

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme



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



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

Ausgehend von der vorhandenen Expertise zur Polymersynthese, der hohen Polymergrenzflächenkompetenz sowie den bereits demonstrierten Erfolgen im Bereich der Nanostrukturbildung und Funktionskontrolle in dünnen Polymerfilmen setzt sich das ST1 das Ziel, entscheidende Beiträge im Bereich der Funktionspolymere und der nanostrukturierten (Hybrid-)Materialien für Zukunftstechnologien zu leisten. Schwerpunkt wird auf die Steuerung der Nanostruktur und Funktion in dünnen Polymerfilmen sowie die notwendige Systemintegration gelegt.

So konnten im Bereich der technischen Beschichtungen mit besonderen Oberflächeneigenschaften in Kooperation mit Gruppen in Spanien (Serra) und Italien (Sangermano) neue hochverzweigte Polymerarchitekturen sehr erfolgreich als reaktive Additive in Epoxidbeschichtungen weiter etabliert werden. Die Beschichtung von Polymerfolien mit schaltbaren Partikeln wurde mit verschiedenen Firmen soweit optimiert, dass mit einem Rolle-zu-Rolle Verfahren super-wasserabweisende Beschichtungen hergestellt werden können. In Ergänzung zu den praktischen Anwendungen wurden die Eigenschaften geladener Polymerbürsten im guten Lösungsmittel untersucht, theoretische Modelle zu ihrer Beschreibung entwickelt (*Macromolecules* 44, 2011, 3109). Polymerbürsten aus verzweigten Polymeren im dicht gepackten Zustand enthalten zwei Populationen bestehend aus gestreckten und kollabierten Polymeren (*Macromolecules* 44 (2011) 7043).

Im Bereich neuartige Funktionsschichten wurde in Zusammenarbeit mit dem IFW auf einem flexiblen und dehnbaren Polymersubstrat eine magneto-elektronisch aktive GMR-Multischicht hergestellt, die bis zu Deformationen von 4,6% magneto-elektronische Eigenschaften vergleichbar zu herkömmlichen Silizium-Substraten zeigt (*Nano Letters* 11 (2011) 2522). Durch die Selbstorganisation von Copolymeren in dünnen Filmen konnten geordnete Nanostrukturen von Eisenoxid Nanopartikeln erzeugt werden (*Advanced Materials* 23 (2011) 1797). Weitere Arbeiten beschäftigen sich erfolgreich mit steuerbarer Adhäsion, der kontrollierten Freisetzung von Arzneistoffen, dem Rollen von funktionellen Mikroröhren und mit temperatur-schaltbaren Polymer-Mikro-Origami.

Die Aktivitäten im Bereich der Funktionsmaterialien für die Organische Elektronik wurden weiter ausgebaut. So konnten mehrere neue konjugierte Polymerstrukturen erstmalig über die kontrollierte Chain-Growth Suzuki und Kumada Kopplung und neue Syntheserouten realisiert werden (*Macromolecules* 44 (2011) 9057, *Journal of the American Chemical Society* (2011) 133, 19966. *Macromolecules* 44 (2011) 9164, review *Macromolecular Rapid Communications* 32 (2011) 1503).

Die spektroskopische Ellipsometrie wurde erfolgreich eingesetzt um Anisotropie und molekulare Orientierung in dünnen organischen Funktionsschichten für Photovoltaikanwendungen aufzuklären. Die erhöhten Aktivitäten im Bereich der Organischen Elektronik wurden 2011 durch einen Messeauftritt auf der SEMICON / PLASTICS ELECTRONICS auf einem Gemeinschaftsstand mit Organic Electronic Saxony e. V. dokumentiert.

Ein wichtiger Bestandteil einer erfolgreichen Entwicklung von Funktionspolymeren ist eine moderne und exzellent fachlich untersetzte Polymeranalytik. So wurde anhand kinetischer Untersuchungen mittels NMR-Inline-Monitoring gezeigt, dass eine einfache radikalische Polymerisation zu statistischen semifluorierten Methacrylatcopolymeren führt; die Verteilung dieser semifluorierten Copolymeren in einer PMMA Matrix konnte mittels hochauflösender RAMAN Imaging orts aufgelöst nachgewiesen werden. Frau Dr. Alben Lederer hat 2011 Ihre Habilitation zum Thema „Structural Aspects of Dendritic Macromolecules“ erfolgreich abgeschlossen und ist nun Privatdozentin an der TU Dresden.

Die Möglichkeiten der Polymercharakterisierung wurden in 2011 signifikant durch die Installation eines Hochleistungs-MALDI-TOF/TOF-Massenspektrometers „Autoflex Speed TOF/TOF System“, die Ergänzung der experimentellen Möglichkeiten der NMR und die Anwendung der Cryo-Elektronenmikroskopie erweitert.

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Self-organizing semifluorinated methacrylate copolymers for coatings with extremely low surface free energy

Doris Pospiech, Larissa de Morais Schmittgens, Hartmut Komber, Dieter Jehnichen, Kathrin Eckstein, Andreas Berndt, Oliver Fischer, Romy Selinger, Tobias Bünker, Felix Müller, Peter Friedel, Andreas Janke, Uta Reuter, Karina Grundke, Frank Simon

Semifluorinated (sf) polymers contain alkyl $(CH_2)_n$ and perfluoroalkyl $(CF_2)_m$ groups covalently linked by C-C bonds either as part of the polymeric backbone or as substituent. The latter is particularly efficient to build materials with surface free energies significantly lower than polymers with tetrafluoroethylene units such as PTFE. Thus, the concept of semifluorinated polymers originally proposed by the groups of M. Möller [1], C. K. Ober [2] and others has been used by our group for several years to create aromatic and aromaticaliphatic semifluorinated polyesters [3], polysulfones, segmented block copolymers which all were demonstrated to be useful particularly for self-cleaning surfaces [4]. It could be shown by a combination of X-ray methods, AFM and wetting examination that the origin of the extremely low surface free energy is a high structural order of semifluorinated $-(CH_2)_{10}-(CF_2)_9-CF_3$ groups near the surface, supported by a strong molecular order in the bulk [5]. This order can be maintained above the melting temperature of the semifluorinated side chains by formation of a liquid-crystalline melt and is easily and reproducibly reformed upon cooling from isotropic melt. This special feature opens the opportunity to reform the ordered surface by annealing protocols after damage.

The work reported here continues these investigations with methacrylic polymers. Two series of semifluorinated H10F10 and H2F8 copolymers with poly(methyl methacrylate) (PMMA) were synthesized by radical copolymerization, characterized and compared [6,7,8]. The H2F8 series was additionally compared to diblock copolymers obtained by anionic polymerization [9], chemical structures are shown in Fig. 1. The aim of this work was to prepare materials that allow surface modification of PMMA or glass.

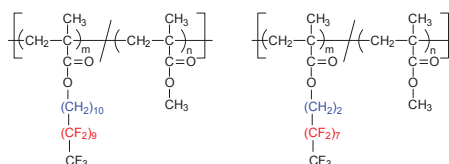


Fig. 1:
Chemical structure of semifluorinated poly-methacrylate copolymers (left: H10F10; right: H2F8)

Kinetic investigations by inline-NMR spectroscopy of the radical copolymerization of MMA and sfMA-H2F8 at 90 °C in bis(trifluoromethyl)benzene (BFMB) as solvent and AIBN as initiator were performed using the extended Kelen-Tüdös method and resulted in copolymerization parameters r_{PMMA} : 1.268 ± 0.103 and r_{H2F8} : 0.656 ± 0.054 , giving $r_{MMA} r_{H2F8} = 0.832$, a value which indicates that copolymers with randomness close to ideal were formed under the conditions chosen [8]. Control of molar masses was possible by employing controlled radical polymerization in BFMB and $scCO_2$ as solvent, respectively [10].

All polymers were intensively studied by combined X-ray investigations (T-SAXS/WAXS, GISAXS). It was demonstrated that PMMA-sfMA-H10F10 copolymers showed an extremely strong tendency to self-organization. The layered structure formed (semifluorinated side chains organized in layers alternating with polymer backbones) is basically similar to the one we already published in [11]. Only 27 mol% sfMA-H10F10 are enough to generate the fully organized copolymer structure (as suggested by SAXS not shown here, but also indicated by the onset of side chain melting in the DSC curves as seen in Fig. 2), while in the PMMA-sfMA-H2F8 series ~ 70 mol% of semifluorinated monomer are required for structure formation.

