

Funktionelle und nanostrukturierte Polymergrenzflächen



Prof. Dr. Manfred Stamm
Tel.: 05351 4658-225
stamm@ipfdd.de

Die Eigenschaften von polymeren Materialien werden nicht nur durch die Chemie und die allgemeinen Materialeigenschaften bestimmt. Oft spielen Grenzflächen und innere Struktur, die durch die Präparation bestimmt werden, eine entscheidende Rolle. Die Arbeiten im Schwerpunkt „Funktionelle und nanostrukturierte Polymergrenzflächen“ zielen deshalb darauf ab, über die umfassende Charakterisierung von Nanostruktur und Grenzflächen physiko-chemische Gesetzmäßigkeiten sowie Struktur-Eigenschaftsbeziehungen vom Einzelmolekül über supramolekulare, teils selbstorganisierte Strukturen bis hin zu makroskopischen Grenzflächeneigenschaften besser zu verstehen und dies als Grundlage für die zielgerichtete Entwicklung neuer Materialien zu nutzen. Im Mittelpunkt standen Herstellung und Charakterisierung funktioneller und nanostrukturierter dünner Polymerfilme, Oberflächen und Nanohybride, aber auch von nanoskalischen Funktionselementen. Besonders zu erwähnen ist die deutliche Ausweitung der Aktivitäten der Theoriegruppe. Der Einsatz analytischer Methoden zur Beschreibung und Modellierung von Polymeren an Oberflächen und Grenzflächen, moderne Simulationstechniken und die enge Verflechtung von Experiment und Theorie in Zusammenarbeit mit vielen Gruppen im Institut hat das Verständnis komplexer Polymersysteme wesentlich vertieft. Hervorhebenswert unter den zahlreichen Projekten sind insbesondere das auslaufende DFG-NSF Projekt zu „Responsive materials for smart interfacial tuning“ im Materials World Network, das EU-Projekt POCO zur Funktionalisierung und Anwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren mit 16 Europäischen Partnern aus Forschung und Industrie sowie der Beginn des DFG-SFB Transregio 79 „Werkstoffe für die Geweberegeneration im systemisch erkrankten Knochen“.

In einer Reihe von Projekten unter Beteiligung der Industrie erfolgt ein intensiver Austausch und Transfer des Know-hows. So wurde beispielsweise die Zusammenarbeit mit Plastic Logic zur Untersuchung elektronischer Bauelemente für Polymerdisplays weiter verstärkt.

Einige besonders markante Arbeiten des letzten Jahres seien hier kurz genannt. Die Fortschritte bei der Anwendung und Entwicklung von stimuli-responsiven Polymerschichten wurden in einem Übersichtsartikel in *Nature Materials* 9 (2010) 101 publiziert. Über die vielfältigen Arbeiten zur Herstellung ultrahydrophober Oberflächen mit funktionellen Polymerschichten wurde ein stärker populärwissenschaftlicher Überblick in *Chemie Ingenieur Technik* 82 (2010) 297 zusammengestellt. In Kooperation mit der Technischen Universität Dresden wurden Polymer-Bürstenschichten mit Nanopartikeln als Raman-aktive Sensorschichten entwickelt (*Advanced Functional Materials* 20 (2010) 1756). Die am Institut zur Herstellung von funktionellen leitfähigen Polymerfilmen entwickelte oberflächen-initiierte Kumuda Katalyst-Transfer-Polykondensations-Reaktion wurde in Hinblick auf den Katalysemechanismus näher untersucht (*Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 5907) und zur Herstellung leitfähigen Partikeln angewendet (*Chemical Communications* 46 (2010) 1425). Multilayer-Adsorption und Wechselwirkung von Polyelektrolyten und Proteinen wurden mit in-situ ATR-Infrarotspektroskopie analysiert (*Advanced Biomaterials* 12 (2010) 676). Die Anwendung von bioverträglichem Chitosan zur Reinigung von Wasser wurde im Vergleich mit anderen Polyelektrolyten untersucht (*Carbohydrate Polymers* 81 (2010) 317). Mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen und Mean-Field-Modellen wurden Effekte von Lösungsmittel, elektrostatischer Wechselwirkung, Gegenionen und Salz auf geladene Polymerbürsten bestimmt (*Macromolecules* 43 (2010) 7845). Zur Simulation von Molekülen in selbst-organisierten Lipidmembranen mit Hilfe des Bindungs-Fluktuations-Modells wurde eine neue Methode entwickelt (*European Physics Journal* E31 (2010) 383). Erwähnt werden soll schließlich noch die Mitorganisation von zwei erfolgreichen Tagungen in Dresden, der erneut sehr gut besuchten Aachen-Dresden International Textile Conference sowie der NANOFAIR, die sich zu einem attraktiven Forum der Nanotechnologie entwickelt.

