

Oberflächen- und Volumeneigenschaften von Maleimidcopolymeren mit n-Alkylseitenketten und fluorhaltigen Seitenketten

Chemical modification of polymer surfaces is the great challenge nowadays to govern e.g. the biocompatibility, wettability and conductivity for tuning the application of polymer surfaces. In this context, our approach was to establish different surface functionalities by the exchange between aliphatic and fluorinated side chains with similar side chain length on polymeric backbone. Here, the polymeric backbone should possess the same degree of polymerization to study the surface properties of densely-packed side chains supported by explored bulk properties. For this purpose, polymer analogous reaction of maleic anhydride copolymers with different amines was used to obtain maleimide copolymers (MI) with the same degree of polymerization, but different side chain functionalities. Here, we report the surface and bulk properties of maleimide copolymers based on three different main chains, poly(ethene-alt-maleimide), poly(styrene-alt-maleimide), and poly(octadecene-alt-maleimide) with two different types of side chains (4-(N-perfluoroheptylcarbonyl)aminobutyl and n-dodecyl). Due to the given alternating substitution pattern of the side chains in MI copolymers, different side chain organizations caused different surface energetics. Based on determined advancing contact angles of water on spin-coated MI copolymer films, solid surface tensions γ_{sv} were calculated in the range of 19-23 mJ·m⁻² for alkyl side chains and of 11-18 mJ·m⁻² for fluorinated side chains. In both cases, within the aliphatic and fluorinated series, we discovered a densely packed -CH₃ and -CF₃ surface, respectively, for the main chains poly(ethene-alt-maleimide) and poly(octadecene-alt-maleimide). Only the main chain of poly(styrene-alt-maleimide) suppressed a better alignment of side chains resulting in non-densely packed -CH₃ and -CF₃ surface groups, respectively, and higher solid surface tensions. For this study different methods were used to analyse the bulk and surface properties.

Einleitung

Die Oberflächenspannung von sehr glatten Oberflächen mit dicht gepackten CH₃-Gruppen liegt bei ca. 23 mJ·m⁻² [1], die kritische Oberflächenspannung von dichtgepackten CF₃-Gruppen bei ca. 6 bis 8 mJ·m⁻² [2] und die von CF₂-Gruppen bei 18 mJ·m⁻² [3]. Unter Ausnutzung alternierender Maleimidcopolymerer mit n-Alkyl- und/oder fluorierten Seitenketten sollten Polymeroberflächen mit dicht gepackten CH₃-Gruppen bzw. CF₃-Gruppen erzeugt werden. Neben den ermittelten Oberflächenspannungen von dünnen Filmen der Copolymerer waren auch die sich ergebenden Volumeneigenschaften in Abhängigkeit von der Art der Seitenkette und von der Struktur des Comonomers der Maleimidcopolymerer zur Unterstützung der Beschreibung der Oberflächeneigenschaften von besonderem Interesse. In Schema 1 sind die verwendeten Maleimidcopolymerer (MI) mit den drei unterschiedlichen Hauptketten, Poly(ethen-alt-maleimid), Poly(styren-alt-maleimid) und Poly(octadecen-alt-maleimid), sowie zwei unterschiedliche Arten von Seitenketten, einmal der Alkylseitenkette n-Dodecyl und der fluorierten Seitenkette (N-Perfluorheptylcarbonyl)aminobutyl, vorgestellt [4].

Keywords

fluorinated side chains
aliphatic side chains
maleimide copolymer films
wettability
contact angle
solid surface tension

Bearbeiter

S. Zschoche
D. Appelhans
R.-C. Zhuang
Z.-G. Wang
L. Häußler
P. Friedel
D. Jehnichen
F. Simon
K. Grundke

Förderer

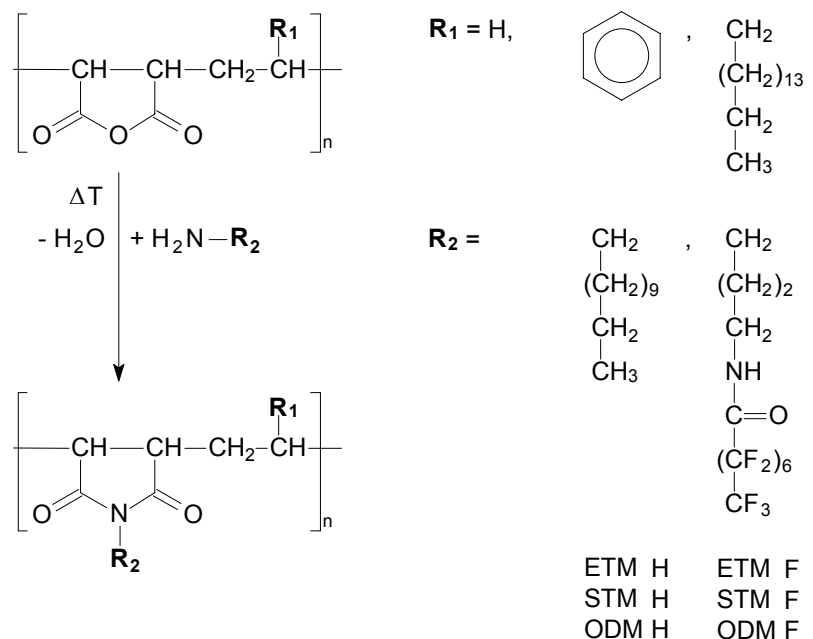
Bundesministerium für Bildung und
Forschung