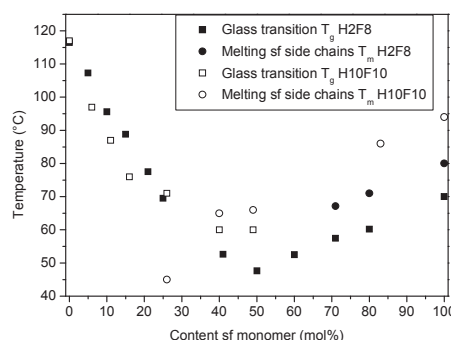


Fig. 2:
Comparison of the thermal behaviour of PMMA-sfMA-H10F10 and PMMA-sfMA-H2F8 copolymers

In the random copolymer series, glass transition and melting of side chains are in the same range, allowing a high mobility of the polymer chains right after melting of the side chain structure which indicates a high potential for the generation of ordered structures at the

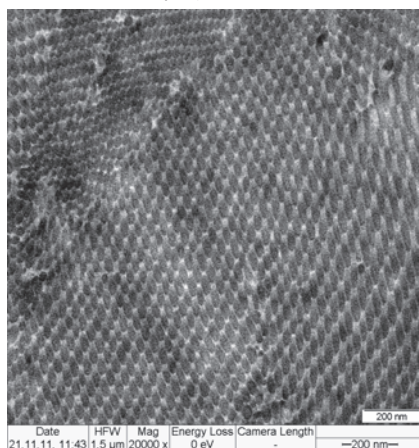
Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Tab. 1:
Results of contact angle measurements with water on films of semi-fluorinated H10F10 and H2F8 copolymers

Sample	H10F10 (mol%)	θ_{adv} (°)	γ_{sv} (mN/m)	Sample	H2F8 (mol%)	θ_{adv} (°)	γ_{sv} (mN/m)
H10F10				H2F8			
OF38	26	122.4	10.1	P04	25	119.1	12.1
BE3g	100	126.6	8.1	P03	100	125.5	9.1

The driving force of structure generation of semifluorinated sublayers is improved in diblock copolymers PPMA-*b*-PsfMA-H2F8 bringing additionally phase separation of the two blocks into play (multiple phase separation). The nanostructure is illustrated in the transmission electron micrograph shown in Fig. 2, it corresponds to a "knitting pattern" morphology reflecting that the multiple phase separation results in the morphological image of a triblock copolymer.

Fig. 3:
TEM image of a phase-separated PMMA-*b*-PsfMA-H2F8 block copolymer



These phase separated block copolymers are amphiphilic systems forming micelles and are currently utilized to create nanostructured surfaces.

Both types of random sf polymers are thermodynamically not miscible with PMMA leading to phase-separated films. It could be shown that copolymers with low sfMA content increase miscibility [11], maintaining considerable hydrophobicity. Thus, sf copolymers will be utilized as surface modifying additives for PMMA.

Summarizing, semifluorinated polymers shown here offer a wide application potential. They will be applied in projects for to super-

hydrophobic surfaces (L. Ionov, NM) and for Janus particles (A. Synytska, PG). Current work explores the anti-biofouling potential after introduction of complexing groups. *In-situ* synthesis of sfMA copolymers with multiwalled Carbon Nanotubes indicated good distribution of MWCNT even without modification and high conductivities.

Sponsor:
IPF Dresden, DESY Hamburg, Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD, Ikyda program)

Cooperation:
S. Beuermann, University of Potsdam
C. Papadakis, University of Munich
P. Pissis, National Technical University of Athens, Greece
C. Schick, University of Rostock
S. Funari, DESY Hamburg, Hasylab
L. Tsarkova, DWI/RWTH Aachen
Micro resist technology, Berlin

- [1] J. Höpken, M. Möller: *Macromolecules* 25 (1992), 1461-1467
- [2] J. Wang, G. Mao, C. K. Ober, E. J. Kramer: *Macromolecules* 30 (1997), 1906-1914
- [3] D. Pospiech, D. Jehnichen, L. Häußler, D. Voigt, K. Grundke, C. K. Ober, H. Körner, J. Wang: *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*: 39 (2) (1998), 882-883
- [4] D. Pospiech, D. Jehnichen, A. Gottwald, L. Häußler, W. Kollig, K. Grundke, A. Janke, S. Schmidt, C. Werner: *Surf. Coat. Int. Part B: Coatings Transactions*: 1, 85, B4 (2003), 42-53
- [5] D. Pospiech, D. Jehnichen, A. Gottwald, L. Häußler, U. Scheler, P. Friedel, W. Kollig, C. K. Ober, X. Li, A. Hexemer, E. J. Kramer, D. A. Fischer: *Polym. Mat. Sci. & Engin.*: 84 (2002), 314-315
- [6] O. Fischer, Diploma Thesis, TU Dresden, 2009
- [7] A. Berndt, BSc Thesis, Technical University of Lausitz, Senftenberg, 2011
- [8] L. de Morais Schmittgens, MSc Thesis, TU Dresden, 2011
- [9] D. Jehnichen, D. Pospiech, P. Friedel, S. Funari: *Z. Krist. Proc. Issue 1* (2011), 487-492.
- [10] R. Selinger, Internship Report, HTW Dresden, 2011
- [11] P. Friedel, D. Pospiech, D. Jehnichen, J. Bergmann, C. K. Ober: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 38 (2000), 1617-1625
- [12] F. Müller, BSc Thesis, TU Dresden

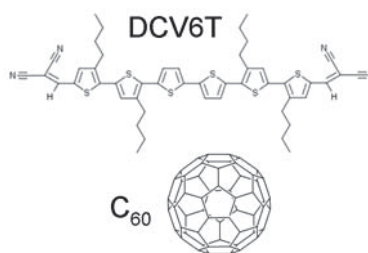
Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Charakterisierung dünner organischer Filme für Solarzellen mittels spektroskopischer Ellipsometrie

David Wynands, Michael Erber, Roland Schulze, Rosina Rentenberger, Klaus-Jochen Eichhorn

Organische Solarzellen sind eine vielversprechende Technologie für unsere zukünftige Energieversorgung. Sie sind flexibel, leicht und können potentiell günstiger hergestellt werden als herkömmliche Solarzellen. Sie bestehen aus mehreren sehr dünnen (20-200nm) organischen Schichten und werden entweder aus Polymeren oder kleinen Molekülen hergestellt. Das Herzstück bilden jeweils die Licht absorbierenden Schichten, die bei organischen Solarzellen aus einer Kombination von Donator- und Akzeptormolekülen bestehen. Zumeist werden konjugierte Kohlenwasserstoffverbindungen als Donator benutzt, während als Akzeptormaterial das Fulleren C_{60} zum Einsatz kommt. Diese Materialien werden dann als Einzelschichten übereinander gestapelt oder zusammen in einer Mischschicht verwendet. Zur Weiterentwicklung und Verbesserung der organischen Solarzellen ist es wichtig, die Struktur und Eigenschaften der absorbierenden Schicht umfassend zu charakterisieren. So muss man die optischen Konstanten n & k genau kennen, damit die Dünnschichtoptik für hohe Absorption optimiert werden kann. Diese optischen Konstanten werden mittels Ellipsometrie gemessen. Die von uns eingesetzte „Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry“ (VASE) kann aber noch mehr als das. Mit ihr ist es möglich, auch die optische Anisotropie der organischen Schichten zu untersuchen, also die optischen Konstanten parallel zum Substrat (in-plane) und senkrecht zum Substrat (out-of-plane) separat zu bestimmen. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Orientierung der Moleküle ziehen. Dies ist wichtig, da die makroskopisch messbaren elektrischen und optischen Eigenschaften der entsprechenden Schichten stark von einer Vorzugsorientierung abhängen kann. So ist zum Beispiel die Absorption bei senkrechtem Lichteinfall höher, wenn die Moleküle vorrangig „flach liegend“ orientiert sind, so dass die Längsachse der Moleküle in Richtung des elektrischen Feldes der Lichtstrahlung zeigt, und damit eine höhere Wechselwirkung erreicht wird. Ebenso wirkt sich die