Dr. Frank Simon
frsimon@ipfdd.de

Dr. Petra Uhlmann
uhlmannp@ipfdd.de

Dr. Ulrich Scheler
scheler@ipfdd.de

Prof. Dr. Jens-Uwe Sommer
sommer@ipfdd.de

Funktionelle und nanostrukturierte Polymergrenzflächen

Polyelectrolyte brushes: MD simulation and mean-field theory

Holger Merlitz, Su-Zhen He, Long Chen, Jens-Uwe Sommer

Due to growing importance in technical applications and in biological systems, polyelectrolyte brushes are moving into the focus of experimental as well as theoretical studies. These systems are particularly challenging because of their complex interplay between long-range electrostatic, short-range excluded volume and entropic (effective) forces. Computationally, they are particularly expensive, so that a thorough understanding of their underlying physics requires the combination of simulation techniques with different theoretical approaches.

A recently developed self-consistent field (SCF) theory by Biesheuvel et al. [1] has been implemented and evaluated through molecular dynamics (MD) simulations [2]. It was shown that this off-lattice SCF method delivers monomer-density profiles that display excellent agreement with the simulations at moderate and high grafting densities, and semi-quantitative agreement at low grafting densities. The distribution of chain ends deviates significantly from the simulations, a common feature of current generation SCF theories.

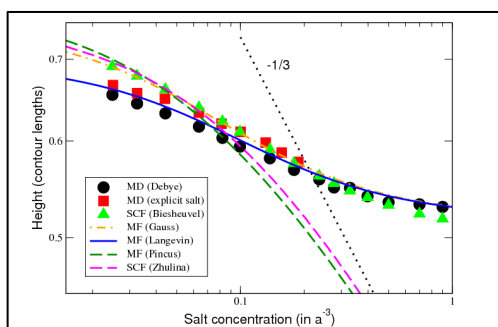
In order to study the collapse of the brush layer with increasing salt concentration, a Flory-type mean field (MF) theory has been set up, based on the balance of three pressures:

$$\Pi_{cb} + \Pi_{el} + \Pi_{ev} = 0$$

Here, the first term stands for the charge balance, containing the electrostatic interactions of the monomers and the osmotic pressure of the mobile ions. The second term contains the elastic properties of the chains. It is assumed that all chains are stretched to the brush height H (box model), and the elastic potential may be either harmonic (Gauss approximation) or of finite extensibility (using the inverse Langevin function). The third term contains a Flory-type mean field approximation of the excluded volume effects.

MD simulations of a fully charged polyelectro-

lyte brush in good solvent at grafting density 0.1 were carried out at different salt concentrations, using explicit salt ions (Fig. 1) or the implicit salt model with Debye potential (circles).



Both deliver very similar results, which implies that the Debye approximation may be used to reduce the computational effort at high salt concentrations. The SCF theory by Biesheuvel (triangles) displays the same general behavior, although certain deviations are visible at low salt concentrations. The MF theory agrees well with the MD simulations if the elastic potential features a finite extensibility (blue curve) – in consistence with the simulation model that used a finite extensible FENE spring model. The Gaussian approximation (yellow curve) fits the simulation data less accurately, although it is closer to the SCF (triangles). The latter fact is coincidental, since the SCF is not based on the Gaussian approximation.

Classical MF approaches were neglecting the excluded volume term and hence display an asymptotic power-law decay of $-1/3$ of the brush height in the strong screening limit. As an example, the MF approach by Pincus [3], based on the box model, and the rather sophisticated SCF approach by Zhulina et al. [4], based on a parabolic SCF, are displayed in the figure (dashed curves). They are unable to reproduce the asymptotic saturation of the brush height that is found in the simulations. This implies that in good solvent, the excluded volume interaction is a dominant factor for the determination of the brush height.

- [1] P. M. Biesheuvel et al.: MM 41, 6254 (2008)
- [2] S.-Z. He et al.: MM 43, 7845 (2010)
- [3] P. Pincus: MM 24, 2919 (1991)
- [4] E. B. Zhulina et al.: MM 33, 4945 (2000)

Keywords:
polymer brushes
polyelectrolytes
molecular dynamics
mean-field theory

Fig. 1:
MD simulation of a fully charged polyelectrolyte brush in dependence on salt concentration

Funktionelle und nanostrukturierte Polymergrenzflächen

Keywords:
 polyelectrolytes
 electrophoresis
 molecular simulations
 hydrodynamic interactions
 surface friction
 confining geometry

Electrophoretic mobility of charged polymers confined between two plates

Sorin Nedelcu, Jens-Uwe Sommer

One of the most challenging problems in the field of electrokinetic transport phenomena is how to separate charged macromolecules of different molecular weight using an electrical field in free solution, without using a gel, matrix, or any sieving media [1].

