

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme



Prof. Dr. Brigitte Voit
Tel. 0351 4658-590
voit@ipfdd.de



Prof. Dr. Manfred Stamm
Tel. 0351 4658-225
stamm@ipfdd.de



Prof. Dr. Andreas Fery
Tel. 0351 4658-225
fery@ipfdd.de

Die Arbeiten im ST1 fokussierten 2015 auf die gezielte Entwicklung von funktionalen Polymeren für die organische Elektronik, die Mikrosystemtechnik und Sensorik, aber auch auf das Einbringen von Funktion, Biomimetik und Nachhaltigkeit in technische Materialien und Beschichtungen. Der Aspekt der Systemintegration wurde mit Partnern im Exzellenzcluster cfaed und im Kurt-Schwabe-Institut, aber auch zahlreichen internationalen Partnern und mit der Industrie weiter ausgebaut. So gelang es, mittels hochmolekularer n-type-Halbleiterpolymere effiziente Transistoren mit der Dicke einer Polymermonolage herzustellen und die Performance von polymeren Dielektrika auf Basis von Methacrylatcopolymeren durch Vernetzung signifikant zu erhöhen (ACS Appl. Mater. Interf. 2015, 7, 12478 und 12339). Mit hochverzweigten Polymeren mit extrem hohem Brechungsindex ($RI > 1,78$) konnten erstmalig exzellente polymere Lichtauskopplungsschichten für OLEDs entwickelt (Adv. Funct. Mater., im Druck), aber auch planare eindimensionale polymere photonische Kristalle realisiert werden (J. Polym. Sci. Part B, 2016, 54, 73).

Für zahlreiche Materialfragestellungen wurden Polymere als Mittel zur Nano- und Mesostrukturierung genutzt. So eignen sich mikrophasenseparierte Blockcopolymeren als Template für nanoporöse Kathoden in LiS-Batterien (ACS Nano 2015, 9, 6147-6157), für die Strukturierung von Nanopartikeln in Nanofibrillen (RSC Advances 2015, 5, 89861-89868) und die Abscheidung von Platin-Nanopartikeln (Europ. Polym. J. 2015, 71, 73-84). Das Thema der Mesostrukturierung von Nanopartikeln steht zudem im Zentrum des ERC Starting Grants (consolidator phase) METAMECH, der seit 2015 am IPF angesiedelt ist. Hier werden mechanische Instabilitäten genutzt, um Nanopartikel großflächig auf Oberflächen so anzuordnen, dass es zu optischen Metamaterialeffekten wie einstellbarem Brechungsindex oder starken Feldüberhöhungen mit Anwendungen in der Sensorik kommt.

Ein weiterer Schwerpunkt ist die Erschließung des Potentials von Polymeren für Anwendung in der synthetischen Biologie, der zellfreien Biotechnologie, in Lab-on-Chip Systemen und Biomimetik. 2015 startete das Leibniz Research Cluster „Bio/-Synthetic multifunctional micro-production units – Novel ways

in bioactive compound development“ mit einer am IPF angesiedelten angesiedelten Nachwuchsguppe. Diese vertieft bestehende Aktivitäten zur Nutzung von Hydrogelen zur Biosynthese (ACS Appl. Mat. & Interf. 7 (2015) 1500-1507) und nutzt Mikrofluidik als Werkzeug in Prozessierung und Analytik. Eine weitere Perspektive hin zu komplexeren, anisotropen Mikrokapseln wurde mit selbstfaltenden Polymerfilmen realisiert (ACS Appl. Mat. & Interf. (2015), DOI: 10.1021/am505755j).

Biomimetische Designstrukturen stehen im Zentrum des am IPF koordinierten Marie-Curie-ITN „BioSmart-Trainee – Training in Bio-Inspired Design of Smart Adhesive Materials“. Aliphatische biobasierte Polyester konnten hinsichtlich ihres Brandverhaltens durch Einbau von phosphorhaltigen Monomeren verbessert werden (Macromol. Chem. Phys. 2015, 216, 1447). In einem durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe geförderten Projekt werden aktuell neuartige biobasierte Reaktivverdünner für den Einsatz in Harzen für Befestigungssysteme entwickelt.

Präzisions- und bioinspirierte Polymere, Nachhaltigkeit und Polymere für die organische Elektronik waren auch Schwerpunkte des European Polymer Federation Kongresses, der durch IPF und GDCh mit 1150 Teilnehmern in Dresden organisiert wurde.

Funktionale Polymere und Funktionsschichten müssen in ihrer Komplexität analysiert und verstanden werden. Grundlegende Aspekte von dendritischen Polymeren werden intensiv von A. Lederer betrachtet, beeindruckend dokumentiert durch ein Buch und einen Review-Artikel (A. Lederer, W. Burchard: "Hyperbranched polymers: Macromolecules in-between of deterministic linear chains and dendrimer structures", RSC, 2015; Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 12578). Der Stand der Technik auf dem Gebiet der „Ellipsometry of functional organic surfaces and films“ wurde zusammengefasst in „Springer Series in Surface Science 52“ (Eds: K.-J. Eichhorn, IPF und K. Hinrichs, ISAS Berlin). Besonders In-situ-Ellipsometrie-Untersuchung der fest-flüssig-Grenzfläche und des Verhaltens von Polymer-schichten in wässrigen Medien werden seit vielen Jahren erfolgreich am IPF durchgeführt (siehe Progr. Polym. Sci. 2015, 42, 42) und vor allem im Hinblick auf anisotrope Materialien weiter ausgebaut.

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

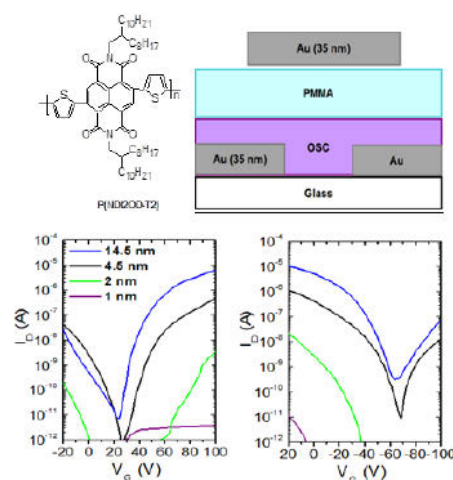
New insights in the charge-transport mechanism in a high mobility semiconducting polymer

Yevhen Karpov, Tim Erdmann, Anton Kiriy

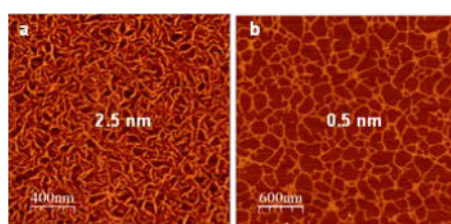
Semiconducting π -conjugated polymers have attracted considerable attention in recent years as an important class of materials for applications in large-area electronic devices, such as polymeric field-effect transistors (FETs) [1] and solar cells [2]. Recent developments have led to significant advances in FET performance and impressive mobilities for both holes (up to $14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and electrons (up to $6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). To achieve such high mobility values, relatively thick semiconductor films in the 30 to 80 nm range are normally used. However, ultrathin polymeric transistors (active layers of which consist one or few molecular layers) would be of high technological interest for next-generation large-area electronics in a view of reducing material consumption. In addition, high-quality ultrathin semiconductor layers may find applications in the fabrication of sensors and optically transparent devices.