Kooperation/Gastwissenschaftler

Prof. A. W. Neumann, H. Tavana,
University of Toronto, Department
of Mechanical and Industrial
Engineering, Kanada
Prof. F. Kremer, J. Tsui,
Universität Leipzig, Institut für
Experimentelle Physik

Copolymere des Maleinsäureanhydrids, insbesondere die alternierenden, bieten ein hohes Potenzial für Eigenschaftsgestaltung über polymeranaloge Modifizierungen. Das erklärt sich aus ihrer hohen Reaktivität gegenüber nucleophilen Verbindungen und der regelmäßigen, aber auch durch unterschiedliche Comonomere variablen Kettenstruktur. Insbesondere amino-funktionalisierte Verbindungen lassen sich so relativ einfach in Polymerketten in hoher Dichte einbringen. Im Falle von primären Aminen kann sich in einer Zweistufenreaktion über das Monoamin ein stabiler Imdring ausbilden. Auch bietet die polymeranaloge Umsetzung die Möglichkeit, Copolymere mit gleichen Polymerisationsgraden aber unterschiedlichen Seitenketten in ihren Eigenschaften zu vergleichen.

Synthese der Maleimid-Copolymere



Schema 1:
 Synthese von alternierenden N-(n-Dodecyl)maleimidcopolymeren des Ethens (ETMH), Styrens (STMH), Octadecens (ODMH) und alternierenden 4-(N-Perfluoroheptyl-carbonyl)aminobutylmaleimidcopolymeren des Ethens (ETMF), Styrens (STMF), Octadecens (ODMF)

Die jeweiligen Maleimidcopolymeren wurden – ausgehend von den entsprechenden kommerziellen alternierenden Maleinsäureanhydridcopolymeren (PMSA), Poly(ethen-*alt*-maleinsäureanhydrid) (Aldrich, München), Poly(styren-*alt*-maleinsäureanhydrid) (Leuna Werke AG) und Poly(octadecene-*alt*-maleinsäureanhydrid) (Polyscience Inc., Warrington, USA) – über eine polymeranaloge Reaktion synthetisiert. Da bei der polymeranaloge Umsetzung der Polymerisationsgrad konstant bleibt, verändert sich die mittlere Molmasse der Polymere entsprechend der Modifizierung.

MI	M_w^{PMSA} [g·mol ⁻¹]	P_n	F ^{a)} [%]	F ^{b)} [%]	Umsatzgrad
ETMF	125 000	≈ 990	48,11	44,01	0,91 ^{c)}
ETMH	125 000	≈ 990	-	-	0,95-1 ^{d)}
STMF	20 000	≈ 100	42,64	40,50	0,95 ^{c)}
STMH	20 000	≈ 100	-	-	0,95-1 ^{d)}
ODMF	40 000	≈ 120	34,89	33,37	0,96 ^{c)}
ODMH	40 000	≈ 120	-	-	0,95-1 ^{d)}

Tab.1:
 M_w : Molekulargewicht der Ausgangscopolymere,
 P_n : mittlerer Polymerisationsgrad der alternierenden Monomere;
 F: Fluorgehalt ^{a)} theoretisch bei vollständiger Umsetzung, ^{b)} bestimmt durch F-Elementaranalyse);
 Umsatzgrad ^{c)} berechnet aus bestimmten Fluorgehalt, ^{d)} bestimmt aus ATR-FTIR Daten)

Zum besseren Verständnis der Volumen- und Oberflächeneigenschaften der Maleimid-Copolymere wurden *Molecular-Modeling*-Berechnungen der verwendeten Copolymere durchgeführt. Abb. 1 zeigt eine helikale Kettenkonformation der fluorierten Copolymere ETMF, ODMF und STMF basierend auf zehn Wiederholungseinheiten mit *trans*-konfiguriertem Imidring. Aus diesen Berechnungen konnten erste Hinweise zu einem unterschiedlichen Packungsverhalten der fluorierten Maleimid-Copolymere entnommen werden.