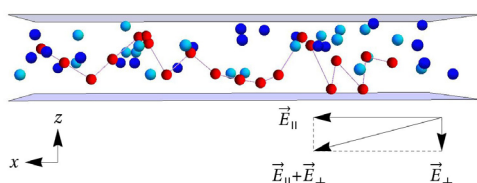


Fig. 1:
 Schematic representation of the slit geometry in x-z cross-section, (red) polyelectrolyte, (blue) counterions and (cyan) coions, and external field components, parallel and perpendicular with respect to the Cartesian coordinate system

The original problem comes from the simple fact that in infinitely dilute buffer solutions at all salt concentrations, it has been observed experimentally, and confirmed by computer simulations, that charged polymers move with an electrophoretic velocity independent of chain length N , except for very small macromolecules in the oligomer range. The physical explanation of this effect is that in free solution the electric charge effects and fluid hydrodynamics friction effects balance each other and makes the electrophoretic velocity size-independent.

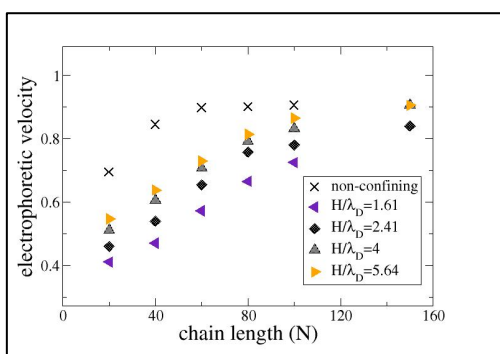


Fig. 2:
 Electrophoretic velocities of charged polymers in free solution (nonconfining) and quasi two-dimensional confining (slit geometry) of rescaled height H/λ_D , where λ_D is the Debye length of the buffer solution

In our numerical investigations we proposed a novel set-up for the electric field distribution and we used a confining quasi two-dimensional geometry. The applied electric field has two components, parallel and perpendicular to the walls of the confining (Fig. 1). The perpendicular component is the smallest and has the effect of a clamping field, which pushes the

charged chains towards one of the walls of the confinement. This generates a surface friction force, additionally to the hydrodynamic resistance and the electrolyte friction due to the electrical double layer. A secondary effect of the perpendicular field is that the counterions and coions of the added salt are made to flow in opposite directions in the vicinity of the two walls creating thus an electroosmotic flow that determines the effective charge of the chains. To obtain realistic predictions of the electrophoretic velocities we implemented full hydrodynamic interactions between particles and with the walls [2].

The theoretical results from Brownian dynamics simulations are shown in Fig. 2 where we note that in free solution (nonconfining) the electrophoretic velocity remains indeed constant for longer chains, while in confining the electrophoretic velocity increases with chain length over the whole range of N values, beyond the constant velocity limitation of classical free solution electrophoresis. To explain the observed results we investigated the charge and friction effects. In essence, the use of the transversal field makes the net charge of the polyelectrolyte an adjustable parameter, and in confinement we found an increase of the net charge of the chains as compared with the free solution case. The drag of the counterions in very strong confinements leads to an extended conformation of the polyelectrolytes, which means a stronger variation of hydrodynamic friction with chain length N . At the same time, the transversal field controls the surface friction effects, by increasing the collision frequency of the chain with the bottom wall, and therefore decreasing the electrophoretic velocity.

The polyelectrolyte velocity is a result of opposing effects of increased electric forces (due to larger net charges) and surface friction effects, and this force balance can be adjusted by transversal fields and confining geometry dimensions to obtain electrophoretic separation.

Sponsor:
 Deutsche Forschungsgemeinschaft

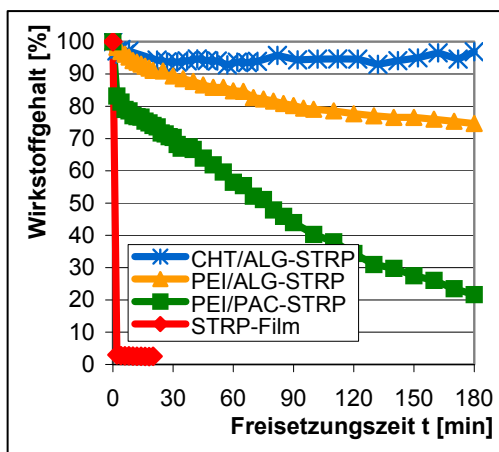
Funktionelle und nanostrukturierte Polymergrenzflächen