Molekülorientierung auf die Ladungsträgerbeweglichkeit aus, da der Ladungstransport zwischen den Molekülen von der Lage und Ausrichtung zueinander abhängt. In Zusammenarbeit mit der Heliatek GmbH, einem führenden Hersteller von organischen Solarzellen aus kleinen Molekülen, haben wir verschiedene organische Absorberschichten mittels VASE untersucht, und anhand der optischen Anisotropie die Molekülorientierung ausgewertet [1]. Um in-plane und out-of-plane Komponenten der optischen Konstanten verlässlich bestimmen zu können, wurden Si Substrate mit 1000nm dicker thermisch oxidierten SiO_2 Schicht benutzt. Diese haben den Vorteil optische Interferenzen bei der Messung zu verstärken, so dass die Anpassung der Modellparameter an die Messung eindeutiger wird. Für die Untersuchung wurden Materialien ausgewählt, welche bekanntermaßen gute Ergebnisse in Solarzellen erzielen [2], nämlich das Absorbermaterial DCV6T in Kombination mit dem Akzeptormaterial C_{60} (Abb. 1). Es wurde sowohl eine reine Schicht DCV6T als auch eine Mischschicht DCV6T: C_{60} im Verhältnis 2:1 charakterisiert. Die Schichten sind jeweils 100nm dick und wurden durch thermische Verdampfung im Vakuum hergestellt.



In Abb. 2 sind die ermittelten optischen Konstanten für die Einzelschicht DCV6T dargestellt. Man erkennt den unterschiedlichen Verlauf des Brechungsindex n für die in-plane und out-of-plane Komponente, die bei 1200nm eine Differenz von 0.139 aufweisen. Diese sogenannte Doppelbrechung macht die Anisotropie der Probe deutlich. Das Spektrum des Extinktionskoeffizienten zeigt eine breite Absorption im Bereich von etwa 400-650nm. Das heißt, das Material kann sehr gut Sonnenlicht im sichtbaren Bereich absorbieren. Außerdem ist erkennbar, dass die in-plane Komponente größer ist als die out-of-plane Komponente. Im Hauptabsorptionspeak beträgt das Verhältnis $k_{in-plane}/k_{out-of-plane} = 4.1$. Aus diesen Werten kann man die Vorzugsorientierung der Moleküle

Abb.1:
Strukturformel der verwendeten Materialien
DCV6T und C_{60}

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

abschätzen und erhält für DCV6T einen mittleren Neigungswinkel von 71° der Molekülhauptachse zu Flächennormalen. Das heißt die Moleküle liegen vorrangig flach auf dem Substrat.

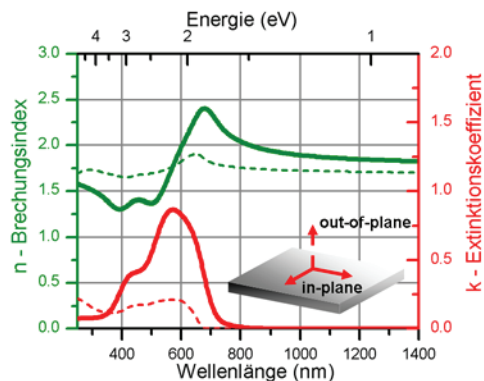


Abb 2:
Optische Konstanten einer Einzelschicht DCV6T gemessen mit VASE. Die optische Anisotropie ist am unterschiedlichen Verlauf der in-plane und out-of-plane Komponenten zu erkennen.

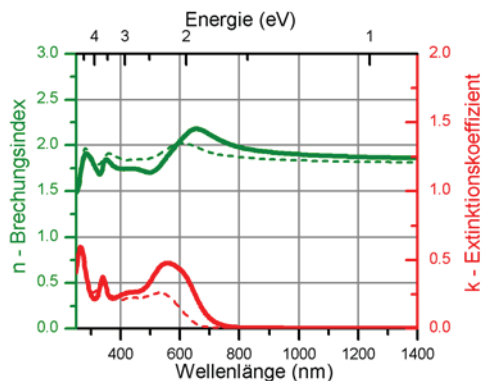


Abb.3:
Optische Konstanten der Mischschicht DCV6T:C₆₀(Verhältnis 2:1) gemessen mit VASE. Nur in den DCV6T zugeordneten Absorptionsbanden zeigt sich anisotropes Verhalten, während C₆₀ isotrop ist.

Abb. 3 zeigt die Ergebnisse für die Mischschicht DCV6T:C₆₀. Zusätzlich zu den Absorptionsbanden des DCV6T (vgl. Abb. 2) sind hier die Absorptionsbanden von C₆₀ bei 350nm und 270nm erkennbar. Das C₆₀ Molekül selbst ist isotrop und entsprechend sind die in-plane und out-of-plane Komponenten in diesem Absorptionsbereich auch identisch. Dagegen findet man im Absorptionsbereich von DCV6T (400-650nm) wiederum eine höhere in-plane Komponente des Extinktionskoeffizienten. Das zeigt, dass auch in der Mischschicht die DCV6T Moleküle vorrangig liegend vorkommen. Allerdings ist das Verhältnis $k_{\text{in-plane}}/k_{\text{out-of-plane}}=2.0$

etwas kleiner als im Fall der reinen DCV6T Schicht. Ebenso nimmt die Doppelbrechung ab und die Differenz der Brechzahlen bei 1200nm beträgt nur noch 0.055. Das bedeutet, dass eine Vorzugsorientierung der DCV6T Moleküle in der Mischschicht zwar noch vorhanden ist, aber sie ist nicht so stark ausgeprägt wie in der reinen Schicht. Durch die Beimischung von C₆₀ wird also die bevorzugte Ausrichtung von DCV6T teilweise gehemmt. Dieses Beispiel zeigt, dass man mithilfe von VASE wertvolle Informationen über die Morphologie der organischen Schichten gewinnen kann.

Förderer:

Freistaat Sachsen und European Regional Development Fund (ERDF)

Kooperation:

Heliatek GmbH

- [1] D. Wynands, M. Erber, R. Rentenberger, M. Levichkova, K. Walzer, K.-J. Eichhorn, M. Stamm: Organic Electronics, eingereicht
[2] D. Wynands, M. Levichkova, K. Leo, C. Uhrich, G. Schwartz, D. Hildebrandt, M. Pfeiffer, M. Riede: Appl. Phys. Lett. 97 (2010), 073503

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Smart Polymeric Materials with Switchable Adhesion Properties

Alla Synytska, Ekaterina Svetushkina, Cornelia Bellmann, Klaus-Jochen Eichhorn, Manfred Stamm

Control of adhesion is very important for many industrial processes, health care applications, everyday usage, etc. Many efforts were directed towards fabrication of materials with either low or strong adhesion depending on the field of application. However, design of "smart" surfaces with reversibly switchable/control-lable adhesion is still a highly challenging task. Such materials can be of great importance for numerous applications ranging from micro-electronics to pharmaceutical and medical applications.

Therefore, we aimed to develop synthetic routes to new switchable systems based on mixed polymer brushes developed on flat and rough surfaces which will be able to self-tune their adhesion behaviour depending on the substrate to which they are applied. Having the medical and pharmaceutical application in mind, the work was focused on bio-compatible polymers, e.g. PEG-based.

Three sorts of thermoresponsive polymeric surfaces: poly-(N isopropylacrylamide), PNIPAM, poly-[oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate -co- 2-(2-methoxyethoxy)-ethyl methacrylate], P(OEGMA-MEO2MA), and poly-[oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate -co- oligo(propylene glycol) methacrylate], P(OEGMA-OPGMA) polymer brushes were synthesized (Fig. 1).

The brushes were synthesized via the surface-initiated atom transfer radical polymerization [1]. Both P(OEGMA-MEO2MA) and P(OEGMA-OPGMA) copolymers were synthesized with a ratio between comonomers yielding LCST close to that of PNIPAM homopolymer (LCST = 32°C). Although, all synthesized polymers have similar LCST, they possess both chemical and structural differences. In particular, PNIPAM is linear and has the smallest side groups – isopropylamide ones, P(OEGMA-MEO2MA) contains predominately larger diethyleneglycol groups and small amount (12 mol %) of massive oligoethylene glycol chains, P(OEGMA-OPGMA) can be considered as a bottle brush with massive side oligoethylene glycol (25 mol %) and oligopropylene glycol (75 mol %) groups.