Very recently, we systematically investigated field-effect transistors with variable thicknesses (from ~ 1 to 50 nm) of electron-conductive polymer P(NDI2OD-T2) prepared by chain-growth catalyst-transfer polycondensation developed in our group [3]. Due to controlled character of the polycondensation, the molecular weight of the polymer is variable with a high precision in the range from 25 to 250 kg/mol which allows optimization of transistors. We found that devices with conventional 35 to 50 nm semiconductor thicknesses exhibited electron mobilities of 0.2 to $0.45 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Interestingly, decreasing the active layer thickness to ~ 15 nm did not lead to any significant degradation of transistor performance ($0.1\text{--}0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Further reduction of the active film thickness led to reduced performances; however, FETs with semiconductor films as thin as ~ 5 nm continued to show substantial electron mobilities up to $0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Remarkably, even ~ 2 nm thick P(NDI2OD-T2) layer devices, which is an active layer thickness that is somewhat lower than the nominal monolayer

thickness, demonstrated a reasonable electron mobility of $\sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Fig. 1).



Interestingly, for thicker semiconductor films (15 to 50 nm), FETs based on the lowest molecular weight (23 kg/mol) P(NDI2OD-T2) exhibited statistically higher electron mobilities than those based on the highest MW. This result is due to the highly crystalline nature of the lowest MW sample, as confirmed by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction studies, which can (over)compensate for other MW effects. On the other hand, devices based on thinner films (5 nm) exhibit the opposite transport behavior with high MW-based devices performing 2 to 4 times better than those fabricated with low MW samples. This trend is rationalized by the ability of the high MW sample to form a highly interconnected network of bundled polymer chains, as illustrated by the AFM images shown in Fig. 2.



In another recent work, the electrochemical properties of P(NDI2OD-T2) and its corresponding monomer Br-NDI2OD-T2-Br were systematically studied by cyclic voltammetry (CV) and in-situ spectroelectrochemistry [4]. Correct understanding of the redox behavior is crucial for optimization of the charge transport

Keywords
organic electronics
controlled
polycondensation
semiconducting
polymers
transistors
electron transport

Fig. 1: Polymer structure, schematic representation of the FET and representative n-channel and p-channel transfer characteristics for high molecular weight (250 kg/mol) P(NDI2OD-T2) FETs with the indicated thicknesses.

Fig. 2: Representative AFM topography images of surface networks forming upon spin-coating of high molecular weight (250 kg/mol) P(NDI2OD-T2); nominal thicknesses of films: 2.5 nm (a), 0.5 nm (b).

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

in semiconductive polymers as it involves polaronic species directed observable by CV. Previous studies mainly based on charge accumulation spectroscopy suggested that charge transport in P(NDI2OD-T2) thin films proceeds mainly via electron hopping processes [4]. However, with respect to charged species the electrochemical redox behavior of P(NDI2OD-T2) has been less addressed in the literature. In this work we found that both the monomer and the polymer exhibit a two-electron reduction to the dianion via a radical anion species. We further found that P(NDI2OD-T2) is a typical redox polymer, for which conjugation over several monomer units has a minor effect on the electrochemical properties. As a consequence, the electron transport within this system should be governed by an electron hopping mechanism. To further support the presence of a redox polymer we studied the conductance behavior of thin P(NDI2OD-T2) films upon electrochemical doping in electrolyte-gated transistors. In this method, CV is coupled with in-situ conductance measurements of films spin-coated onto two separated Pt electrodes that are arranged in an interdigitated structure with 5 μm channel length. An additional potential of 10 mV between the two working electrodes allows the measurement of a current when a conductive state is reached.

Fig. 3:
In-situ conductance (blue: forward scan and red: backward scan) and CV measurement (black) of P(NDI2OD-T2) thin films spincoated onto interdigitating platinum electrodes (channel length = 5 μm) in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$.

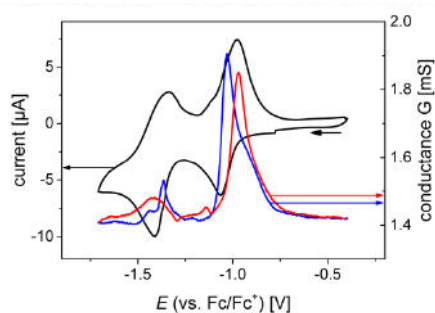


Fig. 3 shows the obtained cyclic voltammogram and the corresponding conductance curves. The conductance curves show two maxima which are attributed to the two reduction steps. The material only shows an increased conductance during the charging processes, while in the neutral and the fully charged states the material is (almost) non-conductive. This can be explained with the mixed-valence conductivity model where charge transport occurs via electron hopping mechanisms between different redox states.

It differs significantly from typical conjugated polymers such as polythiophenes or PEDOT, which exhibit a conductance plateau upon charging. This useful combination of proper inherent to both (semi)conductive and redox polymers makes P(NDI2OD-T2) to be an attractive material for applications in efficient redox batteries. [5]

Sponsor:

German Excellence Initiative via the Cluster of Excellence EXC 1056 "Center for Advancing Electronics Dresden" (CFAED)

Co-operation:

Prof. A. Facchetti, Polyera Corporation, Skokie, United States

Prof. S. Ludwigs, University of Stuttgart

- [1] H. Sirringhaus: *Adv. Mater.* 26 [2014] 1319-1335.
- [2] S. Kraner, C. Koerner, K. Leo, E. Bittrich, K.-J. Eichhorn, Y. Karpov, A. Kiriy, M. Stamm, K. Hinrichs, M. Al-Hussein: *Phys. Rev. B* 91 [2015] 195202.
- [3] Y. Karpov, W. Zhao, I. Raguzin, T. Beryozkina, V. Bakulev, M. Al-Hussein, L. Häußler, M. Stamm, B. Voit, A. Facchetti, R. Tkachov, A. Kiriy: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 [2015] 12478-12487.
- [4] D. Trefz, A. Ruff, R. Tkachov, M. Wieland, M. Goll, A. Kiriy, S. Ludwigs: *J. Phys. Chem. C* (119) 2015, 22760.
- [5] V. D'Innocenzo, A. Luzio, A. Petrozza, D. Fazzi, M. Caironi: *Adv. Funct. Mater.* 24, [2014] 5584-5593.

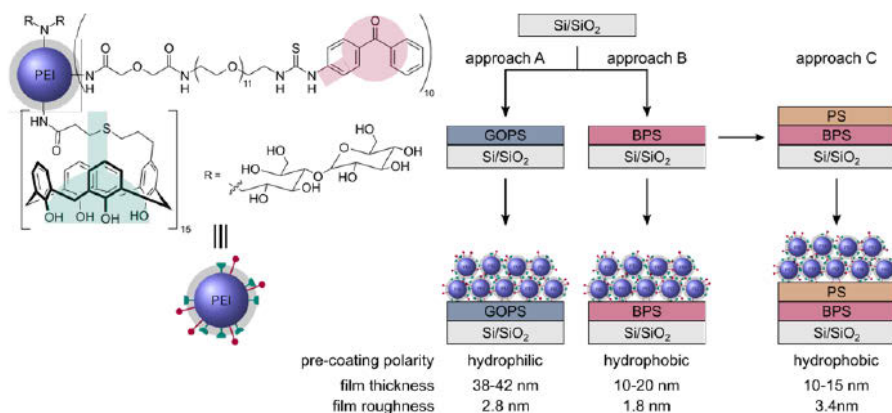
Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Simplified approach for the formation of dendritic glycopolymer films as sensor materials on electrode surfaces

Jörg Kluge, Dietmar Appelhans, Brigitte Voit

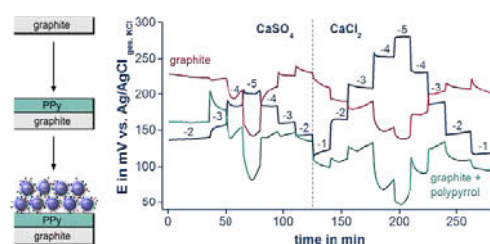
The use of glycopolymers is a steadily growing field in life sciences and nanotechnology. Especially, the multifunctional features of the sugar moieties are of importance for the development of polymeric therapeutics, diagnostics and analytics. The usage of glycol-polymers in the design and fabrication of bio-hybrid structures[1] and various film formation processes[2, 3] impressively shows us that such materials can be considered as very versatile and advanced in various application fields.