- [1] G. Karniadakis, A. Beskok, and N. Aluru: Microflows and Nanoflows Fundamentals and Simulation (Springer, New York, 2005)
- [2] S. Nedelcu and J.-U. Sommer: Simulations of Polyelectrolyte Dynamics in an Externally Applied Electric Field in Confined Geometry, J. Chem. Phys. 133, (2010)

Freisetzung von Arzneistoffen aus Polyelektrolytmultischichten

Martin Müller, Bernhard Torger, Bernd Keßler, Dietmar Appelhans

Oberflächengebundene Arzneistoffträger-systeme (Drug-Delivery-Systeme, DDS) zeichnen sich durch eine lokale und verzögerte Freigabe mit geringem „Initial Burst“ aus. Polyelektrolytkomplexe haben Potential in diesem biomedizinischen und pharmazeutischen Anwendungsfeld. Im Berichtszeitraum wurden Untersuchungen zur Aufnahme und Freisetzung von Arzneistoffen an Polyelektrolytkomplexschichten, welche durch das Layer-by-Layer-Verfahren an Modellsubstraten für Implantate hergestellt wurden, durchgeführt. Dabei wurde als Modellarzneistoff zunächst das Streptomycinsulfat (STRP) gewählt und durch Konsekutivadsorption aus STRP-beladenen Polykation- und Polyanionlösungen an einem Germaniumkristall stabile Polyelektrolytmultischichten (PEM) abgeschieden, in denen das STRP eingeschlossen war. Über ATR-FTIR-Spektroskopie konnte neben der Akkumulation auch die Freisetzung von STRP aus unterschiedlichen PEM in wässrige Medien verfolgt werden. In der Abb. 1 sind hierzu Ergebnisse an einem reinen STRP-Film und an STRP eingebunden in die PEM aus Poly(ethylenimin) (PEI) /Poly(acrylsäure) (PAC), PEI/Alginat (ALG) und aus Chitosan (CHT) und ALG gezeigt.



Keywords:
drug delivery system
polyelectrolyte multilayers
streptomycin
in-situ ATR-FTIR
spectroscopy

Abb. 1:
Abnahme des normiertem STRP-Gehalts jeweils in Kontakt zu wässrigem Medium (pH=6) bestimmt durch FTIR-Spektroskopie.
- ohne PEM auf Ge
- an PEM aus PEI/PAC
- an PEM aus PEI/ALG
- an PEM aus CHT/ALG

Erfreulicherweise zeigte sich geringes Initial-Burst-Verhalten für alle PEM-Systeme im

Funktionelle und nanostrukturierte Polymergrenzflächen

Keywords:
solid-state NMR
in-situ NMR
polymer dynamics under stress

Vergleich zur trivialen raschen Freisetzung aus dem reinen STRP-Film. Innerhalb der PEM-Systeme konnten signifikante Unterschiede in der Freisetzungskinetik erzielt werden: PEI/PAC setzte am meisten und schnellsten frei, PEI/ALG weniger und langsamer und CHT/ALG zeigte die höchste STRP-Rückhaltung. In zukünftigen Arbeiten werden weitere Arzneistoff/Polyelektrolyt-Kombinationen und angepasste komplexierende Abscheidungs-techniken unter Berücksichtigung von relevanten Knochenersatzmaterialien, Freisetzungsmitteln und Knochenzellkulturen untersucht.

Förderer:
Deutsche Forschungsgemeinschaft
Transregio-SFB 79

Kooperation:
T. Hanke, U. Hempel, M. Gelinsky, Technische Universität Dresden
R. Schwartz-Albiez, Deutsches Krebsforschungszentrum Heidelberg

[1] M. Müller, B. Torger, B. Keßler, *Advanced Biomaterials* 2010, 12(12), B676–B683

Polymerdynamik unter mechanischer Belastung

Ute Böhme, Karsten Gelfert, Torsten Mähr, Ulrich Scheler

Magnetische Kernresonanz (NMR) ist eine für weiche Materie wie Polymermaterialien besonders geeignete Analysemethode. Aus NMR-Signalen werden neben den bekannten Strukturinformationen auch Aussagen über molekulare Ordnung und Beweglichkeit gewonnen. Durch den Einsatz von Niederfeld-NMR basierend auf Permanentmagneten in einer Halbach-Anordnung wird es möglich, NMR auch in Verbindung mit mechanischer Verstreckung von Materialien durchzuführen. Die Halbach-Anordnung erzeugt ein vergleichsweise homogenes Magnetfeld im Inneren mit vernachlässigbarem Streufeld. Das bedeutet, dass sowohl Apparate in der Umgebung nicht wesentlich vom Magneten gestört werden, als auch dass das NMR-Experiment durch die Umgebung nicht beeinflusst wird.

