopolymeres PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA (48-3-49) an die modifizierten Partikel. Das Polymer konnte anhand der IR-Spektroskopie auf den Siliziumdioxidpartikeln nachgewiesen werden. In Abbildung 14 ist eine TEM-Aufnahme der Kern-Schale-Partikel dargestellt. Dabei ist die Polymerhülle deutlich zu erkennen.

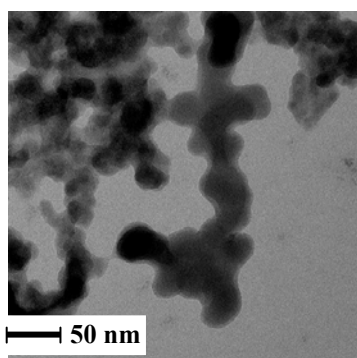


Abb. 14: TEM-Aufnahme der mit PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA (48-3-49) modifizierten A-380 Partikel

Es wurden nachfolgend Partikelschichten hergestellt. Die Wasserkontaktwinkelanalyse ergab einen Fortschrittswinkel von $\theta_a = 139 \pm 4^\circ$ ($\theta_r = 17 \pm 2^\circ$). Dieser Wert deutete auf eine hydrophobe Oberfläche hin, die jedoch aufgrund des kleinen Rückzugswinkels keiner ultrahydrophoben Oberfläche entspricht. Im abschließenden Syntheseschritt wurden die Kern-Schale-Partikel in einer polymeranalogen Reaktion hydrolysiert. Nach dem Abspalten der Schutzgruppe wurden schaltbare Partikelschichten erhalten. Diese wiesen bei Behandlung mit Wasser ein superhydrophiles Benetzungsverhalten auf. Die dynamische Kontaktwinkelanalyse, unter Verwendung der mit Toluol behandelten Proben, ergab einen Fortschrittswinkel von $\theta_a = 146 \pm 2^\circ$ ($\theta_r < 10^\circ$). Die unter Verwendung der polygonen OX-50 Partikel erhaltene Ultrahydrophobie wurde demnach nicht erreicht ($\Delta\theta = 146^\circ$). Die

beschichteten A-380-Partikel ordnen sich im Gegensatz zu den unter Verwendung der OX-50 Partikeln hergestellten Schichten, gleichmäßig auf der Substratoberfläche an

Einfluss Partikelmorphologie - Zusammenfassung

Für die Herstellung von Kern-Schale-Partikel wurden zwei unterschiedliche Siliziumdioxidpartikelmorphologien verwendet; polygone OX-50 und A-380 Partikel. Die Resultate konnten mit den Ergebnissen der Modellschichten (Siliziumwafer) verglichen werden. Das zu pfpfropfende Polymersystem PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA mit einer Molzusammensetzung von 48-3-49 wurde dabei nicht variiert. Im Gegensatz zur Waferpräparation, zeigten die erzeugten Kern-Schale-Partikelschichten im Benetzungsverhalten einen deutlich größeren Fortschrittswinkel und kleineren Rückzugswinkel. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der mit PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA beschichteten unterschiedlichen Partikeln zum Siliziumwafern

	Polymer / Zssg.-Mn [%]	Mn _{Gesamt} / Mn _{Funk.} [g/mol]	θ_a / θ_r [°]
Wafer			88/75
OX-50	PS- <i>b</i> -P2VP- <i>b</i> -PtBMA 48-3-49	76600/ 74300 _{PS + PtBMA}	129/28
A-380			139/17

Nach der sauren Hydrolyse zur Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe wurden schaltbare Kern-Schale-Partikel erhalten. Die Polymerbürste, welche als „Schale“ fungiert, konnte durch äußere Stimuli (Lösungsmittelatmosphäre, Temperatur) geschaltet werden. Die Schaltamplitude der Modellschichten (Siliziumwafer) betrug 54°. Nach der Übertragung der Präparation auf die Siliziumdioxidpartikel zeigten alle Partikel nach dem „hydrophil“ Schalten (Behandlung mit Wasser) ein superhydrophiles Benetzungsverhalten. Bei der Kontaktwinkelmessung wurde der Wassertropfen von den trockenen Partikelschichten vollständig aufgesaugt („wicking“). Alle Partikelschichten konnten anschließend durch Temperatur oder Behandlung mittels Toluol in den hydrophoben Benetzungszustand umgeschaltet werden. Unter Einsatz der A-380 wurden zwar stark hydrophobe Oberflächen gefunden, jedoch wiesen die Partikelschichten nur sehr kleine Rückzugswinkel auf, was der Entstehung einer ultrahydrophoben Oberfläche widerspricht. Bei Verwendung der OX-50 Partikel war eine Schaltbarkeit zwischen superhydrophil (nach Behandlung mit Wasser) und ultrahydrophob (nach Behandlung mit Toluol) möglich. Diese Partikel ordneten sich im Gegensatz zu den A-380 unregelmäßig auf dem Substrat an. Die starken Wasserstoffbrückbindungen, welche durch die Methacrylsäurekomponente hervorgerufen wurden, begünstigen zusätzlich durch ein Agglomerieren der Partikel, die unregelmäßige Anordnung. Die Rauheit der Partikelschicht war im Vergleich zu den nicht hydrolysierten Partikeln als auch zu den A-380 stark vergrößert. In Tabelle 20 ist das Schaltverhalten der Polymerbürstenpräparation am Siliziumwafer als auch an unterschiedlichen Siliziumdioxidpartikeln zusammengefasst.