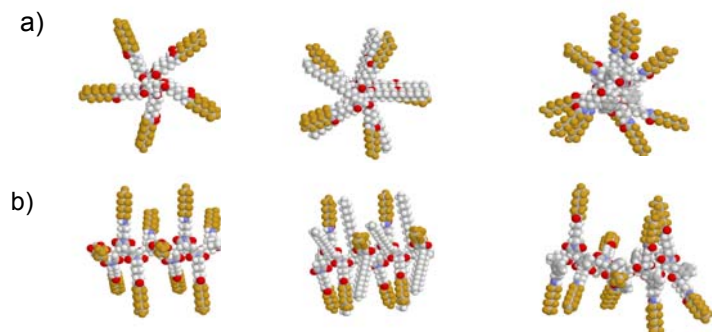


Abb. 1:
Molekülausschnitte für die Polymerketten (10 Wiederholungseinheiten) der fluorierten Maleimidcopolymeren ETMF, STMF und ODMF (a = Ansicht entlang der Polymerkette, b = Seitenansicht) [5].

Volumeneigenschaften der Maleimidcopolymeren

Die thermischen Übergangstemperaturen und -enthalpien sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Copolymer	2. Heizen			Kühlen nach 1. Heizen	
	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J·g ⁻¹]	$T_{c,m}$ [°C]	ΔH_c [J·g ⁻¹]
ETMF	100	163	3,3	152 / 157	-3,2
ETMH	57	-38 85	11,8 3,7	- ^{a)} 74	- ^{a)} -3,7
STMF	113	-	-	-	-
STMH	70	-	-	-	-
OTMF	63	-22	1,9	- ^{a)}	- ^{a)}
OTMH	≈ 30	-22	20,9	- ^{a)}	- ^{a)}

Tab. 2:
Übergangstemperaturen und -enthalpien der Maleimidcopolymeren bestimmt durch DSC.
^{a)} nicht berechnet aufgrund von Programmabweichungen bei Probertemperaturen unter -20 °C und Kühlraten von 20 K·min⁻¹

Die T_g -Werte für die fluorhaltigen Copolymere waren deutlich höher als die der entsprechenden Copolymere mit reiner aliphatischer Seitenkette. Dies wird (a) durch eine stärkere Wechselwirkung der Perfluorsegmente untereinander und (b) durch Ausbildung von H-Brückenbindungen der Amidgruppe der fluorierten Seitenketten verursacht. ETMF zeigte einen exothermen Peak bei 152 / 157 °C beim Kühlen nach dem ersten Heizen und einen endothermen Peak bei 163 °C beim zweiten Heizen. Dies bedeutet, dass ein Übergang von einem geordneten zu einem ungeordneten Zustand in der Volumenphase bei 163 °C existiert. In der Literatur beschriebene fluorhaltige Seitenkettenpolymere zeigten ein ähnliches Verhalten [6,7]. Interessanterweise zeigte das rein aliphatische Gegenstück ETMH zwei endotherme Übergänge, einmal bei -38 °C verursacht durch ein Schmelzen der aliphatischen Seitenketten und dazu noch einen Übergang geordnet / ungeordneter Zustand bei 85 °C.

Die beiden Copolymere des Styrens zeigten keine dementspre-

chenden endothermen Übergänge, hier waren nur Glasübergänge feststellbar. Das ODMF offenbarte ein extrem reduziertes Schmelzen der aliphatischen Seitenkette der Octadeceneinheit bei $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Im Gegensatz dazu war bei dem ODMH der entsprechende Schmelzpeak der aliphatischen Ketten viel ausgeprägter. Dies lässt den Schluss zu, dass die Alkylseitenketten sich hier im viel größerem Maße arrangieren konnten. Insgesamt ergaben die DSC-Untersuchungen folgendes Bild: Bei den Ethencopolymeren sind wahrscheinlich die Alkylseitenkette und die fluorhaltige Seitenkette in der Lage, sich gut zueinander ordnen zu können. Die Copolymere zeigten neben dem Glasübergang noch Schmelzübergänge bzw. Ordnungsübergänge, verursacht durch eine Gruppierung der Seitenketten. Ein eindeutiges flüssigkristallines Verhalten konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Die Styrencopolymere STMH und STMF zeigten bei den gleichen Seitenketten lediglich Glasübergänge. Hier war die Ausbildung einer Nahordnung der Seitenketten offensichtlich nicht möglich. Bei den Octadecencopolymeren war im Falle des ODMH eine Nahordnung der Alkylseitenketten bei tiefen Temperaturen möglich, wobei die OD-Einheit praktisch eine zweite Alkylseitenkette zum Polymer beisteuert. Das ODMF mit seiner alternierenden Anordnung einer Alkylseitenkette und einer fluorhaltigen Seitenkette zeigte eine starke Unterdrückung der Alkylnahordnung und keine Hinweise auf eine stärkere Gruppierung der Fluorseitenketten zueinander.