As a new development we show the use of maltose-modified hyperbranched poly(ethylene imine) (PEI-Mal) bearing calix[4]arene and benzophenone units as molecular component in ionophore films of all-solid-state electrodes (Scheme 1 left). Those ionophore films in all-solid-state electrodes are preferentially responsible for the potentiometric detection of inorganic ions. To establish such highly stable ionophore films on the hydrophobic surface of all-solid-state electrodes, photo-crosslinking approach initiated by benzophenone units was simultaneously used for crosslinking the glycopolymer film and fixing the crosslinked glycopolymer film on the hydrophobic surface of the electrode. To evaluate this process, the formation of stable and thin glycopolymer films on different substrates was evaluated and is summarized in Scheme 1. All three approaches A-C (Scheme 1 right) show the versatility of the glycopolymers for attaching them to hydrophilic and hydrophobic substrates.



In order to characterize the films, several methods are applied. For instance, the films show a very low roughness. Furthermore all layers show swelling ratios of 1.5 to 2.5 with a stable swollen state for more than three days. Washing the films with different pH solutions emphasizes the film stability: except for harsh acidic conditions, the films are stable for at least seven days.

After these promising results, the glycol-polymer is also applied on all-solid-state electrodes. This is fabricated in a two-step procedure. At first, a graphite electrode is modified with a conducting layer of polypyrrole. And finally, the glycopolymer is applied to the electrode (Scheme 2 - left).



Besides the stability and morphology of the coating, the electrodes are furthermore tested according to their potentiometric response (Scheme 2 - right). Without the glycopolymer film the electrode does not show a response that can be correlated to the ion concentration. However, with the addition of the glycopolymer adsorbed as film, this changes significantly. The response is stable and in addition to this it is also reproducible for one given ion concentration. These results make the benzophenone and calix[4]arene modified glycopolymer a promising candidate for the development of low cost and easy to handle all-solid-state electrodes.

Keywords
thin films
glycopolymer
photo-crosslinking
photo-induced surface attachment

Scheme 2:
Fabrication of the all-solid-state electrode consisting of graphite electrode, conducting polymer layer (PPy) and glycopolymer (left); potentiometric response of the pure graphite electrode (red), the PPy modified electrode (green) and the final electrode (blue), numbers indicate logarithm of salt concentration.

Scheme 1:
Maltosylated hyperbranched poly(ethylene imine) with covalently linked calix[4]arene (green) and photo-crosslinker benzophenone (red); approaches A-C used for the formation of glycopolymer films and film characteristics.

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Keywords

Janus particles

Hybrid hairy Janus particles

Stimuli-responsive Janus particles

Metallic nanoparticles

Interfacial catalysis

Sponsor:

Sächsisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst (SMWK), FKZ: 4-7531.50/1147/2-2014

Co-operation:

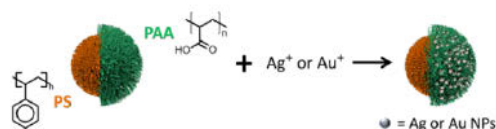
Dr. J. Schwarz, K. Trommer, Prof. M. Mertig, Kurt-Schwabe-Institut Meinsberg

- [1] F. Ennen et al.: Polym. Chem. 2014, 5, 132-1339.
- [2] A. Richter et al.: New J. Chem. 2010, 34, 2105-2108.
- [3] M. Warena et al.: Macromol. Rapid Commun. 2012, 33, 1466-1473.

Hybrid hairy Janus particles decorated with metallic nanoparticles for catalytic applications

Alina Kirillova, Alla Synytska

Janus particles (JPs) are a unique class among asymmetric nano-/micro-objects, comprising two distinct functionalities in one particle, thus exhibiting unique multi-functionality and resemblance to molecular amphiphiles, such as surfactants, phospholipids, and block copolymers. This makes them attractive novel units for self-assembly of complex structures, display technology and catalysis. Moreover, the concept of Janus-type solid catalysts is particularly advantageous in the field of interfacial catalysis due to the high interfacial energy and thus excellent emulsion-stabilizing properties of the Janus particles. Another advantage is an easy recovery of such catalysts from the reaction mixtures, which makes them recyclable. Additionally, high interfacial area provided by JP can facilitate better conversion and mass transfer between phases [1-2]. In the present work, we report for the first time on the design of an advanced hairy hybrid Janus-type catalyst, which comprises an inorganic silica core covered with two distinct polymeric shells (hydrophilic and hydrophobic) on its opposite sides, while the catalytic species (in our case silver or gold nanoparticles) are immobilized directly into the hydrophilic stimuli-responsive polymer shell [Scheme 1, Fig. 1] [1]. The primary 200 nm large Janus particles with polyacrylic acid serving as the hydrophilic and polystyrene as the hydrophobic polymer were synthesized through a Pickering emulsion and a combination of 'grafting from'/'grafting to' approaches [1, 3-4].



Scheme 1:

Scheme of the selective NP immobilization onto PAA/PS-JP for catalytic applications

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

The incorporation of silver and gold nanoparticles within the hydrophilic polymer shell was achieved by infiltrating the respective metal ions into the polymer matrix, and nanoparticles were grown upon the addition of a reducing agent (triethylamine). Plasmon absorptions typical of silver and gold nanostructures were observed on the functionalized Janus particles using UV-Vis spectroscopy. The respective systems were investigated by TEM and cryo-TEM revealing that the incorporated particles are selectively localized on the polyacrylic acid side of the Janus particles (Fig. 1). The hydrophilic PAA provides a very good distribution of the nanoparticles in its chains, which swell upon immersion in water (Fig. 1). Such distribution prevents the metal NPs from aggregation, and provides better substance transport to the catalyst. Moreover, the synthesized JPs with incorporated metallic nanoparticles demonstrated high interfacial activity and efficient stabilization of water-oil emulsions that can be tuned by pH.

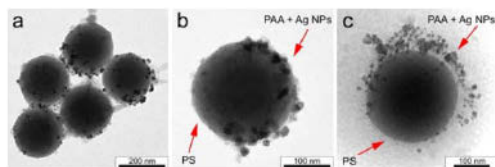


Fig. 1:
Characterization of hybrid hairy Janus catalysts: representative TEM (a, b), and cryo-TEM (c) images of PAA/PS-JP with selectively immobilized Ag NPs into the PAA shell.

The efficiency of the catalyst as well as the accessibility of the incorporated nanoparticles was tested on the reduction of Methylene Blue, Eosin Y, and 4-nitrophenol as convenient benchmark systems. Ultimately, the hairy Janus particles with immobilized Ag or Au nanoparticles efficiently catalyzed the respective reactions by applying extremely low amounts of catalyst.