Tabelle 20: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der mit PS-*b*-P2VP-*b*-PMAA beschichteten unterschiedlichen Partikeln zum Siliziumwafern

Substrat	Mn _{Gesamt} / Mn _{Funk.} [g/mol]		θ _a / θ _r [°]
Si-Wafer	PS- <i>b</i> -P2VP- <i>b</i> -PMAA 61800/ 59500 _{PS + PMAA}	hydrophil	33/11
		hydrophob	87/68
OX-50		hydrophil	<10/<10
		hydrophob	144/137
A-380		hydrophil	<10/<10
		hydrophob	146/<10

AP 2: Reproduzierbarkeit, Verifizierung und Upscaling der Polymerherstellung

Synthese von Blockcopolymeren mittels ATRP

Da die anionische Polymerisation eine präperativ aufwendige Arbeitstechnik erfordert, wurde parallel zu den Beschichtungsversuchen an einer kontrolliert radikalischen Polymerisationsweise zur Erzeugung von Blockcopolymeren mit einer engen Molekulargewichtsverteilung geforscht. Die atom transfer radical polymerization (ATRP) wurde dabei als die geeignete Polymerisationstechnik gewählt. Neben der präperativ einfacheren Arbeitsweise kann auch im wässrigen System polymerisiert werden. Als „Anker“block wurde eine kurze Polyglycidylmethacryleinheit (PGMA) synthetisiert. Die Anbindung des PGMA-„Anker“blocks beruht auf der Ringöffnungsreaktion der Epoxidgruppen zum Substrat. Ein Haftvermittler wird demnach nicht benötigt, was einen zusätzlichen Vorteil zu der in AP 1 vorgestellten Anbindungsmethode darstellt.

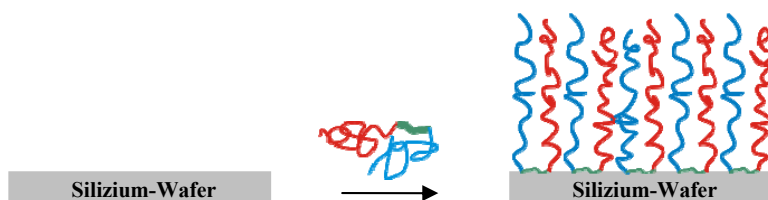


Abb. 16: Anbindungsschema Triblockcopolymer über PGMA – Ankerblock (ohne Haftungsvermittler)

Im nächsten Kapitel wird zunächst die Synthese der Homopolymere erläutert. Diese weisen eine reaktive Halogenendgruppe auf und sind damit in der Lage die nachfolgende Polymerisation des zweitens Blockes initiieren. Die hergestellten Makroinitiatoren und Blockcopolymere wurden mit gängigen Analysemethoden, wie NMR, GPC und IR-Spektroskopie charakterisiert.

Synthese der Makroinitiatoren / Homopolymere

Synthese von Polystyrol (PS)

In dieser Arbeit wurde Polystyrol als hydrophober Funktionsblock verwendet. Die Polymerisation von PS mittels ATRP wurde unter Einsatz der Schlenktechnik in Substanz bei 100°C durchgeführt. Zur Vermeidung von unerwünschten Terminierungsreaktionen und einer Oxidation des Kupferkatalysators wurden vor Reaktionsbeginn mindestens drei Entgasungszyklen (freeze-pump-thaw-cycles) durchgeführt und unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Das eingesetzte Styrol wurde vor Reaktionsbeginn destilliert und entgast. Der Umsatz konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Dazu wurden die Signale

der olefinischen und aliphatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum integriert und damit das Verhältnis von Monomer zu Polymer ermittelt. In Tabelle 21 sind die durchgeführten Polymerisationen zur Synthese von Polystyrol aufgelistet.

Tabelle 21: Zusammenfassung der durchgeführten Polymerisationen (ATRP) zur Synthese von PS

Proben-Nr.	Mn (theoretisch) [g/mol]	Mn (GPC) [g/mol]	PDI
PS-1A	43500	46800	1,14
PS-4b	29400	22200	1,21
PS-4i	42250	50800	1,10
PS-4j	48600	50200	1,75

Die Reproduzierbarkeit der Synthese des PS-Makroinitiators konnte durch mehrfache Versuche bestätigt werden.

Synthese von Poly-*tert*-butylmethacrylat (PtBMA)

Zur Erzeugung einer hydrophilen Oberfläche werden in der Literatur häufig Polymerbürsten verwendet, welche Funktionsblöcke mit polaren Gruppen enthalten Poly(meth)acrylsäure findet aufgrund ihrer wasseranziehenden und –speichernden Wirkung als Hydrogel in Hygieneprodukten und im medizinischen Bereich Anwendung. Die Darstellung von Poly(meth)acrylsäure ist mittels der gewählten Synthesemethode ATRP nicht möglich. Aufgrund der Säurefunktion, kommt es bei dieser Reaktion zu einer „Vergiftung“ des Kupferkatalysators. Jedoch stellt die Polymerisation von *tert*-Butyl(meth)acrylat kein Problem dar. Durch eine anschließende polymeranaloge Reaktion, die zu einer Abspaltung der *tert*-Butyl-Schutzgruppe führt, kann die Poly(meth)acrylsäure erhalten werden. Die Herstellung von PtBMA erfolgte unter Verwendung von Kupferchlorid (Katalysator), PMDETA (Ligand) und Toluol (Lösungsmittel). Die Polymerisation wurde unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. In Tabelle 22 sind die Polymerisationen zur Synthese von PtBMA aufgeführt.

Tabelle 22: Zusammenfassung der durchgeführten Polymerisationen (ATRP) zur Synthese von PtBMA

Proben-Nr.	Mn (theoretisch) [g/mol]	Mn (GPC) [g/mol]	PDI
PtBMA-1A	30050	27800	1,17
PtBMA-2A	7900	9400	1,19
PtBMA-3C	33500	20000	1,30

Es wurden verschiedene Polymere mit unterschiedlichen Molmassen synthetisiert. Die Reinigung erfolgt zunächst durch Säulenchromatographie (neutrale Aluminiumoxidsäule), zur Entfernung des Kupferkatalysators und anschließend durch mehrfaches Ausfällen in Methanol/Wasser (1:1). Die erhaltenen Makromoleküle wiesen eine geringe Polydispersität $\text{PDI} < 1,3$ auf. Die Polymerisationen verliefen mit einer guten Kontrolle der Molmasse

Synthese von Polyglycidylmethacrylat (PGMA)