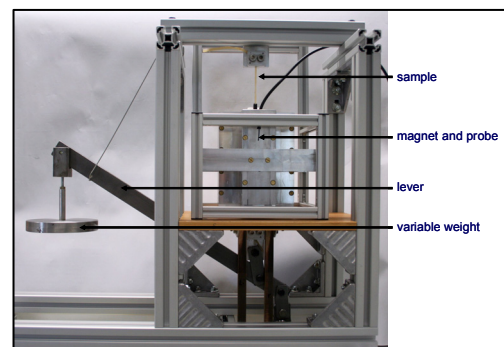


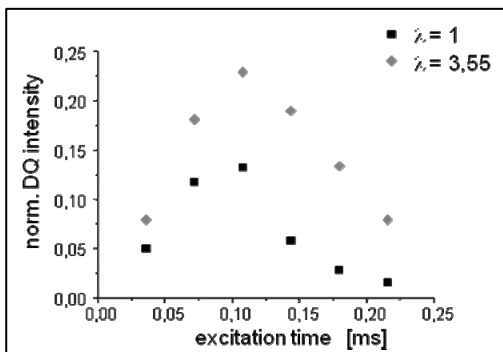
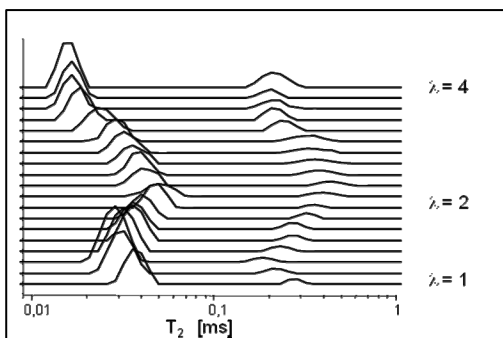
Abb. 1:
Experimenteller Aufbau mit dem Halbach-Magneten in der Verstreckapparatur. Der NMR-Probenkopf befindet sich im Inneren des Magneten.

Als Messgrößen eignen sich die transversale Relaxationszeit T_2 , die empfindlich auf langsame Bewegungen von Kettensegmenten reagiert, und dipolare Restkopplung, die auf die Kettenordnung empfindlich ist, welche sich unter mechanischer Spannung ausbilden kann. In Elastomeren verkürzt sich die transversale Relaxationszeit T_2 sofort und reversibel mit der Verstreckung wegen der Kettenausrichtung.

Funktionelle und nanostrukturierte Polymergrenzflächen

Diese führt zu stärkeren dipolaren Restkoppelungen, welche auch in Doppelquantensignalen beobachtet werden.

Da in Polymeren jeweils eine Verteilung von Relaxationszeiten vorliegt, wird aus dem Signalabfall mittels inverser Laplace-Transformation die Verteilung gewonnen, wie sie in Abb. 2 dargestellt ist.



Teilkristalline Polymere verformen sich unter mechanischer Last, oberhalb der Fließgrenze kommt es zu irreversiblen Verformungen. Die Polymerketten ordnen sich infolge des Fließens neu. Durch die Verformung ordnen sich die Ketten in der amorphen Phase zwischen den Kristalliten. Es kommt zu Einschränkungen der Beweglichkeit, was zu einer Verkürzung der transversalen Relaxationszeiten führt. Bei weiterer Verstreckung findet simultan das Fließen der Polymerketten statt, was zu einer Neuordnung der Ketten führt. Damit kommt es zu einer Verlängerung der Relaxationszeiten. Im weiteren Verlauf finden beide Prozesse in Konkurrenz zueinander statt. Wird die Verstreckung konstant gehalten, erreicht die transversale Relaxationszeit asymptotisch den Wert des unverstreckten Materials.

Der Kristallinitätsgrad im Polymer bleibt nahezu unverändert, es kommt jedoch zu einer Neuordnung der Kristallite, wie Röntgen und DSC-Untersuchungen gezeigt haben.