Finally, we demonstrated the potential of the modified Janus particles for interfacial catalysis by successfully performing a catalyzed reduction of Eosin Y dye in the water phase of an oil-water emulsion stabilized by the PAA/PS-Ag-JP Janus catalyst system (Fig. 2). Moreover, the Janus catalyst could be easily recovered after the reaction by centrifugation indicating on its good recyclability (Fig. 2 e).

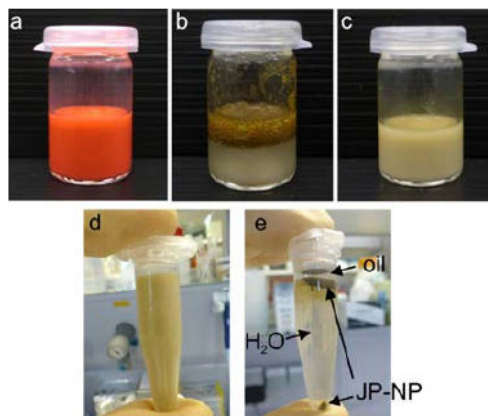


Fig. 2:
Reduction of Eosin Y in an emulsion stabilized by PAA/PS-Ag-JP: photographs of (a) water-oil emulsion stabilized by PAA/PS-Ag-JP and containing Eosin Y; (b) the same emulsion after the addition of NaBH₄ and 10 minutes of incubation; (c and d) re-dispersed emulsion at pH = 6 after the reduction of Eosin Y; (e) emulsion from d after centrifugation.

Conclusively, we demonstrated that hairy hybrid Janus particles are particularly promising for interfacial catalysis. Thus, the big advantages of the use of hairy JPs with immobilized metallic nanoparticles are that (i) JPs effectively stabilize emulsions, (ii) the emulsion can be destabilized by utilizing responsive properties of the JPs, and (iii) JPs can easily be recovered after reaction and reused again [1].

Sponsor:

Deutsche Forschungsgemeinschaft, Grant SY 125/4-1

Co-operation:

Prof. H. Lang, Dr. A. Jakob, C. Schliebe, Technische Universität Chemnitz, Institut für Chemie, Anorganische Chemie

- [1] A. Kirillova, C. Schliebe, G. Stoychev, A. Jakob, H. Lang, and A. Synytska: ACS Applied Materials & Interfaces 2015, 7, 21218-21225.
- [2] A. Synytska, A. Kirillova: "Large scale synthesis of polymeric Janus particles and their applications", EP Patent application EP 3173-X-29502, 2014.
- [3] A. Kirillova, G. Stoychev, L. Ionov, and A. Synytska: Langmuir 2014, 30, 12765-12774.
- [4] S. Berger, L. Ionov, and A. Synytska: Advanced Functional Materials 2011, 21, 2338-2344.

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Keywords
microfluidics
polymer brushes
translocation

Fig.1:
Snapshots of conformational states for a linear polymer chain (a,b) and a polymer star with $f=10$ and $m=15$ (c,d) in a brush-covered microchannel at different times. While the linear chain performs a stretch-collapse transition, the polymer star keeps its almost spherical conformation at all times. We show only one embedded molecule. All other monomers (solvent, inclusions, brushes) are made transparent. From Ref. [1]

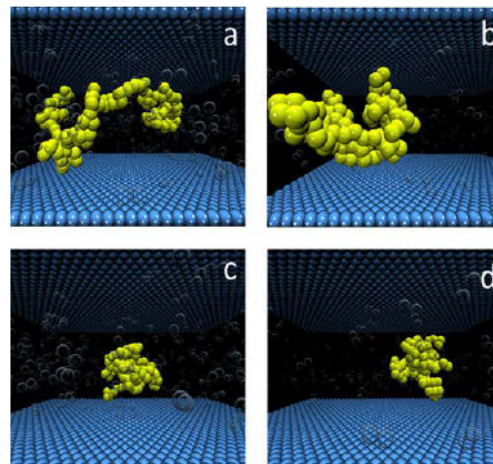
Poiseuille flows of macromolecules with different architectures through polymer-brush covered microchannels

Torsten Kreer, Irina V. Neratova,
Jens-Uwe Sommer

Polymer-brush-like structures can be found, for instance, as glycol on cell membranes or in synovial fluids of mammalian joints as aggregan. Thus, such structures are of great importance in biological transport processes, reaching from synovial joint lubrication to flows through blood vessels or plants. On the other hand, one may copy optimized solutions nature provides after long-time evolutionary processes to improve lubrication properties of surfaces, adhesion or wetting, microfluidic devices, and so forth.

In our research [1], we investigated the ability of polymer-brush covered microchannels to separate macromolecular structures with different architectures, even if the molecular weight of the embedded molecules is the same. This is of interest, for example, to reduce the polydispersity of such structures after the polymerization process. To this extend, we performed molecular dynamics (MD) simulations of a classical coarse-grained model, which accounts for excluded volume effects and chain connectivity via appropriate model potentials. The macromolecular inclusions consisted of star polymers with different functionality, f , and arm length, m . We considered soft, hairy stars with small functionality and long arms, hard colloids (large values of f and short arms) and also linear polymers ($f=2$). In any case, the total number of monomers per object (molecular weight) was kept constant.

For large values of f , the self-diffusive motion of the inclusions inside the microchannel follows the Zimm model. In this situation, the inclusions behave like rigid spheres. However, for small values of f , the diffusion is proportionally faster. By analyzing conformational properties of the embedded objects, we can relate this observation to the ability of the inclusions to deform and to perform stretch-collapse transitions, see figure below. This is only possible for very soft stars or linear chains, whereas hard colloids cannot deform.



Upon Poiseuille flows, these differences become more pronounced. Linear chains can align along the direction of flow, reducing in this way their interpenetration into the confining brushes. Via theoretical considerations, we could demonstrate that the current density of macromolecular inclusions is directly proportional to the ratio of applied body force (i.e., the strength of the applied Poiseuille flow) and the interpenetration into the brushes, which is measured via the number of binary interactions between inclusions and brushes. This picture fits consistently in the theory of sheared polymer-brush bilayers [2], where scaling theory allows for prediction of compressive and shear forces from the mutual interpenetration of the brushes.

In conclusion, our study reveals that it is possible, at least in principle, to separate macromolecules with different architecture but similar molecular weight by driving them through a polymer-brush covered bilayer.

Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG-Kr 2854/3-1)

- [1] I.V. Neratova, T. Kreer, J.-U. Sommer: *Macromolecules*, 2015, 48, 3756.
- [2] A. Galuschko, L. Spirin, T. Kreer, A. Johner, C. Pastorino, J.P. Wittmer, J. Baschnagel: *Langmuir*, 2010, 26, 6418.

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Synthese neuartiger biobasierter Polymere

Doris Pospiech, Klaus. Jähnichen,
Andreas Korwitz, Martin Müller,
Dieter Jehnichen, Brigitte Voit

Eine Aufgabe der modernen, auf die Zukunft ausgerichteten Polymerforschung ist es, Kunststoffe mit immer mehr optimiertem Eigenschaftsprofil in zunehmendem Maße aus biobasierten Grundeinheiten zu erzeugen und damit Grundsätze nachhaltiger Wirtschaft umzusetzen und zur Realisierung der EU-Strategie „Bioökonomie“ beizutragen [1]. Der Erfolg hängt hierbei u.a. von der Verfügbarkeit entsprechender biobasierter Monomere, deren Preis, wie auch von der Akzeptanz des Marktes für grüne Kunststoffe ab [2].