In einer Vielzahl von Publikationen wird die „grafting-to“-Methode unter der Verwendung des epoxyfunktionalisierten Haftvermittlers PGMA beschrieben, der durch eine partielle Anbindung der Epoxidgruppen auf dem Siliziumsubstrat immobilisiert werden kann. Anschließend werden endgruppenfunktionalisierte Polymere auf diese Haftvermittlerschicht appliziert, welche mit den restlichen Epoxidgruppen kovalent reagieren. Es wurde zunächst

der Haftvermittler direkt in das Blockcopolymer integriert, so dass sich der spätere Graftingprozess auf nur einen Immobilisierungsschritt beschränkte. Die PGMA-Makroinitiatoren wurden mit geringen Molmassen synthetisiert. Die Polymerisation wurde zunächst mit Kupferbromid, Bipyridin in Ethylacetat durchgeführt. Um die Nebenreaktion des Glycidylmethacrylats mit Wasser (oder anderen Nukleophilen) zu vermeiden, erwies es sich als notwendig unter Feuchtigkeitsausschluss zu arbeiten. Deshalb wurden die eingesetzten Ausgangsstoffe sowie Lösungsmittel getrocknet und destilliert sowie die Polymerisation unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Durch diese Reaktionsführung konnte ein Vernetzen des Makroinitiators verhindert werden. Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte durch Säulenchromatographie (neutrales Aluminiumoxid) und durch Ausfällen des PGMA in trockenen aprotischen Lösungsmitteln, um ein nachträgliches Vernetzen zu verhindern. In Tabelle 23 sind die durchgeführten Reaktionen aufgeführt.

Tabelle 23 der durchgeführten Polymerisationen (ATRP) zur Synthese von PGMA

Proben-Nr.	Mn (theoretisch) [g/mol]	Mn (GPC) [g/mol]	PDI
PGMA-1a	5000	25200	1,16
PGMA-1d	5000	25400	1,53
PGMA-2d	5000	19500	1,26
PGMA-1AR	6000	8400	1,27

Die erhaltenen Polymere wiesen zwar einen Polydispersionsindex von $PDI < 1,5$, jedoch lagen die erhaltenen Molmassen (bei $\sim 100\%$ Umsatz) um den Faktor 3 – 4 über dem theoretisch berechneten Molekulargewicht. Die kinetische Untersuchung ergab keinen linearen Anstieg was auf unerwünschte Terminierungsreaktionen (Radikalkombination und Disproportionierung) zurück zuführen war. Es kann auf den Ablauf von Nebenreaktionen geschlossen werden. Eine mögliche Ursache kann eine schlechte Löslichkeit des Kupferkomplexes sein. Die Reaktionsführung wurde daraufhin verändert. Es wurde ein größeres Monomer/Initiator gewählt, welches bei 100 % Umsatz eine größere Molmasse zur Folge hat. Die Reaktion wurde jedoch vorzeitig abgebrochen (42% Umsatz). Dadurch konnte eine größere Löslichkeit des entstandenen Kupferkomplexes und Polymers in der Monomer/Lösungsmittel-Mischung erzielt werden. Das erhaltene Polymer (PGMA-1AR) wies eine bessere Übereinstimmung der theoretischen und der experimentell ermittelten Molmasse auf. Demzufolge wurde der 2,2'-Bipyridin Ligand durch den 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin Liganden ersetzt. Dieser hat aufgrund des langen Alkylrestes in organischen Medien ein besseres Löslichkeitsverhalten als 2,2'-Bipyridin. Des Weiteren kamen unterschiedliche organische Lösungsmittel zum Einsatz. Hierbei wurden auch die Lösungsmittelmengen variiert. Die verschiedenen Reaktionen (bei 100% Umsatz) sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Die besten Ergebnisse wurden unter Verwendung von 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin als Ligand in Anisol erzielt. Das erhaltene Polymer (PGMA-3f) besitzt eine Molmasse von 9600 g/mol und einen Polydispersitätsindex von $PDI = 1,21$.

Tabelle 24: Zusammenfassung der durchgeführten veränderten Reaktionsführung der Polymerisationen (ATRP) zur Synthese von PGMA

Proben-Nr.	Ligand/ Lösungsmittel V (ml)	Mn (theoretisch) [g/mol]	Mn (GPC) [g/mol]	PDI
PGMA-1a	Bipy/Ethylacetat (5)	5000	25300	1,16
PGMA-1c-1	Bipy/Ethylacetat (10)	5000	23700	1,45
PGMA-1c-2	Bipy/Ethylacetat (15)	5000	10100	1,63
PGMA-2f	Bipy/Anisol (5)	5000	15000	1,26

PGMA-3d	dNbpy/Ethylacetat (5)	5000	10000	1,24
PGMA-3f	dNbpy/Anisol (5)	5000	9600	1,21

Synthese der Diblockcopolymeren

Synthese von Polystyrol-*b*-Polyglycidylmethacrylat / Polyglycidylmethacrylat-*b*-Polystyrol

Die Synthese dieses Diblockcopolymeren, welches sich für die Herstellung von Polymerbürsten mit hydrophoben Benetzungseigenschaften eignet, kann über zwei unterschiedliche Wege erfolgen. Entweder kann ausgehend vom Polystyrolmakroinitiator GMA polymerisiert oder die Polymerisation von Styrol mit Polyglycidylmethacrylat initiiert werden. Es wurde die Syntheseroute über den PGMA-Makroinitiator gewählt. Bei dieser Reaktionsführung ist es zwingend erforderlich unter Ausschluß von Feuchtigkeit zu arbeiten, um das Vernetzen des Makroinitiators zu verhindern. Zum Lösen des Makroinitiators wurde bei dieser Reaktion eine große Lösungsmittelmenge eingesetzt. Damit ist eine Polymerisation in Substanz, wie sie bei der Homopolymerisation von Styrol durchgeführt wurde nur bedingt möglich. Tabelle 25 zeigt die durchgeführten Reaktionen.