Förderer:
Deutsche Forschungsgemeinschaft und National Science Foundation

Kooperation:
J. Leisen, H. Beckham, Georgia Institute of Technology

Abb. 2:
Resultat der uniaxialen Verstreckung an teilkristallinem Poly(propylen)
oben: Verlauf der transversalen Relaxationszeit als Funktion des Verstreckungsgrades;
unten: normierte Doppelquantensignale für die unverstreckte Probe und einen Verstreckungsgrad

Funktionelle und nanostrukturierte Polymergrenzflächen

Keywords:

193 nm lithography
blob defects
anionic surfactants
zeta potential
ellipsometry
contact angle

Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen Fotolackaggregaten und lithografischen Oberflächen in der Mikroelektronik

Anita Förster, Astrid Drechsler, Oliver Kobsch, Alla Synytska, Anja Caspari, Cornelia Bellmann, Karina Grundke, Manfred Stamm

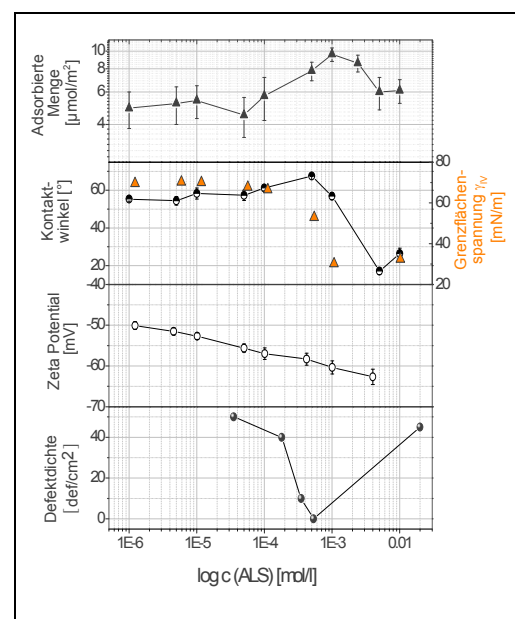
Die Herstellung integrierter Schaltkreise umfasst eine Vielzahl von physikalischen und chemischen Prozessen (ca. 200 Prozessschritte), wobei Millionen von Transistoren konstruiert und miteinander verbunden werden, sodass das komplexe Schaltschema eines modernen mikroelektronischen Bauteils entsteht. Besondere Herausforderungen innerhalb dieser Kette stellen die lithografischen Prozessschritte dar [1]. Zunächst wird eine Lackschicht auf das Substrat aufgebracht, die belichtet wird. Nach der anschließenden Temperphase werden die belichteten Bereiche der Lackschicht nasschemisch entfernt. Durch nachfolgende Prozessschritte werden die Strukturen dann in das Substrat übertragen. Die fortschreitende Miniaturisierung führt dazu, dass immer kleinere Fehlertoleranzen beim Lithografieprozess gefordert werden und auftretende Defekte zu einem immer größeren Qualitätskriterium werden. In diesem Zusammenhang wurden vor allem die beim Entwicklungsprozess entstehenden Fotolackaggregate auf den lithografischen Oberflächen, die so genannten „Blob-Defekte“ oder „Satelliten-Defekte“, zu einem immer schwerwiegenderen Problem. Schon bei geringen Prozessabweichungen oder unzureichender Optimierung der Prozessparameter ist keine ausreichende Löslichkeit der belichteten Bereiche gegeben. Inwieweit es tatsächlich zu einer Adhäsion der gebildeten Aggregate auf den Oberflächen kommt und diese damit zu „Blob-Defekten“ werden, hängt vom Entwicklungsprozess und den Eigenschaften der Polymeroberflächen ab. Zur Ermittlung der erfolgversprechendsten Ansätze waren im Vorfeld zahlreiche Untersuchungen notwendig. Das für diese Untersuchungen ausgewählte, industriell eingesetzte Polymermaterial zeigte stark unterschiedliche Defektdichten, je nach dem welcher Fotolack damit kombiniert wurde. Die Charakterisierung der Polymeroberflächen mittels Rau-

heits-, Benetzungs-, und Strömungspotentialmessungen ergaben, dass die Kombination einer möglichst glatten Oberfläche mit dem höchsten Wasserkontaktwinkel und der negativsten Oberflächenladung zu einer vollständigen Reduktion der Fotolackaggregate führt. Daraus wurde ein Konzept erfolgreich zur Vermeidung von anhaftenden Fotolackaggregaten entwickelt und im industriellen Prozess umgesetzt.

Es konnte gezeigt werden, dass der Einsatz eines anionischen Tensids (Ammoniumlaurylsulfat) in der Entwicklerlösung bei geeigneter Konzentration eine vollständige Reduktion der anhaftenden Fotolackaggregate zur Folge hat. Der Adsorptionsmechanismus des anionischen Tensids auf einer Polymeroberfläche und in einem Modelllösemittel wurde durch Null-Ellipsometrie, Benetzungs- und Strömungspotentialmessungen untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass es bei der Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l ALS zu einer ausgeprägten Adsorption des anionischen Tensids kommt, wodurch die Adhäsion von Fotolackaggregaten weitestgehend verhindert wird. Weiterhin konnten bei dieser Konzentration ein Maximum der Hydrophobierung und eine Zunahme der negativen Oberflächenladung festgestellt werden (vgl. Abb.1) [2].