Itaconsäurederivate stellen günstig verfügbare biobasierte Monomere dar. Ihr Anwendungspotential für neuartige biobasierte Kunststoffe wird zum einen für lineare aliphatische Polyester, deren Grundbausteine weitestgehend biobasiert zur Verfügung stehen, und zum anderen für Harze mit Anwendung in der Bauchemie ausgelotet.

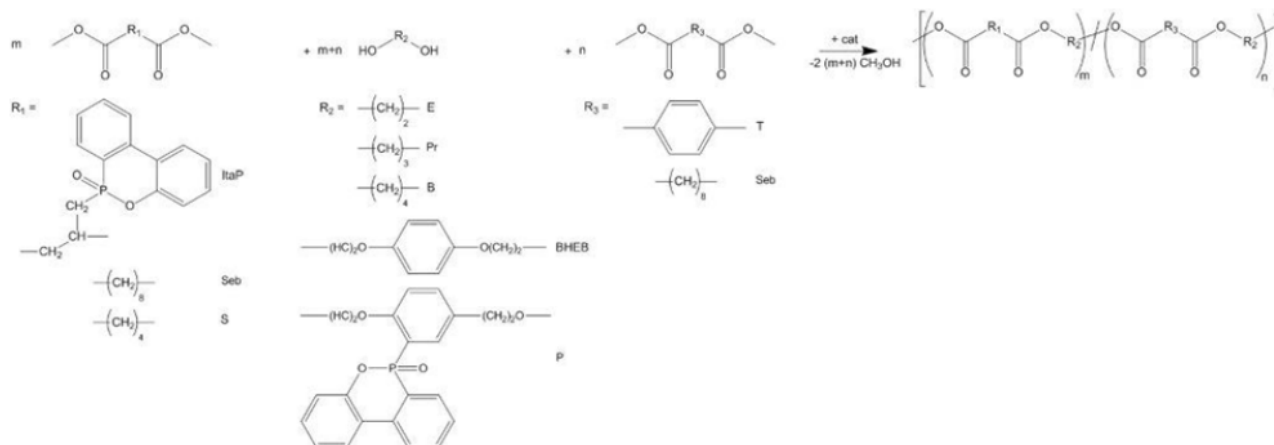
Lineare, biobasierte aliphatische Polyester besitzen gegenüber den üblicherweise eingesetzten aromatisch-aliphatischen Polyestern (z. B. Poly(butylenterephthalat), PBT) eine geringere thermische Stabilität und eine deutlich erhöhte Brennbarkeit und Wärmefreisetzungskapazität [3]. Zur Verbesserung ihres Flammenschutzes wurden in unseren Arbeiten, basierend auf langjährigen Erfahrungen mit phosphorhaltigen Polymeren [4,5], 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO)-Substituenten

entweder in die Dicarbonsäureeinheit, in die Dioleinheit oder in beide durch Addition des DOP, z. B. an die Doppelbindung von Itaconsäurederivaten [6], eingebracht. Die Synthese der resultierenden aliphatischen Polyester mit systematisch variierten chemischer Struktur zeigt Abb. 1.

Alle DOPO-haltigen Polyester zeigen eine deutlich verminderte Wärmefreisetzungsrate sowie einen erhöhten begrenzenden Sauerstoffindex (limiting oxygen index LOI), während die Kristallinität und die Zähigkeit durch die voluminösen DOPO-Substituenten reduziert wird [3]. Deshalb ist ein Einsatz der Phosphorpolyester nur als Flammschutzadditiv sinnvoll. Hierzu wurde eine Erhöhung des Gesamtphosphorgehalts durch Kombination von DOPO-Diol und DOPO-Itaconsäure im Polymer P(P-ItaP) erreicht [6], was zu der bisher effektivsten flammerschützenden Wirkung von phosphorhaltigen Polyestern führte. Abb. 2 zeigt dies an der Auftragung der Brandlast (total heat evolved, THE) über der Flammenausbreitungsgeschwindigkeit (fire growth rate, FIGRA) aus Cone-Kalorimeter-Untersuchungen mit einer Bestrahlungsstärke von 50 kW/m^2 (durchgeführt an der Bundesanstalt für Materialprüfung, BAM). Jedoch zeigen alle phosphorhaltigen Polyester flammhemmende Eigenschaften und bilden intumeszierende Schutzschichten aus. Dies verbessert sich mit zunehmendem Phosphorgehalt. So erscheint der Polyester P(P-ItaP) (in der Abb. 2 olivgrün) mit dem besten Flammschutzpotenzial als Flammschutzadditiv für Poly(butylensuccinat) (PBS) sehr gut geeignet, was zukünftig untersucht werden wird.

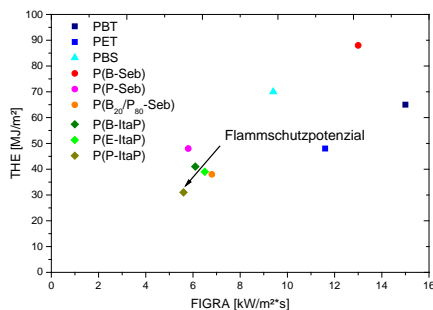
Keywords
biobased polymers
itaconic acid
flame retardancy
curable resins
polyesters

Abb.1:
Synthese DOPO-substituierter biobasierter aliphatischer Polyester [6].



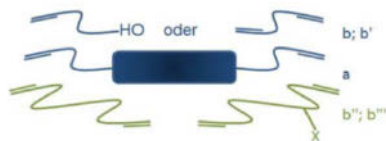
Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Abb. 2:
Flammschutzpotenzial
(Gesamtwärmefreisetzung
THE gegen Flammenaus-
breitungsgeschwindigkeit
FIGRA) der phosphor-
haltigen Itaconsäure-
polyester verglichen mit
PET, PBT und PBS.



Im Rahmen des Projekts "Biobasierte Harze für die chemische Befestigungstechnik" wurden neuartige biobasierte Reaktivverdünner für den Einsatz in härtbaren Harzen für Befestigungssysteme im Bauwesen (2K-Chemie-mörtel) synthetisiert. Die Nutzung biobasierter Rohstoffe ist hier ein innovativer Ansatz zur Realisierung eines möglichst hohen Anteils biobasierter Komponenten in der Harz-mischung (Abb. 3).

Abb. 3:
Reaktivharze mit bioba-
siertem Reaktivverdünner
a: Harzgrundkörper mit
polymerisationsfähigen
Doppelbindungen,
b; b': Petrobasierte
Reaktivverdünner
b"; b''': Biobasierte Reak-
tivverdünner, bei Bedarf
auch mit funktionellen
Gruppen.



In ersten Untersuchungen wurden sehr erfolg-versprechende mechanische Eigenschaften bei Verbundmörteln mit biobasierten Reaktiv-verdünnern (RV) erhalten [7]. Ein Schwerpunkt der aktuellen Arbeiten war die Synthese erfolgversprechender biobasierter RV unter möglichst schonenden Bedingungen in einem einstufigen Prozess mit hohen Ausbeuten. An ausgewählten Mustern wurden durch den Kooperationspartner der Einfluss der neuen RV auf die Verarbeitungseigenschaften und das Härungsverhalten von 2K-Chiemörteln sowie die mechanischen Eigenschaften der gebildeten Verbunde untersucht. Die aufge-nommenen Temperatur-Zeit-Kurven an mit Peroxiden aushärtenden Harzmischungen zeigten mit zunehmender Menge an bio-basiertem RV eine verringerte Maximal-temperatur T_{max} sowie eine Verlängerung der Zeiten bis zur Erreichen von T_{max} . Dies weist auf einen noch nicht optimalen Einbau der neuen RV in das sich ausbildende Harz-netzwerk hin.