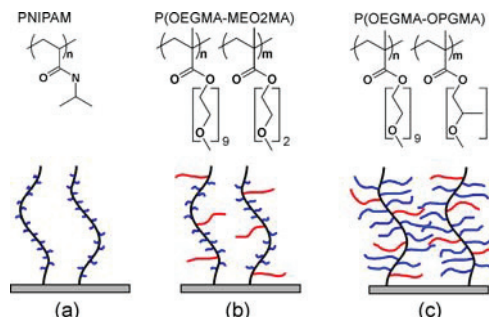


Fig. 1:
Chemical formulas and schematic architectures of thermoresponsive polymer brushes:
(a) - PNIPAM,
(b) - statistical copolymer brush P(OEGMA-MEO2MA) and (c) - statistical copolymer brush P(OEGMA-OPGMA)

The adhesion measurements on flat and rough substrates were performed under water in response to the temperature (Fig. 4). It can be concluded that the observed adhesion behavior depends on both the brush chemical structure and surface geometry/roughness [1-2]. All synthesized thermoresponsive brushes independently of their chemical structure and geometry/roughness of supported substrate are found to be completely non-adhesive below LCST. On the other hand, strong attractive interactions were observed on these systems at higher temperatures (above LCST, $T \geq 32^\circ\text{C}$) for both flat and rough modified substrates independently of hydrophobicity/hydrophilicity of AFM probe. Moreover, the adhesion forces show fully reversible character and can be repeated many times. The reported experiments also demonstrated that:

- (1) adhesion force on flat brush-modified surfaces decreases in the sequence PNIPAM, P(OEGMA-MEO2MA), P(OEGMA-OPGMA) when probed by bare silica probe;
- (2) adhesion force is higher in the case of flat modified brush substrates than in the case of corresponding microstructured ones. This effect is due to reduced contact area between spherical probe and rough surface
- (3) adhesion force between the brush-modified bead and the same flat thermoresponsive brush decreases in the different sequence: PNIPAM, P(OEGMA-OPGMA) and P(OEGMA-MEO2MA). This difference in adhesion properties is explained by the specific chemical architecture of polymers. The PNIPAM is homopolymer and collapsed PNIPAM brush is homogenous (no core-shell structure) and hydrophobic. On the other hand, both P(OEGMA-OPGMA) and P(OEGMA-MEO2MA) are random copolymers of hydrophilic OEGMA and hydrophobic (OPGMA and MEO2MA) monomers. Notably, MEO2MA is less hydrophobic than OPGMA because LCST of MEO2MA homo-polymer is $\text{LCST} = 24^\circ\text{C}$, while homo-

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Fig. 4:
Summary of results on adhesion forces between the spherical probe (filled squares – bare probe, Bare CP; empty squares – brush-modified probe, Brush CP) and the brush grown either from flat (a, b, c) or microstructured surface fabricated from core-shell particles (d, e, f) as a function of temperature. (CP diameter $4.84 \pm 0.05 \mu\text{m}$).

polymer of OPGMA is insoluble in water even at very low temperature ($\text{LCST} \leftarrow 0^\circ\text{C}$). Thus, PNIPAM is the most hydrophobic and has a sharp transition between adhesive and non-adhesive states. The P(OEGMA-MEO2MA) is the most hydrophilic system among three and has smooth transition between adhesive and non-adhesive states as well as weakest adhesive properties. The P(OEGMA-OPGMA) demonstrates intermediate behavior between PNIPAM and P(OEGMA-MEO2MA) and intermediate value of adhesion force obtained in “symmetric” experiment with brush-CP.

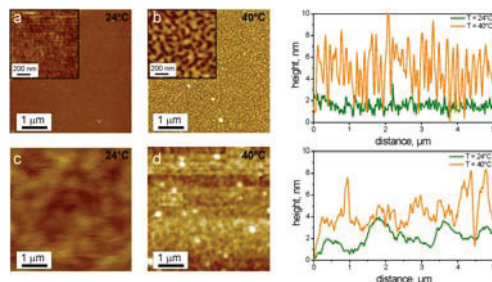


Fig. 2:
Representative topography images (left) and corresponding height profiles (right) measured between SiO₂ cantilever and PNIPAM brush (a, b) – 12 nm and (c, d) – 50 nm in DI water (pH=5.8) at different temperatures: (a, c) – 24°C (Rq = 1 nm); (b, d) – 40°C (Rq = 2 nm).

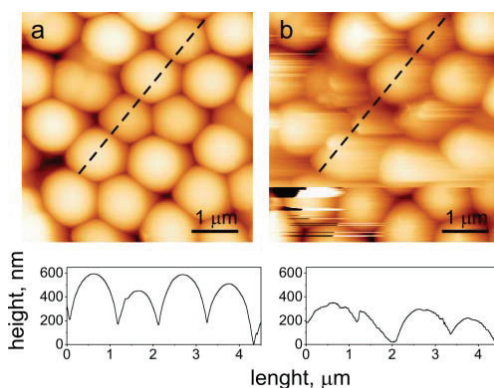
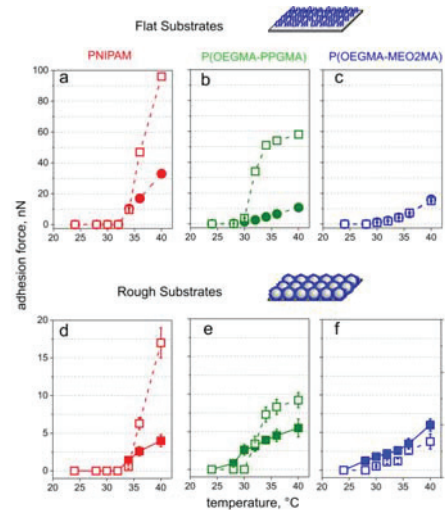


Fig. 3:
Representative $5 \times 5 \mu\text{m}$ AFM topography images and corresponding height profiles of rough substrates obtained by fusion of $1 \mu\text{m}$ large silica particles, with grafted PNIPAM brush, in the dry state (a) and under water ($T = 24^\circ\text{C}$) (b).



The obtained knowledge could be useful for design of scaffolds for tissue engineering using thermoresponsive particles which undergo sol-gel transition as well as for design of synthetic materials towards investigation of their interactions with biological objects.

Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft
(Project SY 125/1-1)

Cooperation:
Group of Prof. C. Creton, Laboratoire PPMD – ESPCI, Paris, France

- [1] Synytska, A.; Svetushkina, E.; Puretskiy, N.; Stoychev, G.; Berger, S.; Ionov, L.; Bellmann, C.; Eichhorn, K.-J.; Stamm, M., Biocompatible polymeric materials with switchable adhesion properties *Soft Matter* 2010, 6, [23], 5907-5914
- [2] Svetushkina, E.; Ionov, L.; Puretskiy, N.; Stamm, M.; Synytska, A., A Comparative Study on Switchable Adhesion Between Thermoresponsive Polymer Brushes on Flat and Rough Surfaces *Soft Matter* 2011, 7, 5691-5696

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Synthesis of robust raspberry-like particles using polymer brushes

Nikolay Puretskiy, Leonid Ionov

Design of materials with controlled wetting properties is highly important for coating technology, microelectronics, biotechnology, medicine. There are a number of approaches based on self-assembling monolayers, layer-by-layer technique, grafting of polymers, colloidal particles, which can be applied to control wetting properties of materials in a predictable way. Colloidal particles attract particular attention due to the possibility of large-scale fabrication of ultrahydrophobic and switchable surfaces at low cost. In fact, colloidal particles can simultaneously provide two properties required for the design of ultra-hydrophobic materials: roughness and intrinsic hydrophobicity. Successful design of ultra-hydrophobic surfaces requires, however, accurate control of these two parameters. Therefore, we developed an approach for synthesis of highly hydrophobic raspberry-like particles with hierarchically structured surface. The synthesized raspberry-like particles are highly suitable for design of ultrahydrophobic self-cleaning surfaces.