Abb. 1:

Adsorptionsuntersuchungen von Ammoniumlaurylsulfat auf einer lithografischen Polymeroberfläche



Funktionelle und nanostrukturierte Polymergrenzflächen

Mit Hilfe von AFM-Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass sich auf der Polymeroberfläche eine Tensidschicht bildet, wodurch die attraktiven Wechselwirkungen durch abstoßende, elektrostatische Kräfte ersetzt werden. Um die Wechselwirkungen der Fotolackaggregat mit dem anionischen Tensid in Lösung zu untersuchen, wurden Modellpolyelektrolyte verwendet. Die Messungen der Oberflächenspannung zeigten, dass es zu Wechselwirkungen zwischen Polyelektrolyten und anionischem Tensid kommt. Die negative Ladung der Polyelektrolyte wurde durch die Anwesenheit der Tensidmoleküle verstärkt, wie durch Polyelektrolyttitration nachgewiesen werden konnte. Außerdem können die anionischen Tensidmoleküle zu einer Zerteilung von Polyelektrolytkomplexen führen, wie die Abnahme des hydrodynamischen Durchmessers bei den Messungen der dynamischen Lichtstreuung zeigte.

Nachdem das Konzept im industriellen Prozess die gewünschte Vermeidung von Fotolackaggregatdefekten zur Folge hatte und die theoretischen Grundlagen und mechanistischen Modellvorstellungen erarbeitet wurden, empfiehlt sich die Verwendung des anionischen Tensids für die Umsetzung in einer großtechnischen Fertigung. Dabei wird nicht direkt in die sensiblen lithografischen Prozessparameter eingegriffen.

Kooperation:

M. Heller, J. Gierth, M. Voigt, L. Völkel,
Qimonda Dresden GmbH & Co. oHG

- [1] C. Mack: Fundamental Principles of Optical Lithography, The Science of Microfabrication. John Wiley and Sons Ltd., 2007
- [2] A. Förster, A. Drechsler, O. Kobsch, A. Synytska, A. Caspari, C. Bellmann, K. Grundke, M. Stamm, M. Heller, J. Gierth, M. Voigt, L. Völkel: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 371 (2010), 8-13

Amphiphilic Janus particles towards design of multifunctional materials

Alla Synytska, Sebastian Berger

Janus particles (JPs), i. e. the colloidal particles having different properties (such as charge, polarity, optical and magnetic properties) at opposite sides, are an example of synthetic asymmetrical systems. Due to anisotropy of properties, the JPs are unique among other micro- and nanoparticles. Mono- and bi-component JPs based on different low- and high molecular weight materials were recently prepared using a microfluidic technique, controlled phase separation phenomena, template-directed self-assembly, controlled surface nucleation and toposelective surface modification. A particularly interesting group of JPs comprises the ones specifically responding to change of environmental conditions. Apparently, grafting of two polymers with different sensitivities on opposite sides can further diversify responsive properties of JPs.

Thereby, we used a new versatile concept for the synthesis of JPs decorated with two sorts of stimuli-responsive polymers. Polymer brushes are immobilized to the opposite sides of micrometer sized silica particles using their switchable behaviour. The first polymer was immobilized on one side of the silica particles using surface-initiated atom transfer radical polymerisation (ATRP) "grafting-from" approach. The second polymer was immobilized using "grafting-to" method by reaction between reactive terminated groups of polymer chains and functional groups on the particle surface [1].

It was demonstrated that prepared Janus particles decorated by two oppositely charged polyelectrolytes showed stimuli-responsive properties in aqueous dispersions upon changes of pH. Moreover, reversible formation of hierarchically structured aggregates from JPs was found. This property of Janus particles was used to prepare functional coatings, and sedimentation of JPs onto preliminary functionalised substrates was used. It could be shown that obtained surfaces possess either very hydrophobic or hydrophilic properties, depend-

Keywords:
Janus particles
stimuli-responsive
polymers
coatings
wetting

Funktionelle und nanostrukturierte Polymergrenzflächen

Keywords:
stimuli-responsive
polymers
microtubes
self-rolling
thin films

ing on the chemical structure of polymers used for the JPs decoration, nature of supported substrate and level of aggregation of JPs into hierarchical structures [1] (Fig. 1).