Die weiteren Arbeiten werden sich auf die Synthese weiterer neuer Reaktivverdünner sowie auf Untersuchungen zum Polymeri-sationsverhalten mit dem Ziel der besseren Einbindung in das Netzwerk konzentrieren.

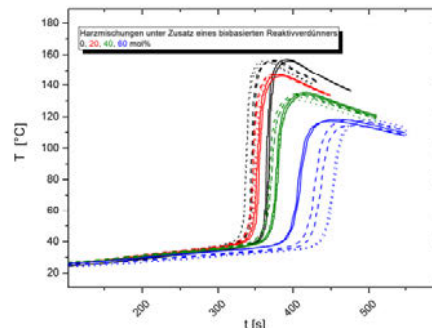


Abb. 4:
Temperatur-Zeit-Kurven härtender Harzmischungen
mit unterschiedlichem Gehalt an biobasiertem
Reaktivverdünner

Förderer:

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.,
Bundesministerium für Ernährung und
Landwirtschaft (Förderkennzeichen: 22032312)

Kooperation:

PD Dr. B. Schartel et al., Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung, Berlin,
Fit Umwelttechnik GmbH, Industriepartner

- [1] The European Commission, Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee of the regions: Innovating for Sustainable Growth: A Bioeconomy for Europe, Brussels, 13.2.2012, COM 2012, p. 60.
- [2] M. Bienmüller, J. Endtner, M. Lüdeke: Kunststoffe 2 (2014), 22-25.
- [3] D. Pospiech, A. Korwitz, H. Komber, D. Jehnichen, L. Häußler, H. Scheibner, M. Liebmann, K. Jähnichen, B. Voit: Macromol. Chem. Phys. 216 (2015), 1447-1461.
- [4] T. Köppl, S. Brehme, D. Pospiech, O. Fischer, V. Altstädt, B. Schartel, M. Döring: J. Appl. Polym. Sci. 128 (2013), 3315-3324.
- [5] D. Pospiech, O. Fischer, C. Harnisch, L. Häußler, Y. Bykov, M. Ciesielski, M. Döring, T. Köppl, V. Altstädt, S. Brehme, B. Schartel: "Phosphorus polyesters for tailored fire retardancy of PBT", in: "Flame retardancy and protection of materials: Recent advances and current perspectives", Springer (2016), in pr.
- [6] M. Müller: MSc Thesis, TU Dresden (2015).
- [7] DE 10 2012 219 652 (2012)

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Consequences of a single double bond within a side group on the ordering of supramolecular polymers

Olga Guskova, Jens-Uwe Sommer

The synthesis of urea from inorganic compounds by Friedrich Wöhler in 1828 laid the foundation of organic chemistry and debunked a myth of vitalism, which dominated at those times in natural sciences. Approximately 170 years later, the father of supramolecular chemistry, Jean-Marie Lehn, called this molecule “one of the milestones of organic synthesis” [1], emphasizing the importance of Wöhler’s discovery for preparative chemistry. Afterwards, the study of low-molecular substances containing urea group(s) reversibly held together by intermolecular forces has made enormous contribution to the development of supramolecular chemistry itself. For instance, extended 1D-nanostructures (supramolecular polymers [2]), organogels and liquid crystals were obtained as a result of directional hydrogen bonding interactions between urea motifs incorporated into the functional blocks.

Here we combine the concepts of hydrogen bonding, molecular recognition and van der Waals epitaxy in order to define the impact of a single cis-double bond in the side chain on 2D-ordering dynamics of two molecules with the central bis-urea motif (Fig. 1). Using experimental (AFM) and simulation (all-atom molecular dynamics, MD) techniques, the influence of the cis-double bonds is determined via the differences observed in substrate-guided self-assembly of ODUT and OLUT molecules [3].

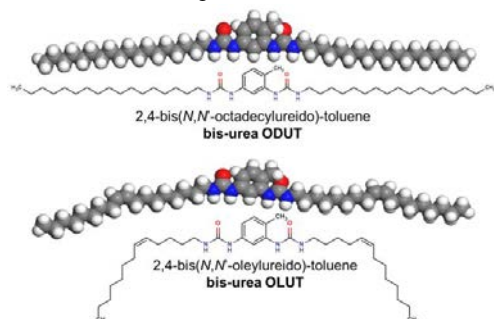
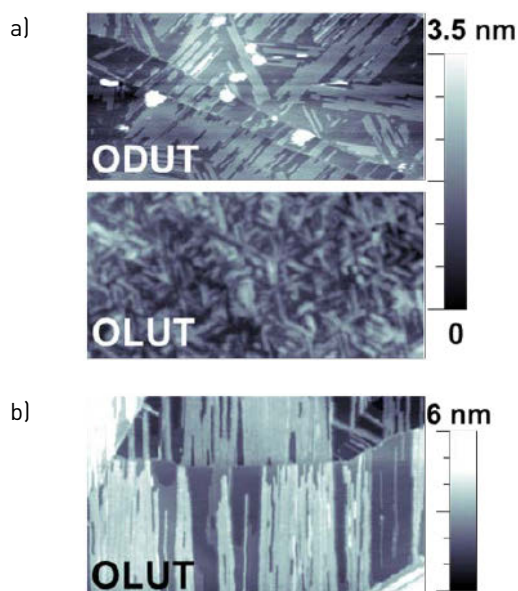


Fig. 1: The objects of the study: ODUT and OLUT molecules and their space-filling models.

Fig. 2a illustrates the early stage of self-assembly occurring during the deposition process. Induced by the three-fold symmetry of the substrate, ODUT supramolecular polymers are formed immediately and oriented mainly in three directions. The observed epitaxial alignment of ODUT-octadecyl chains over graphite lattice is the result of attractive van der Waals forces between underlying surface and saturated alkyl chains being maximized. Indeed, the octadecyl chains are mostly in extended conformation (Fig. 3), which is favoured by the coincidence between the lattice points of HOPG and saturated alkyl chain zigzag.