This approach is based on coupling of amino-functionalized small particles to larger ones which are coated by reactive poly(glycidyl-methacrylate) brush shell. Chemical reaction between amino and epoxy groups is expected to provide stable linking between the particles and allows fabrication of raspberry-like structures. To immobilize PGMA brush layer, large silica particles were first modified by aminosilane and, second, by bromoisobutyl bromide. PGMA layer was grafted to the surface of modified particles using atom-transfer radical polymerization. Raspberry-like particles were then prepared by linking of aminosilane modified smaller silica particles to the surface of PGMA modified larger ones. Since PGMA grafted layer is very thick (50 nm), small particles can considerably immerse in the polymer layer that allows significant increase of the contact area between small and large particles. As result, obtained raspberry-like particles are highly stable – more than 60% of small particles remain on the surface of large ones after 20 minutes of exposure to ultrasonic bath.

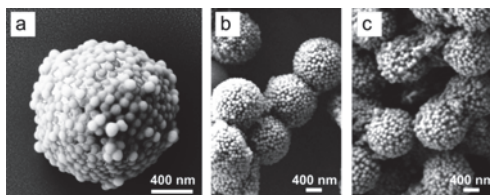


Fig. 1:
Scanning electron microscopy of raspberry-like particles after the synthesis (a, RP) after immobilization of initiator (b, RP-Br) after grafting of PFS (c, RP-PFS)

The obtained raspberry-like particles were further used as substrates for immobilization of polymers. The particles were modified by ethylenediamine and bromoisobutyl bromide in a step-wise manner in order to immobilize initiator groups. Possibility to immobilize polymers was demonstrated on the example of poly(pentafluorostyrene) (PFS). Since, this polymer is highly hydrophobic, the PFS-modified raspberry-like particles can be applied for design of ultrahydrophobic coatings. PFS was grafted on the surface of raspberry-like particles using AGET-ATRP. Thickness of the PFS layer as evaluated using TGA results was found to be ca 70 nm. The raspberry-like particles retained their original structure after immobilization of initiator and grafting of the polymer in organic solvent at elevated temperature. The coating prepared by deposition of raspberry-like particles prepared by simple drying particle dispersion on the surface of silica wafer are extremely hydrophobic – both advancing and receding contact angles are in the range of 145 – 160°.

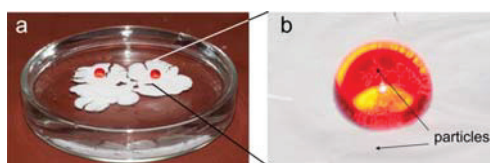


Fig. 2:
Photo images of water droplets on the layer of PFS-modified raspberry-like particles (RP-PFS) floating on the water surface. In the zoomed image, one clearly sees particles on the water droplet

We believe that the developed robust raspberry-like particles are suitable substrates for immobilization of stimuli-responsive brushes as well. These switchable functional colloidal particles are promising candidates for design of water-born ultrahydrophobic coatings.

Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft
(Project IO 68/1-1)

[1] N. Puretskiy, L. Ionov: Synthesis of robust raspberry-like particles using polymer brushes *Langmuir* 2011, 27 (6), 3006–3011

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Innovative Oberflächen zur Verminderung des Anschmutzverhaltens in der Lebensmittelindustrie

Cornelia Bellmann, Alfredo Calvimontes, Anja Caspari, Sandra Marx

Verschmutzungen in Verarbeitungsanlagen sowie Produktverunreinigungen durch Rückstände nach Produktionswechseln stellen in der Lebensmittelverarbeitung noch immer ernstzunehmende Risiken dar. Ihre aus Qualitäts- und rechtlichen Gründen notwendige sichere Vermeidung verursacht einen hohen Aufwand. Durch den Einsatz antiadhäsiver Oberflächen könnten die Wechselwirkungen zwischen Verschmutzung und Maschinenoberfläche minimiert und deren Reinigungsverhalten positiv beeinflusst werden. Für die Entwicklung solcher Oberflächen ist jedoch eine umfassende Kenntnis des Verschmutzungsmechanismus notwendig.

Der Verschmutzungsprozess erfolgt in zwei Schritten: dem Antransport des Schmutzes an die Oberfläche und dessen anschließender Adsorption. Beide Schritte werden von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst. Die Topographie der Oberfläche steuert den Antransport der Schmutzmoleküle oder -partikel über deren Einfluss auf die Strömungsverhältnisse im System. Der anschließende Adsorptionsprozess wird dagegen von den Wechselwirkungskräften zwischen Oberfläche und Schmutz bestimmt. Legt man als Modell zur Beschreibung der Wechselwirkungskräfte die DLVO-Theorie [1] zu Grunde, die davon ausgeht, dass vor allem attraktive van der Waals und attraktive sowie repulsive elektrostatische Kräfte den Adsorptionsprozess bestimmen, sind als Einflussgrößen die Oberflächenenergie und die Oberflächenladung zu beachten. Grundsätzlich wurde in dieser Arbeit nur der Verschmutzungsprozess an einer für die Getränkeherstellung relevanten fest/flüssig Phasengrenze betrachtet. Der Verschmutzungsprozess wurde modellhaft mit Hilfe von Strömungspotentialmessungen nachgestellt. Ein Mangel vorangegangener Arbeiten zum Anschmutzverhalten war die Auswahl von Festkörperoberflächen, die in mehr als einer Eigenschaft variierten [2, 3, 4] (z. B. verschiedene Polymere).

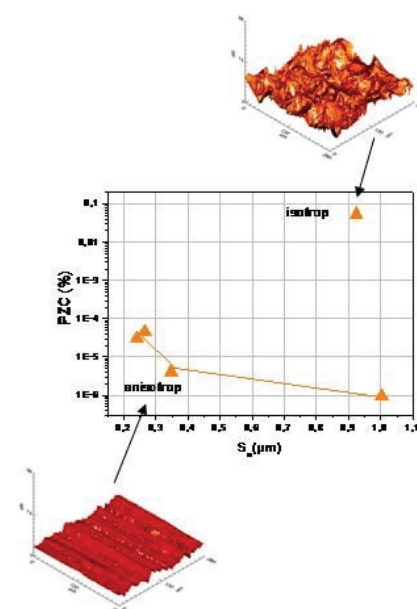
Hier nun wurde versucht, durch geeignete Materialauswahl jeweils nur einen Oberflächenparameter zu variieren. Üblicherweise werden

in der Getränkeindustrie Edelstahloberflächen eingesetzt. Da aber jeder Oberflächenparameter unabhängig von den anderen betrachtet werden sollte, musste die Oberfläche der jeweiligen Fragestellung angepasst werden. Somit kamen Stahloberflächen, Sol-Gel-Schichten auf SiO_2 -Basis [5] und Silanfilme zum Einsatz [6].

Als Modellschmutz wurde vollständig verkleisterte native, anionisch und kationisch modifizierte Kartoffelstärke der Cargill Deutschland GmbH, Krefeld, D verwendet. Mit Hilfe von Strömungspotentialmessungen konnten die einzelnen Oberflächenparameter hinsichtlich ihres Einflusses auf die Verschmutzungsneigung evaluiert werden. Als Maß wurde die vollständige Bedeckung der Oberfläche mit dem Modellschmutz genutzt, der sich im Ladungsnullpunkt (PZC) wiederfindet [7].

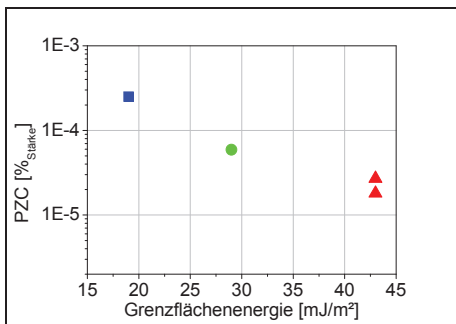
Rauigkeit (S_a -Mittenrauwert der Fläche): Mit Hilfe mechanisch bearbeiteter Stahloberflächen wurde der Einfluss der Topographie auf das Verschmutzungsverhalten untersucht. Mit zunehmender Rauigkeit erhöhte sich die Anschmutzneigung. Allerdings verschmutzten isotrope Proben weniger stark als anisotrope Proben (Abb. 1) Ein solches Verhalten kann mit den unterschiedlichen Strömungsverhältnissen erklärt werden, die durch diese verschiedenen topographischen Zustände erzeugt werden. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden S_a -Werte $\leq 0,1 \mu\text{m}$ gewählt.