Ergebnisse der Weitwinkelröntgenstreuexperimente offenbarten unterschiedliche Abstände d zwischen den Copolymerhauptketten von 2,9 bis 3,4 nm für fluorisierte Seitenketten und 2,5 bis 3,2 nm für rein aliphatische Seitenkette, wobei die Styrencopolymere jeweils die geringsten Abstände zeigten. Diese Ergebnisse bestätigen die zuvor beschriebenen thermischen Eigenschaften, wonach unterschiedlich organisierte Seitenketten in Abhängigkeit von der eingesetzten polymeren Hauptkette in der Volumenphase vorliegen müssen.

Abb. 2 zeigt eine temperaturabhängige Messung der Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) des Ethencopolymeren ETMF mit fluorhaltiger Seitenkette, welche den zuvor beschriebenen thermischen Übergang von geordnetem zu ungeordnetem Zustand bei ca. $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestätigt.

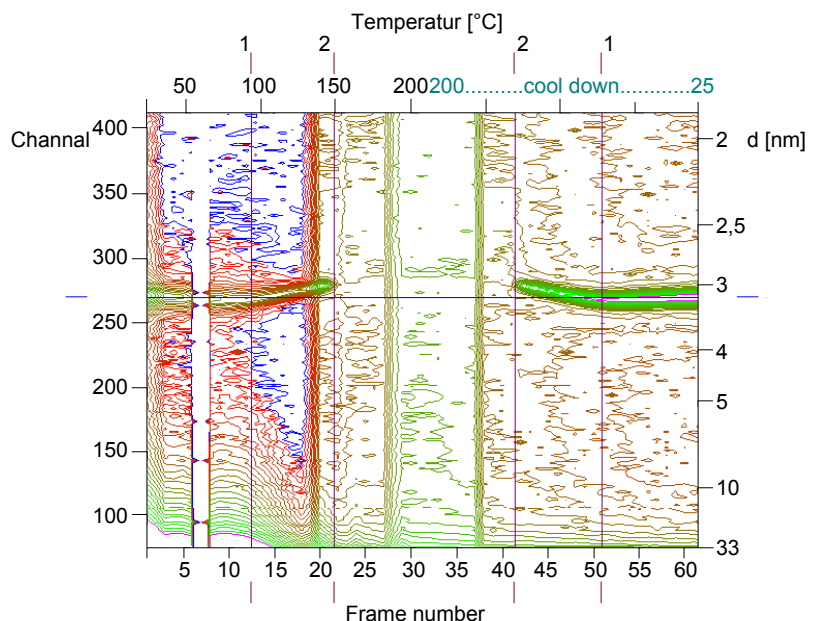


Abb. 2:
Temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuung als Intensitätsplot für ETMF gemessen bei Erwärmen von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließender Abkühlung mit $3\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

Zwei Prozesse konnten hier gut beobachtet werden. Beim Erwärmen der Probe zeigte sich in Nähe des T_g von 100 °C (1) die deutliche Ausbildung von Schichtreflexen mit einem Schichtabstand von ca. 3,2 nm. Mit zunehmender Temperatur wurden die Reflexe stärker und der Abstand der Schichten verringerte sich auf ca. 3 nm, um dann bei 150 °C vollkommen zu verschwinden (2). Dieser Übergang in den ungeordneten völlig amorphen Zustand konnte auch mittels der DSC beobachtet werden. Die Abkühlung der Probe lieferte ein völlig spiegelbildliches Verhalten, nur dass sich unterhalb von T_g bei 100 °C die Schichtstruktur nicht mehr veränderte. Das gleiche Verhalten konnte bei einem anderem fluorierten Seitenkettenpolymer gefunden werden [8].

Oberflächeneigenschaften der Maleimidcopolymerere

Zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften wurden dünne Filme der jeweiligen Maleimidcopolymeren auf Siliciumwafern als Modelloberflächen verwendet. Beschichtet wurden für die Kontaktwinkelmessung mittels ADSA-P (Axisymmetric Drop Shape Analysis Profile) geeignete Si-Wafer der Abmessung 2 x 2 cm² mit einem Loch in der Mitte (\varnothing 1 mm). Die Erzeugung der Polymerfilme erfolgte durch *Spin-coating* einer 2 %-igen Tetrahydrofuranlösung von ETMH, STMH, STMF, ODMH und ODMF, sowie einer 2 %-igen Hexafluoroisopropanollösung von ETMF. Die Dicken der Schichten lagen im Bereich von 55 bis 100 nm. Zunächst wurde die Oberflächenbeschaffenheit der Polymerfilme vor und nach einem Temperschnitt bei 20 °C über den entsprechenden Glasübergangstemperaturen mittels AFM untersucht.