Keywords
bis-urea derivatives
double bond
self-organization
van der Waals epitaxy
molecular dynamics
hydrogen bonding
supramolecular polymer

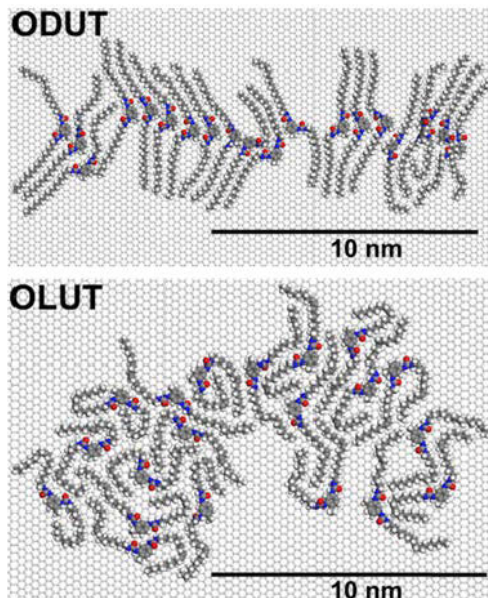
Fig. 2: AFM topographic images (665×330 nm²) of as-deposited films of ODUT and OLUT molecules on highly oriented pyrolytic graphite (a) and AFM topographic image (1000×618 nm²) of OLUT sample after one year of storage under ambient conditions (b). Adapted from Ref. 3

In contrast, cis-double bonds of OLUT strongly disturb the formation of long-range ordered assemblies (Fig. 2a) and prevent rapid molecular self-ordering (Fig. 3). Nevertheless, allowing for sufficient time to establish four directional hydrogen bonds between molecules, long supramolecular OLUT polymers grow in time under ambient conditions (Fig. 2b). Thus, we suggest that the interplay of steric constraints (cis-kink) and reversible noncovalent hydrogen bonding interactions controls the self-assembly. Kinks weaken molecular-substrate interactions and slow the lateral growth rate while hydrogen bonds privilege to the growth of long one-dimensional supramolecular polymers in a defined direction.

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Keywords
polyelectrolyte
complexes
EPR spectroscopy
spin-labeling
dynamics

Fig. 3:
Snapshots of ODUT and
OLUT self-assemblies
on graphite at room
temperature after
15 ns-MD simulation runs.
An average number of
hydrogen bonds detected is
11 (ODUT) and 3 (OLUT).
Adapted from Ref. 3



Our study identifies a general pathway for enhancing the length of supramolecular polymers and for generating long substrate-guided assemblies of 1D-supramolecular polymers via specific tailoring of the molecular architecture.

Co-operation:

Dr. R. Shokri, Prof. Günter Reiter, Universität Freiburg, Institut für Physik
Prof. L. Bouteiller, Sorbonne Université, Paris, France
Prof. L. Simon, Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, Mulhouse, France
Technische Universität Dresden, Dresden
Center for Computational Materials Science (DCMS)

- [1] J.-M. Lehn: Resonance 1(3), 39-53, 1996.
- [2] F. Vonau, R. Shokri, D. Aubel, L. Bouteiller, O. Guskova, J.-U. Sommer, G. Reiter, L. Simon: Nanoscale 6, 8250-8256, 2014.
- [3] R. Shokri, O. Guskova, A. Jamal, K. Jahanshahi, B. Isare, L. Bouteiller, L. Simon, J.-U. Sommer, G. Reiter: J. Phys. Chem. C 119, 22596-22603, 2015.

Rotational dynamics of spin-labeled polyanion chains in polyelectrolyte complexes studied by continuous-wave EPR spectroscopy

Uwe Lappan, Brigitte Wiesner, Ulrich Scheler

Colloidal dispersions of polyelectrolyte complex (PEC) particles, which are prepared mixing oppositely charged polyanions and polycations, have been studied by continuous wave (CW) electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. PEC particles are interesting model colloids and have a wide range of applications in water treatment and surface modification.

The spin-label EPR technique employs stable radicals such as nitroxides which are covalently linked to macromolecules. Rotational dynamics of such spin labels with correlation times between 10 ps and 1 μ s can be characterized by basic and fast CW EPR spectroscopy, analyzing the line shape. The dynamics of the spin labels is influenced by the restricted motion of the side group bearing the label and local polymer backbone motions at the point of the covalent attachment of the label.

The weak polyacid poly(ethylene-alt-maleic acid) has been spin-labeled to 2.5% of the repeat units and used to study the mobility of the polyacid chain segments in complexes formed with the oppositely charged strong polycation poly(diallyldimethylammonium chloride) in dependence on mixing ratio [1], temperature and pH [2].

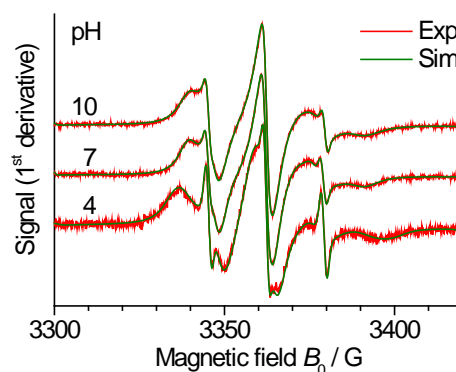


Fig. 1:
Experimental and simulated EPR spectra of PEC dispersions at 293 K and different pH

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Recently, it was found that, if the spin-labeled polyacid is the excess component, the spectrum of a slow-motion component is superimposed by the spectrum of a fast-motion component. This indicates that the spin labels are located both in the core and in the shell of the PEC particles. In the opposite case, if the polycation is in excess, the spectra are dominated by a slow-motion component indicating that nearly all spin labels are located in the core [1].

The experimental spectra of PEC dispersions prepared at different pH in which the spin-labeled polyanion is the minority component and the results of simulation of the EPR line shape with the EasySpin software [3] are shown in Fig. 1. The microscopic order/ macroscopic disorder (MOMD) model of restricted rotational diffusion has been applied [4]. Fig. 2 shows that the diffusion coefficient R_i describing the internal rotation of the spin label is nearly independent on temperature and pH and is thus mostly decoupled from the polymer dynamics. The interest is in the slower dynamics of the polymer backbone. The coefficient R_s characterizing the rotational motions of the polyacid backbone however is significantly smaller at low degree of dissociation at pH 4 than at high degree of dissociation at pH 7 and pH 10. Hydrogen bonds of the dicarboxylic acid repeat units are assumed to restrain the mobility at low pH [2]. Spin-label EPR provides a selective and sensitive method for the study of the local polymer dynamics.

- [1] U. Lappan, B. Wiesner, U. Scheler: *Macromol. Chem. Phys.* 215 (2014) 1030-1035.
- [2] U. Lappan, B. Wiesner, U. Scheler: *Macromolecules* 48 (2015) 3577-3581.
- [3] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* 178 (2006) 42-55.
- [4] K.A. Earle, D.E. Budil: Calculating slow-motion ESR spectra of spin-labeled polymers. in: *Advanced ESR methods in polymer research*, S. Schlick (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2006, pp 53-83.

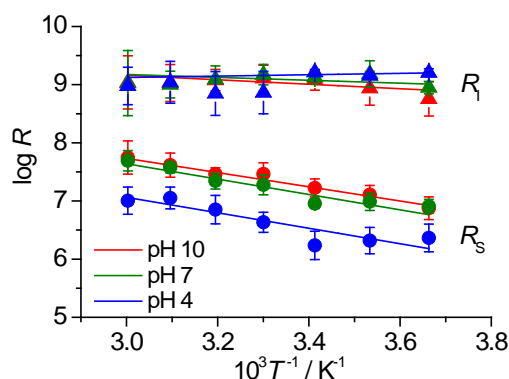


Fig. 2: Rotational diffusion coefficients R_s and R_i of the main component in the PEC dispersions at given pH as a function of inverse temperature T^{-1}

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Keywords
microplastics
Raman Imaging
FTIR Imaging

Identifizierung von Mikroplastik in marinen Umweltproben mittels Raman- und FTIR-Spektroskopie

Andrea Käßler, Julia Muche, Mikhail Malanin, Dieter Fischer, Klaus-Jochen Eichhorn, Brigitte Voit

In den letzten Jahren ist die Verschmutzung mariner Ökosysteme mit Mikroplastik-Partikeln immer stärker in den Fokus sowohl der Wissenschaft als auch der Öffentlichkeit geraten. Unter Mikroplastik sind mikroskopisch kleine Partikel aus synthetischen Polymeren zu verstehen, die in einem Größenbereich von 5 nm bis hin zu wenigen Mikrometern liegen. Dabei sind zu Mikroplastik zum einen Fragmente aus größeren Kunststoffprodukten (sekundäres Mikroplastik) und zum anderen gezielt in diesem Größenbereich hergestellte polymere Partikel (primäres Mikroplastik) zu zählen, die beispielsweise in kosmetischen Artikeln, wie Peelings oder Zahnpasten, Verwendung finden. Mikroplastik kann u.a. durch Abwässer, Flüsse oder direkt auf dem Meer durch jede Art von unsachgemäßer Müllentsorgung in das marine Ökosystem gelangen.