Tabelle 25: Zusammenfassung der durchgeführten Polymerisationen (ATRP) zur Synthese des Diblockes PGMA-*b*-PS

Proben-Nr.	Ligand/ Lösungsmittel	Mn (theoretisch) [g/mol]	Mn (GPC) [g/mol]	PDI	Umsatz p [%]
PGMA- <i>b</i> -PS 2	PMDETA/Anisol	65000	vernetzt/unlöslich	-	-
PGMA- <i>b</i> -PS AR 8	PMDETA (Unterschuss)/Anisol	21900	42500	2,03	10
PGMA- <i>b</i> -PS 3-1	Bipy/Anisol	40000	36700	2,98	60
PGMA- <i>b</i> -PS 3-2	Bipy/Anisol	59000	102500	1,52	98
PGMA- <i>b</i> -PS-AR 9	Bipy/Anisol	30200	64950	2,54	21

Zunächst wurde die ATRP analog der Homopolymerisation von Styrol unter Verwendung von PMDETA als Ligand durchgeführt. Die erhaltenen Polymere waren jedoch unlöslich, das auf eine Vernetzung der Epoxidgruppe zurückzuführen ist. Die Vernetzung wurde vermutlich durch den eingesetzten Liganden hervorgerufen. Demzufolge wurde die Synthese so modifiziert, dass PMDETA im Unterschuss (zum Kupfer(I)bromid) zur Reaktionslösung zugegeben wurde. Nachdem sich ein stabiler Kupferkomplex gebildet hatte, wurde der Makroinitiator hinzugegeben. Durch den Unterschuss an PMDETA und die vollständige Komplexbildung des Kupfersalzes sollte die Öffnung des Epoxidringes unterbunden werden. Die erhaltenen löslichen Polymere wiesen jedoch einen relativ hohen PDI auf, was auf eine Teilvernetzung hindeutet. Aus diesem Grund wurde auf die Verwendung von PMDETA verzichtet und 2,2'-Bipyridin verwendet. Als Makroinitiator wurde PGMA-3d (Mn = 10000 g/mol) eingesetzt. Die erhaltenen Polymere waren gut löslich und der PDI lag mit einem Wert von 1,52 in einem guten Bereich. Bei einem Umsatz von 98% wurde eine Gesamtmolmasse von 102500 g/mol erhalten. Die theoretische Gesamtmolmasse lag jedoch bei 60000 g/mol, was auf einen annähernd doppelt so großen Polystyrolblock wie erwartet und somit auf einen nicht optimalen Reaktionsverlauf mit unerwünschten Nebenreaktionen hindeutete.

Synthese von Poly-*t*-butylmethacrylat-*b*-Polyglycidylmethacrylat /Polyglycidylmethacrylat-*b*-Poly-*t*-butylmethacrylat

Dieses Diblockcopolymerensystem kann mit Hilfe des PGMA-Ankerblockes direkt auf Siliziumsubstrate appliziert werden, wobei sich der *tert*-Butyl-Funktionsblock senkrecht vom Substrat wegstreckt. Die entstandene hydrophobe Polymerbürste kann durch eine

anschließende Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe in die Polymethacrylsäurebürste mit hydrophilen Benetzungseigenschaften umgewandelt werden. Die Herstellung dieses Diblocksystems unter Einsatz der ATRP kann entweder durch den *Pt*BMA- oder den PGMA-Makroinitiator erfolgen. Auch hierbei wurde aufgrund der unkomplizierten Homopolymerisation von *Pt*BMA, zunächst die Verwendung der *Pt*BMA initiierten ATRP von GMA bevorzugt. In Tabelle 26 sind die Reaktionsbedingungen und die bestimmten Analysedaten zusammengefasst.

Tabelle 26: Reaktionsbedingung der ATRP des Diblockes *Pt*BMA-*b*-PGMA

Proben-Nr.	Ligand/ Lösungsmittel	Mn (theoretisch) [g/mol]	Mn (GPC) [g/mol]	PDI	Umsatz p [%]
<i>Pt</i> BMA- <i>b</i> -PGMA	Bipy/Ethylacetat	30500	29300	1,16	54

Die Polymerisation erfolgte unter Verwendung von 2,2'-Bipyridin als Ligand und Kupfer(I)bromid als Katalysator. Durch den Einsatz eines Makroinitiators *Pt*BMA-1A war die Verwendung von Lösungsmittel (Ethylacetat) erforderlich, welches die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur GMA-Homopolymerisation verringerte. Die Reaktionsdauer betrug 163 h. Es konnte ein Polymer mit einer Polydispersität von PDI = 1,16 erhalten werden. Die Gesamtmolmasse betrug 29300 g/mol und war damit um 1200 g/mol geringer als die theoretisch berechnete Molmasse. Dies ließ auf eine unzureichende Initiierung des *Pt*BMA-Makroinitiators schließen.

Nachtrag zu AP 1: Entwicklung und Charakterisierung der schaltbaren Oberflächenfunktionalisierung

Bürstenpräparation ohne Einsatz eines Haftvermittlers

Für eine erfolgreiche Immobilisierung der Polymere auf dem Siliziumwafer wurden verschiedene Anbindungsmechanismen untersucht. Zunächst wird in diesem Abschnitt die Anbindung ohne Verwendung eines Haftvermittlers diskutiert. Für eine kovalente Bindung zum Siliziumsubstrat wurden Blockcopolymere eingesetzt, welche einen kurzen „Ankerblock“ (PGMA) direkt im Molekül besaßen. Die unter Verwendung der kontrolliert radikalischen Polymerisation (ATRP) hergestellten Polymere: PGMA-*b*-PS und *Pt*BMA-*b*-PGMA wurden auf den aktivierten Siliziumwafern immobilisiert. Es wurden Polymersysteme für das „grafting-to“ ausgewählt, welche einen möglichst kurzen Ankerblock besaßen

PGMA-*b*-PS Polymerbürstenpräparation

Für die Darstellung der Polystyrol-Polymerbürsten wurde das Polymer PGMA-*b*-PS 3-2 ($M_n = 102500$ g/mol) eingesetzt. Der PGMA-Ankerblock besaß eine Molmasse von $M_{n(\text{PGMA})} = 10000$ g/mol. Nach der Applikation des Diblockcopolymeren und anschließender Extraktion des modifizierten Siliziumsubstrats wurde eine Schichtdicke von $d = 3,4 \pm 0,1$ nm erhalten. Es wurde ein Fortschrittswinkel von $\theta_a = 88 \pm 1^\circ$ und ein Rückzugswinkel von $\theta_r = 80 \pm 1^\circ$ ermittelt. Demzufolge bestimmt der Polystyrolblock maßgebend die Oberflächeneigenschaften des beschichteten Substrats.