Abb. 1:
Einfluss der Rauigkeit
auf das Adsorptions-
verhalten kationischer
Stärke auf Edelstahl



Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Oberflächenenergie: Mit einer Sol-Gel-Beschichtung war es möglich, Oberflächenenergien in einem größeren Bereich zu variieren, ohne die Ladungsverhältnisse an der Oberfläche signifikant zu ändern. Es konnte gezeigt werden, dass für die Verschmutzung an einer fest/flüssig Grenzfläche die Grenzflächenenergie betrachtet werden muss (siehe auch [3, 4]). Im betrachteten System nimmt die Verschmutzung mit steigender Grenzflächenenergie zu (Abb. 2). Dabei spielt neben der Grenzflächenenergie der Wechselwirkungsparameter Φ nach Girifalco und Good [8] und damit die Art der Wechselwirkungskräfte eine große Rolle [9].



Oberflächenladung (ζ -Zetapotential): Beschichtungen mit γ -Aminopropyl-triethoxysilan ($\zeta_{\text{pH}=6} \sim -20$ mV) dienen einer Positivierung und 3-Glycidyoxypropyl-trimethoxysilan ($\zeta_{\text{pH}=6} \sim +40$ mV) einer Negativierung der Oberflächen. Wie nach der DLVO-Theorie zu erwarten war, wird auf der negativen Oberfläche nur die kationische Stärke ($\zeta_{\text{pH}=6} \sim +30$ mV) adsorbiert (Abb. 3 oben). Sowohl die anionische Stärke als auch die leicht negative native Stärke werden elektrostatisch abgestoßen. Im Falle der positiven Oberfläche ist sehr schön zu sehen, dass die höher negativ geladene anionische Stärke ($\zeta_{\text{pH}=6} \sim -17$ mV) viel stärker angezogen wird (PZC $\sim 3,8 \times 10^{-6}$ %) als die native Stärke ($\zeta_{\text{pH}=6} \sim -8$ mV/PZC $\sim 5 \times 10^{-4}$ %/ Abb. 3 unten). Aber auch die kationische Stärke adsorbiert trotz gleichsinniger Ladung auf der Oberfläche. Hier ist zu vermuten, dass die kationischen Stärkemoleküle stärker interagieren und sogenannte kohäsive Schmutzfilme bilden, die eine Oberflächenverschmutzung ohne eine starke Anbindung an die Oberfläche bewirken.

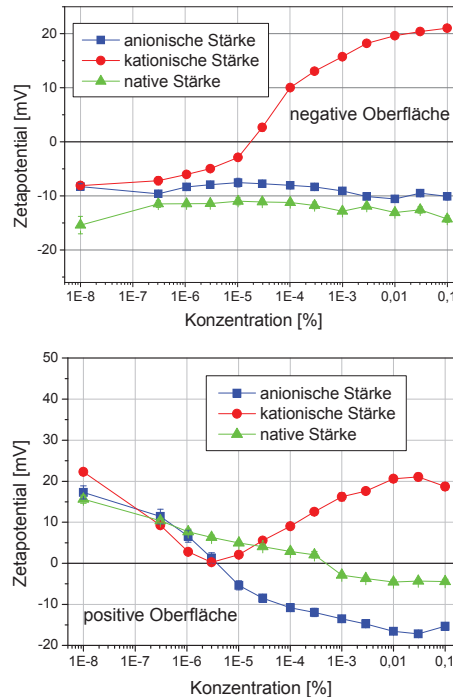


Abb. 3:
Stärkeadsorption auf negativen (oben) und positiven (unten) Oberflächen

Abb. 2:
Einfluss der Grenzflächenenergie auf das Adsorptionsverhalten der Stärke

Förderer:
Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über AiF-Förderprogramm IGF

Kooperation:
M. Mauermann, J.-P. Majschak, Fraunhofer Anwendungszentrum Verarbeitungsmaschinen und Verpackungstechnik Dresden,
T. Bley, Institut für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik, TU Dresden

- [1] R. J. Hunter: Foundations of Colloid Science, Clarendon Press, Oxford 1987
- [2] R. E. Baier, J Mater Sci: Mater Med 17 (2006), 1057-1062
- [3] Y. Uyama, Y. Ikada, E. Uchida: in surfactant series vol 87 (Eds: J-P. Hsu), 329, Marcel Dekker, Inc, New York 1999
- [4] St. C. Dexter, J. Colloid Interface Sci. 79 (1979), 346-354
- [5] W. Weigt, F. Auer-Kanellopoulos, Farbe & Lack 110 (2004), 20-25
- [6] S. Marx, B.Sc. Thesen, HTW Dresden 2011
- [7] C. Bellmann, A. Synytska, A. Caspari, A. Drechsler, K. Grundke, J. Colloid Interface Sci. 309 (2007), 225-230.
- [8] L. A. Girifalco, R.J. Good, J. Phys. Chem. 61 (1957), 904-909
- [9] C. Bellmann, A. Calvimontes, A. Caspari, S. Marx, M. Mauermann, Chem. Ing. Tech., eingereicht

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Adsorption umweltverträglicher Polyelektrolyte in der Schlammbehandlung

Simona Schwarz, Gudrun Petzold

Die Adsorption von synthetischen und natürlichen Polyelektrolyten an der Fest/Flüssig Grenzfläche wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht [1-2]. Bei der Flockung von dispergierten Partikeln stellt die Adsorption der Polymermoleküle einen entscheidenden Elementarvorgang innerhalb des Prozesses der Fest/Flüssig-Trennung dar. Die Flockung ist ein wichtiger Teilschritt der Wasseraufbereitung, bei der gelöstes, kolloidales und suspendiertes Material aus dem Wasser entfernt wird. Verschiedene Untersuchungen an Modelldispersionen aber auch an praxisrelevanten Systemen wie an Klärschlamm und Erdölschlamm wurden hinsichtlich des Flockungsverhaltens durchgeführt. Als Flockungsmittel (FM) wurden wasserlösliche geladene Polymere (Polyelektrolyte) eingesetzt [1-8]. Seit vielen Jahrzehnten werden Derivate des Polyacrylamides (PA) als Flockungsmittel bei Anwendungen in der Abwasserbehandlung und in der Trinkwasser- und Brauchwasseraufbereitung eingesetzt. Derivate des PA, die bei der Klärschlammkonditionierung hauptsächlich eingesetzt wurden, bewirken ein schnelles Wachstum von scherstabilen Flocken. Entsprechend der Düngemittelverordnung vom 16.12.2008 dürfen synthetische Polymere noch bis 31.12.2013 verwendet werden. Danach ist eine Anwendung nur zulässig, wenn alle Bestandteile und das Endprodukt vollständig abgebaut werden.

[<http://www.landwirtschaft.sachsen.de/landwirtschaft/1785.htm>]. Biologisch abbaubare FM auf Basis nachwachsender Rohstoffe wie Chitin und Stärke stellen eine Alternative zu synthetischen FM dar.

Die Flockungswirkung von zwei kommerziellen Chitosanen bei gleichem Deacetylierungsgrad von 85%, aber variabler Molmasse und einem kommerziellen PA wurde in Kaolinmodellsuspensionen und Klärschlamm bestimmt [3-4]. Die Effizienz der Trennprozesse mit kommerziellen Chitosanen konnte durch Erhöhung der Molmasse gesteigert werden. Chitosane sind sehr effektive FM und zeigen bei geringem Polymerverbrauch ein breites Flockungsfenster. Verglichen mit PA sind die Einsatzmengen aller Chitosane um ca. ein Drittel geringer. Der Erfolg wird letztlich durch die Leistungs-

fähigkeit der Produkte, die Ökonomie der Herstellungs- und Anwendungsverfahren und durch ökologische Parameter bestimmt. Auf letztere nimmt der Gesetzgeber zunehmend Einfluss.

Weiterhin wurde die Flockungswirkung von modifizierten Chitosanen an Modellen für Erdölschlamm untersucht. Als Modell wurde eine Pickering Emulsion verwendet, die aus 20 % Kerosin, 10 % Blauton, 1,4 % SDS, 68,6 % Wasser besteht und über mehrere Monate stabil ist [5-8]. Als Flockungsmittel wurden synthetische Polymere und verschiedene Chitosane eingesetzt. Idealerweise sollte die Emulsion in drei Phasen (Wasser, Öl und Feststoff) gespalten werden, was jedoch bisher nicht vollständig gelang. Sehr gute Ergebnisse hinsichtlich Flockengrößenverteilungen wurden mit einem hochmolekularen PD erhalten. Die notwendige Polymermenge ist mit größer 80 mg/g, verglichen mit wässrigen Dispersionen, sehr hoch. Hydrophob modifizierte Chitosane zeigten auch eine gute Öltrennung, siehe Abbildung.