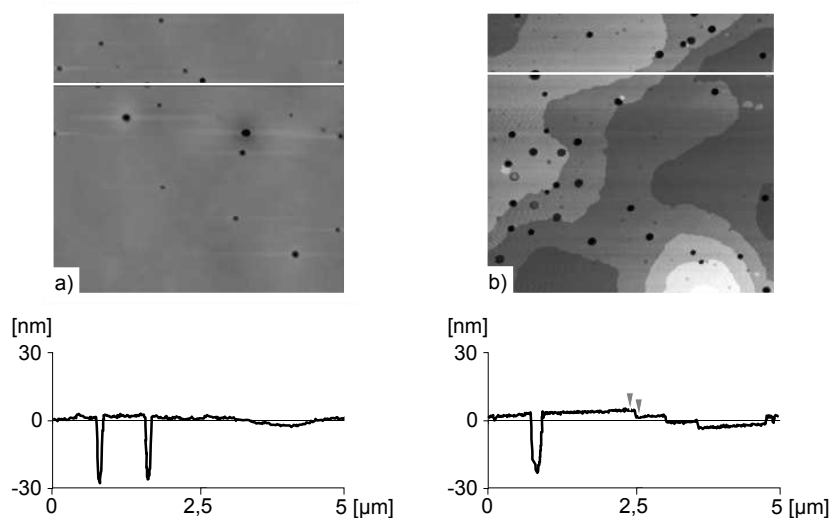


Abb. 3:
AFM-Bild eines ETMF-Polymerfilms vor (a) und nach (b) einer Temperung bei 115 °C, sowie je ein Schnittbild der Oberfläche. Die Höhen der terrassenförmigen Stufen auf der getemperten Oberfläche betragen 3,5 bis 4,0 nm, hier symbolisiert durch zwei Spitzen.

Alle Filme waren homogen und glatt. Die Oberflächenrauheitswerte rms der fluorhaltigen Polymerfilme lagen im Bereich von 1 bis 4 nm, während die Polymerfilme der Maleimidcopolymerere mit Alkylseitenketten noch geringere Rauheiten zeigten (rms \approx 0,3 nm). Außer bei ETMH, bei dem die Oberflächenrauheit auf 4,36 nm zunahm, blieben die Oberflächen auch nach dem Tempern unverändert glatt.

Abb. 3 zeigt die Oberfläche von ETMF-Polymerfilmen vor und nach der Temperung. Die Filme sind relativ glatt mit rms-Werten von 2,14 bzw. 3,76 nm. Einige Löcher in der ansonsten glatten Polymerschicht sind auffallend. Die Oberfläche des ETMF-Polymerfilms zeigte nach der Temperung eine terrassenförmige Struktur mit Stufenhöhen im Bereich von 3,5 bis 4 nm.

Tab. 3:
[F]:[C]-Verhältnis bei unterschiedlichen Informationstiefen, bestimmt mit der ARXPS, im Vergleich zu dem theoretischen Verhältnis im Gesamtmolekül und dem mittels [F]:[C]-Elementaranalyse bestimmten ^{a)} unbehandelten Film, ^{b)} getemperter Film, ^{c)} bestimmt durch Elementaranalyse

Copolymer	[F]:[C]-Verhältnis				
	Informationstiefe			im Molekül theoretisch	im Molekül gefunden ^{c)}
	8 nm	4 nm	2 nm		
ETMF ^{a)}	0,745	0,75	0,747	0,833	0,737
STMF ^{a)}	0,51	0,497	0,516	0,625	0,610
ODMF ^{a)}	0,44	0,618	0,715	0,441	0,421
ODMF ^{b)}	0,391	0,508	0,537	0,441	-

Dies entsprach auch den Ergebnissen aus der temperaturabhängigen SAXS-Messung, bei der sich während des Abkühlens ein starker Schichtreflex mit 3,2 nm Schichtabstand zeigte (Abb. 2). Es ist also anzunehmen, dass sich während der Temperung in der Volumenphase eine Schichtstruktur ausbildet, die sich noch an der Oberfläche in Form von Terrassen manifestiert.

Winkelabhängige photoelektronenspektroskopische Messungen (ARXPS) mit ihrem Informationstiefenbereich von 2 bis 8 nm boten weitere Möglichkeiten zur Charakterisierung der Polymeroberfläche, wobei hier insbesondere der Fluorgehalt direkt an der Oberfläche und somit die Orientierung der Fluorseitenketten im Molekülverbund interessierte. In Tab. 3 sind die erhaltenen atomaren [F]:[C]-Verhältnisse an den untersuchten fluorierten Copolymerschichten ETMF, STMF, ODMF zusammengefasst.