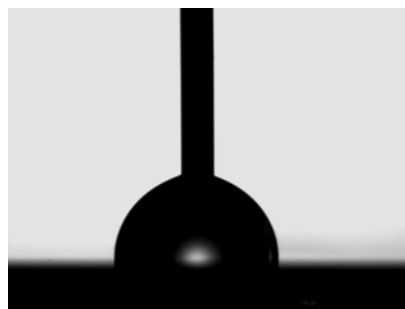


Abb. 17: Kontaktwinkelaufnahme der PGMA-*b*-PS Polymerbürste

Die quadratisch gemittelte Rauheit (RMS) konnte mittels AFM-Messung des PGMA-*b*-PS Diblocks bestimmt werden und ergab einen Wert von $RMS = 1,03 \text{ nm}$

PtBMA-*b*-PGMA Polymerbürstenpräparation

Für die Synthese der Polymethacrylsäure-Polymerbürsten wurde das erfolgreich synthetisierte Diblocksystem PtBMA-*b*-PGMA ($M_n = 29300 \text{ g/mol}$) verwendet. Der Einsatz der Schutzgruppentechnik ist neben der Vergiftung des Kupferkatalysators bei der ATRP auch aufgrund einer möglichen Vernetzungsreaktion der Epoxidgruppen mit den Carboxylgruppen der Methacrylsäurekomponente des ungeschützten Polymers, unerlässlich. Demzufolge wurde zunächst das, mit der *tert*-Butylschutzgruppe modifizierte Diblocksystem, auf dem Modellsubstrat angebunden. Die Applikation auf dem Modellsubstrat wurde analog des in Abschnitt 4.2.3.1 erläuterten Verfahrens realisiert. Nach der Extraktion der beschichteten Wafer konnte eine Schichtdicke von $d = 5,2 \pm 1,3 \text{ nm}$ erhalten werden. Die Kontaktwinkelanalyse ergab einen Fortschrittswinkel von $\theta_a = 88 \pm 2^\circ$ (und einen Rückzugswinkel von $\theta_r = 58 \pm 4^\circ$). Für die Polymerschichten konnte eine Rauheit von $RMS = 0,27 \text{ nm}$ ermittelt werden, was für eine ebene, homogene Oberfläche spricht. Anhand dieser Messdaten kann darauf geschlossen werden, dass der PtBMA-Funktionsblock die Oberflächeneigenschaften bestimmt. Nach der vollständigen Charakterisierung wurde die hydrophobe PtBMA-*b*-PGMA Polymerschicht sauer (Methansulfonsäure/ Dichlormethan) hydrolysiert. Die hydrolysierten Polymerschichten wurden anschließend mit Wasser, einem selektiv wirkenden Lösungsmittel behandelt, um eine optimale Streckung der Polymerbürste zu erreichen. Es resultierte eine hydrophile Oberfläche mit einem Kontaktwinkel $\theta_a = 13 \pm 0,1^\circ$ ($\theta_r < 10^\circ$) und einer Trockenschichtdicke von $d = 2,1 \pm 0,1 \text{ nm}$. Aufgrund dieser ermittelten Werte konnte auf eine erfolgreiche Hydrolyse geschlossen werden. Die Rauheit $RMS = 1,01 \text{ nm}$ im Vergleich zu der nicht hydrolysierten Polymerbürste stark vergrößert, was neben der geringen Schichtdicke auf eine „mushroom“ Konformation schließen lässt. Zusammenfassend sind in Tabelle 27 die Oberflächeneigenschaften vor und nach der Schutzgruppenabspaltung aufgezeigt.

Tabelle 27: Zusammenfassung Oberflächeneigenschaften des applizierten PtBMA-*b*-PGMA Diblocksystems (A) und nach der anschließenden sauren Hydrolyse (B)

	Polymer / Zsbg. Mn [%]	$M_{n\text{Gesamt}} /$ $M_{n\text{Funk.Block}}$ [g/mol]	θ_a / θ_r [°]	RMS [nm]	d [nm]
A	PtBMA- <i>b</i> - PGMA / (95-5)	29300 _{GPC-Gesamt} / 27800 _{PtBMA}	88/58	0,27	5,2
B	PMAA- <i>b</i> - PGMA / (92-8)	18331 _{theor.-Gesamt} / 16831 _{PMAA}	13/ < 10	1,01	2,1

Zusammenfassung

Die Polymerbürstenpräparation wurde unter Verwendung der mittels ATRP synthetisierten Diblockcopolymeren, bei denen eine der beiden Blockkomponenten (PGMA) zur Anbindung an das Siliziumsubstrat diente, durchgeführt. Aufgrund des langen Ankerblocks wurden eine geringe Schichtdicke d erzielt. Es ist demzufolge davon auszugehen, dass sich keine Polymerbürsten gebildet haben, sondern eine „mushroom“-Konformation erhalten wurde. Zur Darstellung von Polymerbürsten ist es notwendig in weiterführenden ATRP-Optimierungsschritten eine Verkürzung der PGMA-Blockkomponente zu erzielen, um beim anschließenden „grafting-to“-Prozess eine hohe Pfropfdichte zu erzeugen.