Abb. 1:
Modellsystem für einen Erdölschlamm, der bis zu einigen Monaten stabil ist



Abb. 2:
Pickering Emulsion nach Zusatz verschiedener Mengen an hydrophob modifizierten Chitosan, gute Ölabtrennung



In der Gegenwart ist die Nachfrage nach Polymeren, die keine oder eine geringe Wassergefährdung aufweisen auch im Bereich der Erdölgewinnung gestiegen. Deswegen gibt es ein Interesse an natürlichen Polyelektrolyten wie Chitosan, welche die synthetischen Polyelektrolyte wie PA ersetzen können.

Förderer:

Bundesministerium für Wirtschaft über AiF-Förderprogramm

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Kooperation

T. Heinze, T. Liebert, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Kompetenzzentrum Polysaccharidforschung

A. Laschewsky, J. Bohrisch, Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung, Golm

S. Bratskaya, Far East Department of Russian Academy of Sciences, Institute of Chemistry, Vladivostok, Russia

Prof. Krebs, V. Kühn Technische Universität Dresden

S. Dragan, "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, IASI

K.-F. Arndt, Technische Universität Dresden

[1] S. Schwarz, G. Petzold: Encyclopedia of Surface and Colloid Science : Volume 6, P. Somasundaran, ed. [CRC Press 2006] , 4735-4754

[2] S. Schwarz, S. Bratskaya, W. Jaeger, B.-R. Paulke, : Journal of Applied Polymer Science 101 (2006) 3422-3429

[3] C. Hans, Diplomarbeit 2010

[4] Hans, C. ; Schwarz, S. ; Günther, N. ; Kühn, V.: Ersatz problembehafteter Chemikalien in der Schlammbehandlung. - Dresdner Berichte 33 (2010). - S. 245-258

[5] S. Schwarz, G. Petzold, R. Rojas, C. Goltzsche, A. Lieske, W. Jaeger: GWF : Wasser, Abwasser 150 (2009) 818-824

[6] R. Rojas, S. Schwarz, G. Petzold, G. Heinrich Chemie Ingenieur Technik 82 (2010). - S. 657-665

[7] S. Schwarz, R. Rojas, G. Petzold, J. Bohrisch, A. Heppe: Vom Wasser 107 (2009) 7-12

[8] R. Rojas, S. Schwarz, G. Heinrich, G. Petzold, S. Schütze, J. Bohrisch: Carbohydrate Polymers 81 (2010) 317-322

Electrokinetics of the Polyelectrolyte Multilayer - Aqueous Solution Interface: Point of Zero-Streaming Current

Ralf Zimmermann, Carsten Werner

Numerous strategies have been developed for the surface modification of bulk materials. A versatile and frequently used technique is the alternate physisorption of polycations and polyanions onto planar or colloidal supports [1-3]. If each deposition step leads to charge overcompensation at the surface, the process ultimately results in the generation of a polyelectrolyte multilayer (PEM) [2]. The optimization of PEM performance with respect to their versatile applications such as drug delivery [4], antimicrobial coatings [5], ion-selective membranes [6], and protein-selective surfaces [7] requires the analysis of the interfacial charge/electric double layer formation, the screening and interaction of the sub-layers in aqueous environments, the formation of salt bridges and the processes underlying the impact of charge on the PEM structure.

We developed a comprehensive theory for the electrokinetics (streaming current, I_{str}) at soft multi-layered polyelectrolyte films [8]. The theory is valid without any restriction in the number and thickness of layers, nor in the degree of dissociation and density of ionizable groups they carry. It further covers the limiting cases of hard and free draining films, and correctly compares to semi-analytical expressions derived for I_{str} under conditions where the Debye-Hückel approximation applies.

The flexibility of the theory was illustrated by simulations of I_{str} for a 2-layer assembly of cationic and anionic polymers over a large range of pH values and electrolyte concentrations. In these simulations it was shown that the point of zero streaming current (PZSC) of soft multilayered interphases, defined by the pH value where $I_{str} = 0$, generally depends on the concentration of the (indifferent) electrolyte. The magnitude and direction of the shift in PZSC with varying salinity are intrinsically governed by the dissymmetry in protolytic characteristics and density of dissociable groups within each layer constituting the film, together with the respective film thickness and hydrodynamic softness (an example is given in Fig. 1). The fundamental effects covered by the

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

theory were illustrated by streaming current measurements performed on two practically relevant systems, a polyelectrolyte bilayer prepared from poly(ethylene imine) and poly(acrylic acid) and a polymer-cushioned bilayer lipid membrane.

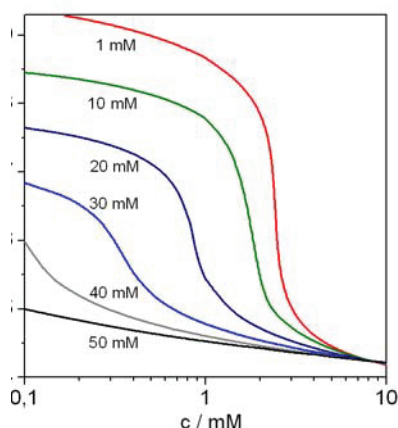


Fig. 1:
Point of zero streaming current versus electrolyte concentration of a polyelectrolyte bilayer (first layer cationic, second layer anionic) at fixed site concentration within the cationic layer (20 mM) and various values of site concentration within the anionic layer. For further details of the model parameters see reference [8].

The theoretical framework offers a solid basis for understanding electrokinetics of complex soft interphases beyond the conventional Smoluchowski equation that is inapplicable for soft monolayered and multilayered polymeric systems. In addition, the theory highlights that the PZSC for soft chemically stratified films is not the pH value where the overall film charge is zero. Instead, the PZSC reflects richer information on the respective hydrodynamic, electrostatic and structural properties of the various layers forming the PEM. Such information is required to understand, for example, the sorption properties of PEM and their propensity to act as reservoirs for charged (nano)colloids or biomacromolecules (proteins) within the framework of biomedical applications. Straightforward extension of the theory would include the account of dielectric permittivity variations across the multilayered film, which might be of practical interest for systems consisting of polyelectrolyte layers that largely differ in their hydrophilic/hydrophobic balance. In addition, account of chain elasticity of the various layers composing the

film could help in apprehending their potential overlap and thereby form inner film regions where layer charges are mutually screened.

Cooperation:

J. F. L. Duval, Nancy Université and CNRS UMR 7569 [supported by the French program ANR-07-JCJC-0024-01 PHYSCHEMBACT and the European Union's Seventh Framework Program FP7/2007-2013, grant agreement n° 244405, BIOMONAR project]

- [1] G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt: *Thin Solid films* 210/211 (1992) 831-835
- [2] M. Schönhoff *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) R1781-R1808
- [3] J. B. Schlenhoff: *Langmuir* 25 (2009) 14007-14010
- [4] F. Caruso, D. Trau, H. Möhwald, R. Renneberg: *Langmuir* 16 (2000) 1485-1488
- [5] J. A. Lichter, K. J. Van Vliet, M. F. Rubner: *Macromolecules* 42 (2009) 8573-8586
- [6] K. Hoffmann, A. El-Hashani, B. Tieke: *Macromol. Symp.* 287 (2010) 22-31
- [7] M. Müller, B. Kessler, N. Houbenov: *Biomacromolecules* 7 (2006), 1285-1294
- [8] J. F. L. Duval, D. Küttner, C. Werner, R. Zimmermann: *Langmuir* 27 (2011) 10739-10752

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Stabilization of polymer brushes under highly non-equilibrium conditions using embedded colloids

Torsten Kreer

When two surfaces are pressed against each other and brought into relative lateral motion, their corrugations provoke large friction forces. Currently, the most promising way to minimize frictional losses is to cover the surfaces with polymer brushes. The latter form when linear polymer chains are end-grafted densely onto a surface, such that the steric repulsion amongst the monomers forces the chains to stretch away perpendicular from the surface. A device of two polymer-brush bearing surfaces placed on top of each other (polymer-brush bilayer, see figure 1) thus can sustain relatively large normal loads. On the other hand, the brushes cover the surface corrugations and therefore reduce frictional losses drastically. Experiments [1] and simulations (see [2–5] and Refs. therein) have shown that the kinetic friction coefficient, given as the ratio between friction and normal forces, can be lowered by almost three orders of magnitude, from about $\mu = 0.1$ for dry, non-lubricated surfaces to approximately $\mu = 10^{-4}$ for polymer-brush lubricated surfaces. Therefore, it is not surprising that polymer brushes are used in interesting technical applications, e.g. for artificial hips [6], and also appear frequently in biological systems, for instance in mammalian synovial joints [7].