Nur bei den ODMF-Polymeroberflächen konnte eine eindeutige tiefenabhängige Veränderung im [F]:[C]-Verhältnis festgestellt werden. Am deutlichsten wurde dies am ursprünglichen Polymerfilm, bei dem für eine Informationstiefe von 2 nm der Fluoranteil weit von dem im Gesamtmolekül abweicht. Hier wurde mit einem [F]:[C]-Verhältnis von 0,715 fast der Wert des ETMF erreicht. Die Länge der gestreckten fluorhaltigen Seitenkette von der CF₃-Gruppe am Kettenende zur CH-Gruppe im Imidring in der Hauptkette beträgt ca. 1,9 nm. Damit sollte bei der Filmpräparation eine Anreicherung der Fluorseitenketten bei einer gleichzeitigen Verarmung der Alkylseitenketten des Octadecens an der unmittelbaren Oberfläche stattgefunden haben, womit dieser Oberflächenbereich des ODMF und des ETMF, bei dem ja nur die fluorhaltige Seitenkette existiert, sich kaum unterscheidet. Wird die Informationstiefe jedoch größer, so wird erwartungsgemäß das gesamte Molekül erfasst und das [F]:[C]-Verhältnis entspricht dem der Volumenphase. Diese Art der Phasenseparation zwischen Fluorseitenkette und Alkylseitenkette an der unmittelbaren Oberfläche konnte bei den Untersuchungen zu den Volumeneigenschaften für das ODMF so nicht gefunden werden. Wahrscheinlich wird durch die alternierende Anordnung der in etwa gleich langen Alkyl- und Fluorseitenketten deren Phasenseparation stark unterdrückt. Dafür spricht auch, dass nach der Temperung die Anreicherung der Fluorseitenkette an der Oberfläche wieder deutlich zurückgeht. Die gefundenen Daten zur Anordnung der Seitenketten an der Oberfläche und in der Volumenphase des ODMF entsprachen durchaus dem Bild des Polymermoleküls gewonnen durch die *Molecular-Modeling*-Berechnungen.

Aufgrund ihrer Molekülstruktur konnten die ETMF-Polymerfilme im Tiefenprofil keine Veränderungen zeigen. Gleiches galt für die Filme des STMF.

Sehr sensitiv für eine bevorzugte Anordnung von CH₃- bzw. CF₃-Gruppen sind die über Kontaktwinkelmessungen zugänglichen Oberflächenspannungen für Festkörperoberflächen γ_{sv} . An den glatten Modelloberflächen der Maleimidcopolymeren wurden die

Kontaktwinkelmessungen mit Wasser als Testflüssigkeit durchgeführt, die auf der Tropfenprofilanalyse liegender Flüssigkeitstropfen (ADSA-P) [9] basierten.

Tab. 4 fasst die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen zusammen.

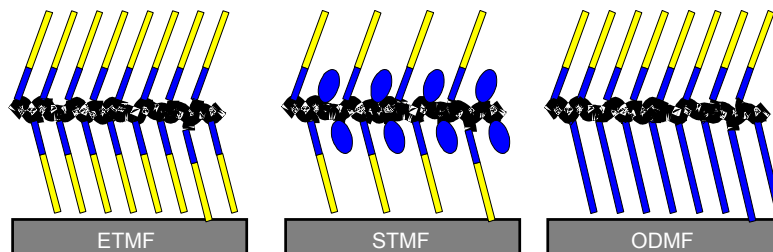
Copolymer	unbehandelt		getempert	
	θ_{adv} [°]	γ_{sv} [mJ·m ⁻²]	θ_{adv} [°]	γ_{sv} [mJ·m ⁻²]
ETMH	104,7 ± 0,6	19,78	105,2 ± 0,8	19,49
STMH	99,8 ± 0,67	23,18	102,1 ± 0,26	21,75
ODMH	105,5 ± 0,8	19,31	106,9 ± 0,6	18,46
ETMF	118,2 ± 0,5	12,22	120,4 ± 0,9	11,08
STMF	106,8 ± 1,74	18,56	114,4 ± 1,67	14,25
ODMF	120,0 ± 0,2	11,29	118,0 ± 0,65	12,32

Beide Serien von Seitenkettencopolymeren zeigten ähnliche Tendenzen, indem die Styrenmaleimidcopolymeren jeweils die deutlich höheren Werte für die Festkörperoberflächenspannung lieferten und sich auch mit der Temperung jeweils bei den Styrencopolymeren die stärkeren Veränderungen ergaben. Die Oberflächenspannung für Maleimidcopolymeren des Ethen und Octadecen mit Dodecylseitenkette, ETMH und ODMH, sind in etwa gleich und liegen mit 19 bis 20 mJ·m⁻² im Bereich von idealen CH₃-dominierten Oberflächen. Damit sollten sich die Alkylseitenketten an der Oberfläche dicht gepackt und weitestgehend mit dem Kettenenden nach außen anordnen können. Bei ODMH spricht schon allein die hohe Dichte an Alkylseitenketten beider alternierenden Monomereinheiten für eine solche Möglichkeit der Anordnung. Bei dem ETMH spricht der gefundene Ordnungsübergang bei 85 °C für eine geschlossene Anordnung der Alkylketten unterhalb dieser Temperatur. Anders liegt der Fall bei dem STMH, hier verhindert wahrscheinlich der sperrige Phenylsubstituent eine geschlossene Anordnung der Alkylseitenketten zur Oberfläche hin, wobei die Temperung eine leichte Veränderung in Richtung geschlossener Anordnung bewirkte. Die Untersuchung der Volumeneigenschaften ergab ebenfalls keine Hinweise auf eine bevorzugte Anordnung der Alkylketten.