Kern-Schale-Partikelpräparation ohne Einsatz eines Haftvermittlers

Abschließend wurde die Anbindungsmöglichkeit des unter Einsatz der ATRP hergestellten Diblockcopolymeren PGMA-*b*-PS ($M_n = 102500$ g/mol, PDI = 1,52) an den favorisierten OX-50 Siliziumdioxidpartikeln untersucht. Die Anbindung erfolgt über die Ringöffnung des PGMA-Blocks ($M_n = 10000$ g/mol), was den aufwendigen Syntheseschritt, die Immobilisierung eines Haftvermittlers, erspart. Die erhaltenen Partikel wurden mittels IR-Spektroskopie analysiert. In Abbildung 18 ist die REM-Aufnahme der erhaltenen Partikel dargestellt.

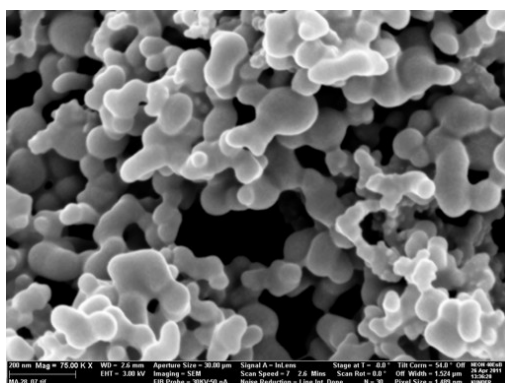


Abb. 18: REM-Aufnahme bei 75000-facher Vergrößerung der Kern-Schale-Partikel

Die Partikelschichten der Kern-Schale-Partikel zeigten ein ultrahydrophobes Benetzungsverhalten $\theta_a = 149 \pm 1^\circ$ ($\theta_r = 144 \pm 2^\circ$), welches bei Verwendung des Diblockcopolymeren PS-*b*-P2VP nicht gefunden wurde. Dieses Diblockcopolymer, welches die Verwendung eines Haftvermittlers erforderte, konnte im Gegensatz zu den mittels ATRP synthetisierten Diblockcopolymeren PGMA-*b*-PS nicht vernetzen. Demzufolge spielen die Agglomerate der erhaltenen Kern-Schale-Partikel, wie bereits postuliert, eine wesentliche Rolle für die Entstehung einer ultrahydrophoben Oberfläche. In Tabelle 28 sind abschließend die ermittelten Werte der Kern-Schale-Partikelschicht mit den zuvor am Siliziumwafer bestimmten Oberflächenparametern zusammengefasst.

Tabelle 28: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der mit PGMA-*b*-PS beschichteten OX-50 Partikeln zum Siliziumwafer

	Polymer / Zsgg.-Mn [%]	$M_{n\text{Gesamt}} /$ $M_{n\text{Funkt.}}$ [g/mol]	θ_a / θ_r [°]
Wafer	PGMA- <i>b</i> -PS / (10-90)	$102500_{\text{GPC-Gesamt}} /$ 92500_{PS}	88/80
OX-50			149/144

AP 3: Entwicklung und Upscaling der Nanopartikelbeschichtungstechnologie

Das Hochskalieren der unterschiedlichen Partikeldispersionen wurde in Zusammenarbeit mit inprotec AG durchgeführt. Die Qualitätssicherung wurde unter Verwendung von IR-Spektroskopie (Kern-Schale-Partikel) und Kontaktwinkelmessung (Kern-Schale-Partikelschichten) am IPF Dresden durchgeführt. Nach dem Vergleich mit den durch das IPF Dresden hergestellten Referenzsystemen wurden nach Übereinstimmung der Eigenschaften die hochskalierten Proben (inprotec AG) freigegeben.

AP 4. Entwicklung der Produktionstechnologie für Beschichtung und Strukturierung durch Nanopartikel und AP 5. Applikationsspezifische Umsetzung und Verifizierung der Funktionalitäten

Für eine mechanische Stabilität der Kern-Schale-Partikelschicht auf der KHAG-Folie ist das Erzielen einer stabilen Adhäsion (Anbindung der Partikel auf dem Substrat) und einer (evtl. elastischen) Kohäsion (Bindung der Partikel untereinander) unerlässlich. Beide Anbindungsvarianten werden in den folgenden zwei Kapiteln diskutiert

Anbindung von Kern-Schale-Partikel an PVC-Folie - Adhäsion

Anbindung mittels kovalenter Bindung

Für die kovalente Verankerung der Kern-Schale-Partikel auf der Folie war es zunächst notwendig, die Folie mittels Elektronenbestrahlung, Corona oder mittels Plasma vor zu behandeln, d.h. zu aktivieren. Die dabei entstandenen reaktiven Gruppen (Amino-, Hydroxy-, Carboxygruppen) können mit den funktionellen Gruppen des Triblockcopolymeren, zum Beispiel mit den Carboxygruppen reagieren (Ester, Amidbindung). Diese Art der Anbindung war nicht möglich, da die PVC-Folie aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung keine ausreichende Aktivierung unter Verwendung von Elektronenbestrahlung, Corona als auch Plasma zuließ und somit keine reaktiven Gruppen an der Oberfläche erzeugt werden konnten.

Anbindung über PUR-Haftvermittler

Die Anbindung der Kern-Schale-Partikel wurde zusätzlich über einen Haftvermittler PUR (R2434/R8158) der KHAG getestet. Der Haftvermittler wurde unterschiedlich appliziert:

- 1) durch KHAG appliziert: die Partikelschicht wurde nachträglich (aus Xylol) aufgetragen. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass Toluol zur Herstellung einer Dispersion hervorragend geeignet war, aber aus gesundheitlichen als auch umweltbedingten Aspekten nicht im großtechnischen Maßstab verwendet werden konnte
- 2) Der Haftvermittler wurde mittels Rakel (80 μm) auf der mit Ethanol gereinigten Folienoberfläche gleichmäßig durch IPF aufgetragen. Anschließend wurde unverzüglich die Kern-Schale-Partikeldispersion (10 Gew.%) auf die Oberfläche ebenfalls unter Verwendung eines Ziehrakels (100 μm) verteilt. Als Lösungsmittel zur Herstellung der Partikeldispersion wurden Methylethylketon (MEK), Ethylacetat (EA) sowie Xylol getestet.