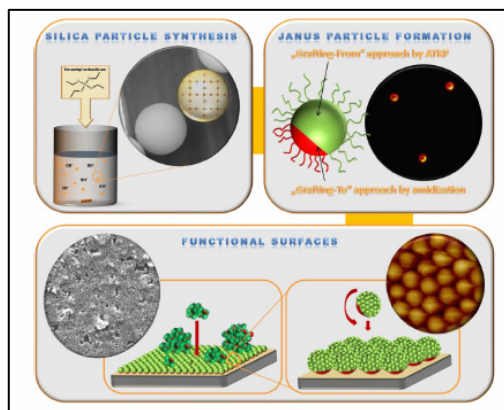
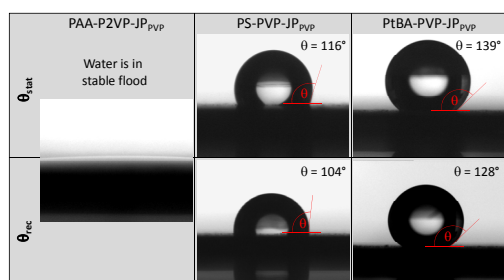


Fig. 1:
Schematic presentation of the synthetic route for the fabrication of polymeric Janus particles and design of functional coatings (top) and optical microscopy photographs of deposited water droplets onto prepared coatings during CA measurements (bottom)



Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft

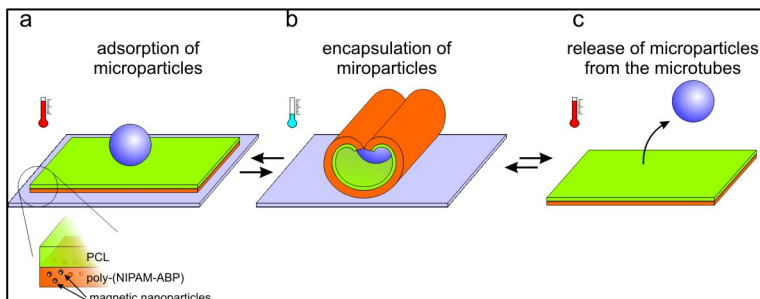
[1] S. Berger, A. Synytska, L. Ionov, K.-J. Eichhorn, M. Stamm: *Macromolecules* 41 (24), (2008), 69669-9676

Stimuli-responsive self-rolling tubes

Leonid Ionov, Svetlana Zakharchenko, Georgi Stoychev, Nikolay Puretskiy, Manfred Stamm

Development of approaches for controlled delivery of drugs and cells in living organisms is very important for medicine and regenerative therapy. Stimuli-responsive polymers were demonstrated to be particularly promising for these applications due to their ability to reversibly change physical and chemical properties in response to environmental signal. To date, several approaches based on polymers sensitive either to pH or to temperature signals have been developed and tested. For example, small drug molecules can be delivered using stimuli-responsive hydrogel particles and releases from them due to stimuli-induced contraction. On the other hand, cells can be delivered and released in controlled manner using polymer systems able to undergo sol-gel transition. We developed a new approach for controlled encapsulation and release of microparticles, cells and drugs using thin bilayer films of thermo-responsive and biodegradable polymers, which are able to form self-rolling tubes [1]. In our approach, two polymers - one thermo-responsive poly-(N-isopropylacrylamide)-based copolymer and hydrophobic polycaprolactone (PCL) - are used. Small amount of photocrosslinker - benzophenone derivatives - was added to both polymers in order to provide sensitivity to UV light. The microtubes were produced using photolithography. We found that bilayer films remain undeformed at $T \rightarrow 28^\circ\text{C}$ and start to roll and form tubes when the temperature decreases below the LCST of poly-(NIPAM-ABP). The following heating affects the morphology of the formed microtube. In particular, the microtubes produced by single revolution are able to unroll almost completely at elevated temperatures when the poly-(NIPAM-ABP) is collapsed. Meanwhile tubes formed by multiple revolutions shrink at elevated temperature and are unable to unroll. We also tested the possibility to manipulate particle-loaded microtubes using magnetic field. For this, we prepared microtubes containing iron oxide nanoparticles in the thermo-

Funktionelle und nanostrukturierte Polymergrenzflächen



responsive layer and loaded them with microparticles. We found that the freely flowing particle-loaded microtubes start to move in the direction of the magnet when it is applied. The direction of the microtubes flow can be immediately switched by changing the position of the magnet, thus demonstrating the possibility to manipulate the microtubes using magnetic field.

Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft

[1] S. Zakharchenko, N. Puretskiy, G. Stoychev, M. Stamm and L. Ionov: *Soft Matter* 6, (2010), 2633-2636

Fig. 1:
Scheme of capture and release of microparticles by self-rolling microtubes. Thin film of poly-(N-isopropylacrylamide-co-4-acrylobenzophenone) and polycaprolactone with admixed magnetic particles (a) is able to form self-rolling tube and to encapsulate microparticles at reduced temperature (b). The particle can be released at elevated temperature when the microtube is unrolled.