Bei den unbehandelten Polymerfilmen der Maleimidcopolymeren mit fluorhaltigen Seitenketten zeigte ODMF den niedrigsten Wert der Oberflächenspannung mit 11,3 mJ·m⁻² und ETMF einen ähnlichen Wert von 12,2 mJ·m⁻², wobei allerdings nicht die Werte von 6 bis 8 mJ·m⁻² der kritischen Oberflächenspannung für ideale CF₃-Oberflächen erreicht wurden. Die erzielte Hydrophobie lag jedoch im Bereich vergleichbarer Systeme mit Perfluoralkylseitenketten [6,7]. Bei diesen Systemen sollten die unmittelbaren Oberflächen hauptsächlich aus CF₃-Gruppen – neben einem gewissen Anteil an CF₂-Gruppen – bestehen. Für das ODMF deckte sich dieser Befund mit den Ergebnissen der ARXPS-Messung von einer bevorzugten alleinigen Orientierung der Perfluorseitenketten zur Oberfläche hin bei einer Verringerung dieser Vorzugorientierung durch eine Temperung, was sich dann auch in einem geringen Anstieg der Oberflächenspannung zeigte, während sich dagegen die Ordnung der Perfluoralkylseitenketten im Falle des ETMF durch die Temperung noch erhöhte, wie es auch schon die temperaturabhängige SAXS Messung offenbarte. Die Werte der Oberflächenspannung für das STMF, dem Styrenmaleimidcopolymeren mit fluorhaltiger Seitenkette, gaben einen Hinweis, dass eine dichte Anordnung der Seitenketten an der Oberfläche

Tab. 4:
Zusammenfassung der gemessenen Kontaktwinkel θ_{adv} (Fortschrittswinkel von Wasser, $\gamma_{lv} = 71,9 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) und die Werte für die Festkörperoberflächenspannung γ_{sv} berechnet unter Verwendung des Equation-of-state-Ansatzes [10,11]

Abb. 4:
Schematisches Bild der
Anordnungsmöglichkeiten der
Seitenketten an der unmittelbaren
Polymeroberfläche (gelb entspricht
Perfluoralkyl und blau symbolisiert
n-Alkyl bzw. Phenyl)



Zusammenfassung

Unser Ziel war es, durch Modifizierung der Polymerstruktur die Eigenschaften von polymeren Oberflächen zu steuern und unter Zuhilfenahme der Ergebnisse der Untersuchungen von Volumeneigenschaften die Oberflächeneigenschaften dieser Polymere besser verstehen zu können. Es wurden Copolymeren mit drei unterschiedlichen Hauptketten und zwei unterschiedlichen Seitenketten (ein reines n-Alkylsegment und ein segmentiertes Perfluoralkyl) verwendet. Die Verknüpfung der Seitenketten mit den Hauptketten erfolgte über eine polymeranaloge Reaktion an den alternierenden Maleinsäureanhydridcopolymeren. Damit konnten wir Polymere mit identischen Hauptketten aber unterschiedlichen Seitenketten vergleichen. Die Hauptketten unterschieden sich im Substituenten des Comonomers. Erreicht werden sollten Oberflächen mit dichtgepackten Seitenketten, also Oberflächen die von CH_3 - bzw. CF_3 -Gruppen dominiert werden. Der Einfluss der Hauptketten auf die Anordnung der Seitenketten sowohl in der Volumenphase als auch an der unmittelbaren Polymeroberfläche wurde mit verschiedenen Methoden untersucht. Dabei wurde ein wesentlicher Einfluss der Hauptkette gefunden. Die Ethenmaleimidcopolymeren ohne zusätzlichen Substituent ermöglichten eine relativ dichte Anordnung der jeweiligen Seitenketten zueinander, was sich auch in temperaturabhängigen Ordnungsübergängen der Volumenphasen zeigte, bis hin zur Ausbildung von ausgeprägten Schichtstrukturen im Falle des ETMF. Damit waren sowohl CH_3 -Gruppen-dominierte Oberflächen mit einer Oberflächenspannung von ca. $20 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ beim ETMF als auch relativ dicht gepackte CF_3 -Oberflächen für das ETMF mit ca. $12 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ erreichbar. Anders dagegen verhalten sich die Styrenmaleimidcopolymeren mit der sperrigen Phenylgruppe als Substituent. Dieser verhinderte offensichtlich eine geschlossene, kompakte Anordnung der jeweiligen Seitenketten in der Bulkphase und an der Oberfläche. So zeigten diese Copolymeren keine von den Seitenketten verursachten thermischen Ordnungsübergänge, sondern nur jeweils einen Glasübergang. Das hatte auch Auswirkungen auf die untersuchten Polymeroberflächen, indem die Werte für die Oberflächenspannung im Vergleich zum entsprechenden Ethenmaleimidcopolymer deutlich höher waren. Erklärbar ist das mit einer weit weniger dichten Anordnung von CH_3 bzw. CF_3 -Gruppen an der Oberfläche. Eine Temperung der Polymerfilme erbrachte eine merkbare Hydrophobierung der Oberflächen, ohne jedoch Werte der dichter angeordneten Oberflächen zu erreichen. Der Substituent des Octadecen, die C16-Alkylgruppe, kann faktisch als