Es konnte in beiden Fällen eine Erhöhung der mechanischen Stabilität erzielt werden, jedoch wirkt sich der verwendete Haftvermittler negativ auf das Anschmutzungsverhalten der Partikelschichten aus. Ein über 16 h anhaltendes ultrahydrophobes Verhalten konnte nicht mehr erzielt werden.

Anbindung über Entanglements

Die Anbindung beruht auf einer physikalischen Verschlaufung der einzelnen Polymerketten. Es wird dabei keine kovalente Bindung ausgebildet. Voraussetzung hierbei ist die Mischbarkeit der Polymerbürsten mit den Polymerkomponenten der Folien. Da die PVC Folie (KHAG) nur bedingt mit PVC oder PMMA mischbar ist konnte durch Temperierung über $T > T_g$ keine Verbesserung der Schichtstabilität erzielt werden. Es konnte aber in Vergleichsexperimenten (OX-50 Partikel mit PMMA-Bürsten modifiziert) gezeigt werden, dass durch Variation der Polymerschale eine Verschlaufung der PVC-Ketten mit den PMMA-Ketten erzielt werden konnte.

Nachvernetzung Kern-Schale-Partikel auf der Folie (Kohäsion)

Nachvernetzung mittels Elektronenbestrahlung

Zusätzlich in die Kern-Schale-Partikeldispersion (10 Gew.% in Xylol, Ethylacetat, MEK, Toluol) konnte ein bei der Elektronenbestrahlung gebräuchlicher Vernetzer, das DTMPA mit einer Konzentration von 2% zugegeben werden. Diese Dispersion wurde dann unter Verwendung eines Ziehrahls (100 μm) auf der PVC-Folie zunächst ohne PUR-Haftvermittler aufgebracht und nach dem Trocknen bei 100 keV mit einer Dosis von 60, 80, 100 und 120 kGy bestrahlt. Die Kontaktwinkelwerte zeigten teilweise ein ultrahydrophobes Benetzungsverhalten, speziell bei der Dispersion aus Xylol, jedoch zeigte der Test auf mechanische Belastbarkeit (Tesa-Test), dass keine stabile Anbindung der Partikel zum Substrat stattgefunden hatte. Aus diesem Grund wurde dieser Versuch mit Partikeldispersionen in Xylol, MEK und EA unter der Verwendung des PUR-Haftvermittlers wiederholt. Dieser wurde zunächst mittels Rakeln auf der Folie appliziert und anschließend wurde die Partikeldispersion mit den Elektronenstrahlvernetzer DTMPA aufgetragen. Bei einer Dosis von 100 und 120 kGy konnte eine stabile Partikelschicht auf der Folienoberfläche erzeugt werden. Der Tesa-Test zeigte, dass keine Partikel abgetragen wurden. Jedoch waren die Oberflächen nicht mehr ultrahydrophob, sondern wiesen nur noch ein hydrophobes Benetzungsverhalten ($\theta_a = 94 \pm 1^\circ$), was auf den Haftvermittler zurückzuführen ist, auf. Ein weiterer Nachteil der Elektronenbestrahlung besteht in der Unbeständigkeit der Folienfarbgebung. Eine „Vergilbung“ war bereits bei niedrigen Dosen sichtbar.

Nachvernetzung mittels multifunktionaler Zusätze

Diese Art der Nachvernetzung wurde mittels reaktiver multifunktionaler organischer Moleküle realisiert. Als reaktive Gruppen kamen Amine, Alkohole und Epoxide in Frage. Die Vernetzung wurde durch mehrere kovalente Bindungen (Ester- und Amidbindungen) erzeugt. Als Spacer-Einheit im Vernetzermolekül dienten Alkylketten. Lange Methyleinheiten brachten dabei einen zusätzlichen Beitrag zur Elastizität und zur Hydrophobie am Kern-Schale-Partikel-Schicht-System. Als Vernetzer wurde 1,4, Butandiol, D.E.R. 732 (Diepoxid) und 1,6-Hexamethyldiamin eingesetzt. Variiert wurden Konzentration, Lösungsmittel, Aufbringungsart (direkte Zugabe zur Partikeldispersion, nachträgliches Aufsprühen oder Aufrakeln auf Partikelschicht) und Temperierungsbedingungen (Temperatur, Zeit). Eine geringe (unzureichende) Verbesserung der Schichtstabilität konnte nur bei den über einen langen Zeitraum hoch erhitzten Folien gefunden werden. Dieser Prozess ist jedoch für eine Folienapplikation ungeeignet. Eine gute mechanische Stabilität konnte nur bei THF erzielt werden, da die PVC-Folie durch dieses Lösungsmittel angelöst wurde. Dieser Effekt war jedoch nicht erwünscht.

Nachvernetzung mittels multifunktionaler Zusätze – Steglich Veresterung

Die Steglich-Veresterung bietet eine Darstellungsmöglichkeit, eine Veresterungsreaktion schonend bei Raumtemperatur durchzuführen. Dazu wird zunächst mittels EDC (wasserlöslich) oder DCC (für org. Lösungsmittel) ein reaktiver Übergangszustand erzeugt, welcher mit den bi – oder multifunktionalen Nachvernetzern quantitativ reagiert. Diese Methode ist für die industrielle Nachvernetzung aufgrund der geringen benötigten Reaktionstemperatur geeigneter als die unter vorher beschriebene Methode

Für diese Reaktionsführung wurde zunächst die Konzentration an DCC (EDC), Reaktionszeit und Lösungsmittel (-gemisch) sowie der Auftrag der Dispersion (Sprühen, unterschiedliches Rakeln) auf PVC Folie (mit und ohne Haftvermittler) variiert.