Der Einfluss von Mikroplastik auf aquatische Ökosysteme ist bislang noch nicht ausreichend geklärt, negative Effekte werden aber angenommen. So belegen zahlreiche Studien, dass Mikroplastik von verschiedenen marinen Lebewesen mit der Nahrung verwechselt und so in den Organismus aufgenommen werden kann. Mechanische Verletzungen sowie die Verstopfung des Magen-Darm-Trakts können die Folge sein. Außerdem können enthaltene Kunststoff-Additive (z.B. Weichmacher) oder adsorbierte persistente organische Kontaminanten (z.B. PCB, PAK) zu einer Gefährdung von aquatischen Organismen beitragen. Darüber hinaus wird Mikroplastik als Transportvehikel für invasive Arten oder potentiell pathogene Mikroorganismen diskutiert. Für eine sichere Risikobewertung von Mikroplastik-Partikeln in marinen Ökosystemen werden in erster Linie zuverlässige analytische Verfahren zu deren Identifizierung benötigt. Dabei erweisen sich vor allem spektroskopische Methoden, wie Raman- oder FTIR-Mikrospektroskopie, als geeignet.

Im Rahmen des von der Leibniz-Gemeinschaft geförderten SAW-Verbundprojektes MikrOMIK: „Mikroplastik als Träger mikrobieller Populationen im Ökosystem Ostsee“ werden am IPF Wasser- und Sedimentproben aus der Ostsee-Region untersucht und spektroskopisch-analytische Verfahren zur Identifizierung von Mikroplastik entwickelt, verbessert und automatisiert. Probennahme, -aufarbeitung und -reinigung erfolgen am Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW). Dabei werden die Proben in eine Fraktion $> 500 \mu\text{m}$ und eine Fraktion $< 500 \mu\text{m}$ aufgeteilt. Die größeren Partikel ($> 500 \mu\text{m}$) werden im IPF manuell mittels Raman- und/oder ATR-FTIR-Mikrospektroskopie untersucht und identifiziert.

Die kleinere Fraktion ($< 500 \mu\text{m}$) wird am Ende des Reinigungszyklus auf einen geeigneten Träger filtriert, der gleichzeitig wasserbeständiger Filter als auch IR-transparentes Messsubstrat für die anschließende spektroskopische Messung sein muss [1]. Dafür wurde von uns ein spezieller „Silizium-Filter“ entwickelt, wobei in einem geeigneten Siliziumwafer in einem lithografischen Verfahren Kanäle mit einem Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ eingebracht wurden [1]. Die Probe kann damit nach dem finalen Filtrationsschritt direkt mittels Transmission FTIR Imaging, aber auch mit Raman Imaging untersucht werden.

Bei beiden Verfahren erhält man orts aufgelöst zu jedem „Punkt“ einer Messfläche ein vollständiges Raman- bzw. FTIR-Spektrum. In Abhängigkeit vom Analyseverfahren und von den gewählten Messparametern ist es möglich, Partikel mit einer minimalen Größe von ca. $1 \mu\text{m}$ (Raman) [2] bzw. ca. $20 \mu\text{m}$ (FTIR) zu detektieren. Nach Auswahl geeigneter Bandenbereiche können anschließend „chemische“ Raman- bzw. FTIR-Images erzeugt werden, die zunächst die Positionen potentieller Mikroplastik-Partikel auf einen Probenfilter visualisieren. In Abb. 1 ist dies beispielhaft anhand einer Ostsee-Mikroplastikprobe dargestellt.

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

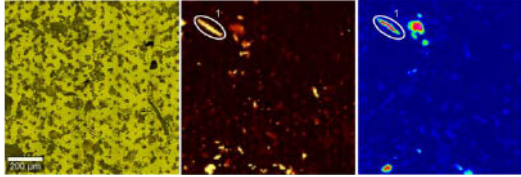


Abb. 1:

Links: Videobildausschnitt (1000 x 1000 μm) einer marinen Mikroplastikprobe auf Si-Filter, Mitte: Raman-Image des Ausschnitts für den Integrationsbereich 2780 – 2980 cm^{-1} , Rechts: FTIR-Image des Ausschnitts für den Integrationsbereich 2780 – 2980 cm^{-1} ; Die zum markierten Partikel 1 gehörigen Raman- bzw. FTIR-Spektren sind in Abb. 2 dargestellt.

Die Spektren der visualisierten Partikel werden nachfolgend genau charakterisiert und ggf. die Polymerart mit Hilfe einer Spektrenbibliothek identifiziert [Abb. 2]. Die beiden dargestellten Verfahren sind komplementär, d.h. sie ergänzen und bestätigen sich gegenseitig, wobei mit Raman-Imaging eine deutlich bessere laterale Auflösung erzielt wird und damit auch kleinere Partikel identifiziert werden können. Nachteilig ist allerdings die im Vergleich zum FTIR-Imaging deutlich längere Messzeit. Zukünftig sollen beide Verfahren weiter verglichen und optimiert werden.

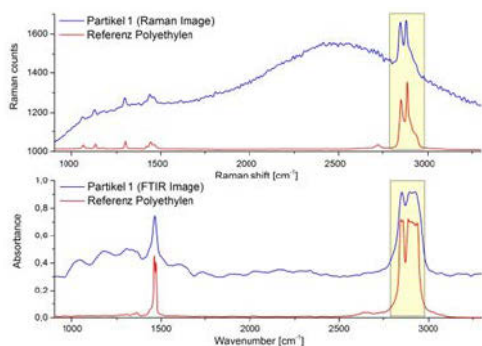


Abb. 2:

Oben: Raman-Spektrum von Partikel 1 (blau) im Vergleich mit einer Polyethylen-Referenz (rot), Unten: Transmission FTIR-Spektrum von Partikel 1 (blau) im Vergleich mit einer Polyethylen-Referenz (rot); Der gewählte Bandenbereich für die in Abb. 1 dargestellten Raman- bzw. FTIR-Images ist gelb markiert.

Förderer:

Leibniz-Gemeinschaft, SAW-Verbundprojekt MikrOMIK

Kooperationen:

PD Dr. M. Labrenz (MikrOMIK-Projektleiter)

Dr. S. Oberbeckmann, Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde

Prof. Dr. C. Laforsch, Dr. M. Löder, Universität Bayreuth

Dr. G. Gerdt, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven

F. Windrich, Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration

[1] A. Käßler, F. Windrich, M. G. J. Löder, M. Malanin, D. Fischer, M. Labrenz, K.-J. Eichhorn, B. Voit, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407 (2015) 6791-6801.

[2] D. Fischer, A. Käßler, K.-J. Eichhorn, *American Laboratory* 47 (2015) 32-34.