eine zweite alternierend angeordnete Seitenkette bei den Octadecenmaleimidcopolymeren aufgefasst werden. Im Falle des ODMH sind also zwei n-Alkylseitenketten vorhanden, deren dichte Anordnung sich in der Volumenphase und an der Oberfläche zeigte. Anders die Verhältnisse beim ODMF, hier haben wir den interessanten Fall von zwei alternierend angeordneten Seitenketten, die sich in ihre chemischen Natur stark unterscheiden aber nahezu die gleiche Länge aufweisen. Bei den Untersuchungen der Volumenphase konnten keine Hinweise auf eine Separation der unterschiedlichen Seitenketten gefunden werden. Im Gegensatz dazu zeigten die Oberflächen der Modellfilme eine Anreicherung der fluorierten Seitenkette im unmittelbaren Oberflächenbereich. Wahrscheinlich ermöglichte die Filmbildung aus der Polymerlösung im *Spin-coating*-Prozess die bevorzugte Orientierung der fluorhaltigen Ketten zur Oberfläche. Mit der Temperung wurde diese Phasenseparierung teilweise wieder aufgehoben.

Die Festkörperoberflächenspannung derartiger Copolymere ist in Abhängigkeit von den eingesetzten Polymerhauptketten und Seitenketten sowie deren Seitenkettenzusammenstellung zu diskutieren. Damit wurde ein genereller Weg zur Beschreibung und Steuerung der Oberflächenspannung für Systeme mit unterschiedlichen aliphatischen und fluorierten Seitenketten eröffnet.

Literatur

- [1] Grundke, K.; Zschoche, S.; Pöschel, K.; Gietzelt, T.; Michel, S.; Friedel, P.; Jehnichen, D.; Neumann, A.W.: *Macromolecules* 34 (2001), S. 6768-6775
- [2] Wang, J.; Mao, G.; Ober, C.K.; Kramer, E.J.: *Macromolecules* 30 (1997), S. 1906-1914
- [3] Tae, G.; Kornfield, J.A.; Hubbell, J.A.; Lal, J.: *Macromolecules* 35 (2002), S. 4448-4457
- [4] Appelhans, D.; Wang, Z.G.; Zschoche, S.; Zhuang, R.C.; Häussler, L.; Friedel, P.; Simon, F.; Jehnichen, D.; Grundke, K.; Eichhorn, K.J.; Komber, K.; Voit, B.: *Macromolecules* 38 (2005), S. 1655-1664
- [5] Friedel, P.: RESMAIN, Program for building linear and hyperbranched polymers with optional parameters choosing constitutional and conformational statistics.– Software, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (1998-2003)
- [6] Corpart, J.M.; Girault, S.; Juhué D.: *Langmuir* 17 (2001), S. 7237-7244
- [7] De Crevoisier, G.; Fabre, P.; Leibler, L.; Tencé-Girault, S.; Corpart, J.M.: *Macromolecules* 35 (2002), S. 3880-3888
- [8] Gottwald, A.; Pospiech, D.; Jehnichen, D.; Häußler, L.; Friedel, P.; Pionteck, J.; Stamm, M.; Floudas, G.: *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002), S. 854-861
- [9] Grundke, K.; Bogumil, T.; Gietzelt, T.; Jacobasch, H.J.; Kwok, D.Y.; Neumann, A.W.: *Progr. Coll. Polym. Sci.* 101 (1996), S. 58-68
- [10] Kwok, D.Y.; Neumann, A.W.: *Adv. Coll. Interface Sci.* 81 (1999), S. 167-249
- [11] Spelt, J.K.; Li, D.: The equation of state approach to interfacial tensions.– in: "Applied Surface Thermodynamics" / Hrsg. A.W. Neumann, J.K. Spelt, New York : Marcel Dekker (1996), S. 239-332