Nach der Optimierung des Systems wurden folgende Parameter gewählt:

Folie: PVC ohne Haftvermittler

Lösungsmittel: m-Xylol/THF = 25:75 (Volumen%),

Partikelkonzentration im Lösungsmittel 10 wt%

Aktivator: DCC/DMAP

Nachvernetzer: 1,4 Butandiol

Dispersionsauftrag: Sprühen mittels Airbrushpistole (Düsengröße: 0,3µm)

Folienvorbehandlung: „Anlösen“ der Folie mit THF (besprühen mit Airbrush)

Fazit: Ultrahydrophobe und kratzfeste Beschichtung (dünnere Partikelauflage)
Abbildung 19



Abb. 19: Nachvernetzte (Steglich-Veresterung) Kern-Schale-Partikelschicht auf PVC-Folie (KHAG), Bild: Wetzell GmbH

Nachvernetzung mittels Polyolefinen

Diese Anbindung beruht auf thermischer oder UV-nachvernetzenden Polymeren. Es wurden dafür zunächst Nachvernetzungstestversuche mit 1,4-Polyisopren, 1,2 - Polyisopren sowie 1,2-Butadien und 1,4-Butadien (PSS Mainz) in Substanz durchgeführt. Das erfolgreiche Nachvernetzen konnte in Zusammenarbeit mit PSS nachgewiesen werden. Es wurden daraufhin OX-50-Partikel mit P2VP-*b*-1,4-PI beschichtet. Nach dem Applizieren der Partikel auf Folie konnten diese mittels Temperieren nachvernetzt werden. Mittels Tesa- sowie Kratztests konnte eine Schichtstabilität nachgewiesen werden. Diese Methode stellt für die Zukunft eine Problemlösung dar.

AP 6. Projektbegleitende Nachhaltigkeit- und Gesundheitsstudie (Unterauftrag IFEU)

Mit dem Unterauftragnehmer IFEU, Heidelberg ist die Abstimmung des Angebotes erfolgt und die Ergebnisse wurden diskutiert. Weiterhin wurden die chemischen Aspekte der Herstellung und Applikation der Nanopartikelbeschichtung in Form von Interviews als Input in die Studie eingegeben und eine alle relevanten Datenblätter zur Verfügung gestellt.

6.1 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Siehe zahlenmäßiger Verwendungsnachweis vom 08.03.2011.

6.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Die einzelnen im Projekt durchgeführten Arbeiten gingen deutlich über die Kernkompetenzen der AG Uhlmann hinaus. Durch die Ausführung dieses Vorhabens im Rahmen eines Verbundprojekts wurden durch intensive Diskussion und Kooperation der Partner untereinander deren Kompetenzen entsprechend erweitert. Innerhalb des Projektes wurden neuartige Beschichtungen entwickelt, die eine Vielzahl experimenteller Arbeiten auf einem sehr komplexen Arbeitsgebiet erforderten. Während des Projektes wurden im Rahmen der Projektmeetings und bilateralen Diskussionen die laufenden Arbeiten ständig neu fokussiert, um die Projektziele erreichen zu können. Die im Projekt beschäftigten Mitarbeiter mussten sich dazu neues Know-how erarbeiten und einen sehr straffen Zeitplan einhalten, da die zur Verfügung stehende Personalkapazität knapp bemessen war, was durch die bewilligte Aufstockung der Projektmittel gemildert wurde.

7. Voraussichtlicher Nutzen/Verwertbarkeit der Ergebnisse

Siehe fortgeschriebener Verwertungsplan als Anlage des Erfolgskontrollberichtes.

8. Ergebnisse Dritter

Während der Projektlaufzeit sind keine Ergebnisse dritter bekannt geworden, die das im Projekt bearbeitete spezielle Gebiet der Entwicklung von Nanopartikelbeschichtungen aus schaltbaren Kern-Schale Partikeln und den entsprechenden Verfahren für deren Beschichtung mittels Rotationsverfahren tangieren. Die Neuheit der Entwicklung wird gegenwärtig im Anmeldeverfahren des gemeinsamen Patents noch einmal geprüft.

9. Veröffentlichung der Ergebnisse

9.1 Konferenzen, Vorträge Demonstrationen, Messen

	Vortrag	Poster	Exponat
Lange Nacht der Wissenschaft 04.07.2008		X	X
5th International Conference on Nanostructured polymers and nanocomposites (15.04. – 17.04.2009)		X	
Advanced Polymers via Macromolecular Engineering – Dresden (04.10. – 07. 10.2009)		X	
Lange Nacht der Wissenschaft 19.06.2009		X	X
Physik im Kaufpark Dresden/Nickern 23.03.-27.03.2009		X	X
CRP Meeting on Controlled Radical polymerizations, Belgien (16.09. - 19.07.09)		X	
Karlsruher Arbeitsgespräche – Messe (08.03.-10.03.2010)		X	X
Polymer Discussion - Meissen (18.-21.04.2010)		X	
Lange Nacht der Wissenschaft 18.06.2010		X	X
3rd Young Researchers Conference, 8th ECNP Short Course, Madrid (25.04.10 – 30.04.10)	X		
6th International Conference on Nanostructured polymers and nanocomposites, Madrid (25.04. – 30.04.2010)		X	
Nanofair – Dresden (06.07.-07.07. 2010)		X	
Messe „K“ (27.10. – 29.10.2010) – Düsseldorf Abschlussveranstaltung „UltraSurf“	X	X	X
Wissenschaftsforum 04.09 – 07.09. 2011 (Bremen)	X		
Advanced Polymers via Macromolecular Engineering – Dresden (05.09 – 08.09.2011)	X		
19. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium "Beschichtung, Modifizierung und Charakterisierung von Polymeroberflächen" Dresden, 19.10. -20.10.2011	X		

9.2 Publikationen

- Anja Rollberg, Dissertation, TU-Dresden 08.2011
- Patentanmeldung DE 10 2010 010 792.1 „Wahlweise hydrophil oder hydrophob schaltbare Schicht, damit Substrat, Verfahren zur Herstellung sowie Verwendung“

 Ort und Datum

 Rechtsverbindliche Unterschrift

 Stempel