While a polymer-brush bilayer displays a linear dependence of the friction coefficient with the applied shear rate, $\dot{\gamma}$, at small shear rates, it exhibits a sublinear response at large values of $\dot{\gamma}$ (shear thinning). The origin for this non-Newtonian behavior is the capability of the grafted chains to stretch along the shear direction reducing in this way the width of the interpenetration zone between the opposing brushes, where the dissipation of kinetic energy occurs. Recently [2], we developed a scaling theory that reproduces quantitatively the response of a bilayer to stationary shear motion measured both by numerical calculations and in experiments. The main idea behind this theory is to relate the mean residence time of a chain segment in the interpenetration zone, τ_o , to the applied shear rate, such that the strength of shear is characterized by the (dimensionless) Weissenberg number $W = \dot{\gamma}\tau_o$.

For semi-dilute bilayers under strong compression, our approach predicts power-laws for conformational properties and macroscopic transport quantities. For instance, we find for the kinetic friction coefficient at large shear rates ($W \rightarrow \infty$) [2] $\mu \sim W^{0.57}$, (1) which compares well to both numerical data from molecular dynamics (MD) simulations and SFA experiments (see Fig. 1). So far, the response of a polymer brush bilayer to stationary shear appears to be well understood.

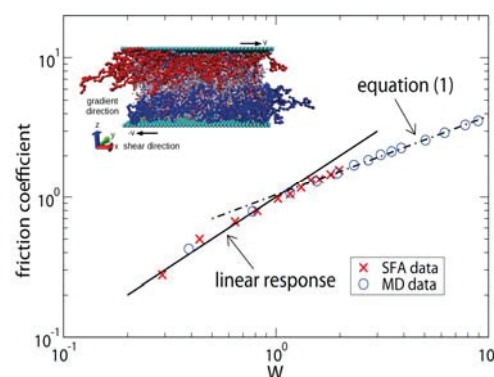


Fig. 1: Kinetic friction coefficient (in arbitrary units) as a function of Weissenberg number obtained from MD simulations and SFA experiments. Taken from Ref. [2].

The situation is less clear for non-stationary shear, which is much more relevant for both technical applications and biological systems. Moreover, the latter often contain macromolecular inclusions. For instance, several different macromolecular structures can be found in the synovial fluid of mammalian joints. To understand how such inclusions modify the lubrication properties, we performed extensive MD simulations of bilayers with embedded colloids, which we modeled as star polymers of various functionality and arm lengths and under variation of the density of the embedded material. When the arm lengths of the embedded colloids is sufficiently small, such that the inclusions relax on time scales smaller than τ_o , the response of the bilayer to stationary shear is dominated by the grafted layers and therefore still well described by the scaling law in equation (1) [3, 4]. However, the numerical data indicate that the colloidal inclusions increase the absolute value of the friction coefficient, which appears surprising. Why would nature, after a long evolutionary process, provide a solution to optimize the lubrication properties of joints that is not the most efficient one? The answer can be found when we focus on non-stationary shear.

A typical scenario for a highly non-stationary process is the (quasi-)instantaneous inversion

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

of the shear direction, as it occurs during large amplitude oscillatory shear (LAOS) experiments. While both experiments [8] and our numerical data [3–5] indicate an overshoot of the friction force shortly after the inversion for pure bilayers without inclusions, our simulations reveal that colloidal inclusions can reduce or even completely suppress this overshoot [4, 5]. This finding appears to be important, because it may explain the presence of macromolecular inclusions in synovial joints on the one hand and, on the other hand, it may offer a way to control frictional losses in mechanical devices at highly non-stationary motion. The explanation for the overshoot and the influence of macromolecular inclusions we suggest is the following: Inversion of the shear direction forces the grafted chains, which are elongated along the shear direction, to change the direction, in which they are stretched. During this process, the width of the interpenetration zone increases (towards or even beyond the equilibrium value) and this leads to an overshoot in the shear force. The inclusion of macromolecules, which accumulate in the interface between the two brushes, reduces the interpenetration zone and stabilizes its width during shear inversion. Thus, the material accumulated in the interpenetration zone increases the friction coefficient at constant shear, but bears the distinct advantage of stabilizing the bilayer under highly non-stationary processes.

In addition to this empirical finding we managed to come up with an extension of our theoretical approach to non-stationary shear motion. We could demonstrate that the response of the bilayer shortly after the inversion is determined by the lateral extension of a grafted chain. The latter provides a characteristic time scale, τ , which can be related to τ_0 and the applied shear rate. Consequently, it is possible to describe the response of the bilayer to non-stationary shear in terms of the bilayer's properties in equilibrium (zero shear). Since these properties are known as a function of the chain length, N , and the density of grafted chains, σ , we can relate τ to the given shear rate, the separation between the surfaces, D , and the molecular parameters of the bilayer. Such an approach yields [4,5]

$$\tau = N / \gamma^{0.74} \sigma^{0.04} D^{0.96} \approx N / \gamma^{0.74} D. \quad (2)$$

Note that our theory predicts virtually no dependence on the grafting density (though the latter has to be well within the regime, in which brushes form). We find an excellent agreement of equation (2) with our data from MD simulations [4, 5].

Future work shall clarify the influence of alternative structures of embedded material (e.g. bottle brushes or polymer rings), polydispersity, and electric charge. Such investigations represent further steps towards the more realistic description of bio-physical transport processes.

Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft
Project KR 2854/3-1

Cooperation:
A. Galuschko, Institut für theoretische Physik,
Georg-August Universität Göttingen, 37077
Göttingen
Institute Charles Sadron (Strasbourg)
Institute of Physics at the Johannes-Gutenberg
University Mainz

- [1] J. Klein, D. Perahia, S. Warburg, Nature 352, 143 (1991)
- [2] A. Galuschko, L. Spirin, T. Kreer, A. Johnner, C. Pastorino, J. Wittmer, J. Baschnagel, Langmuir 26, 6418 (2010)
- [3] L. Spirin, A. Galuschko, T. Kreer, A. Johnner, J. Baschnagel, K. Binder, Eur. Phys. J. E 33, 307 (2010)
- [4] L. Spirin, A. Galuschko, T. Kreer, K. Binder, J. Baschnagel, Phys. Rev. Lett. 106, 168301 (2011)
- [5] L. Spirin, A. Galuschko, T. Kreer, Macromolecules (in press)
- [6] T. Moro, Y. Takatori, K. Ishihara, T. Konno, Y. Takigawa, T. Matsushita, U. Chung, K. Nakamura, H. Kawaguchi, Nat. Mater. 3, 829 (2004)
- [7] J. Klein, Proc. IMechE J 220, 691 (2006); Science 323, 47 (2009)
- [8] E. Eiser, J. Klein, Macromolecules 40, 8455 (2007)

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

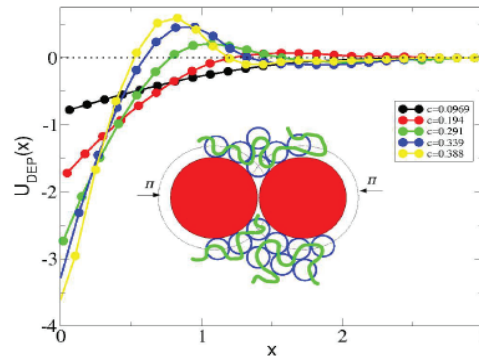
Polymer induced interactions between nanoparticles in athermal polymer solutions

Xue-Zheng Cao, Holger Merlitz, Jens-Uwe Sommer

The complex behavior of nanoparticle-polymer composites is of general interest, extending far beyond the communities of polymer- and colloid science, including nanotechnology and biophysics. We have studied the effective interactions between nanoparticles (Nps) immersed in an athermal polymer solution using molecular dynamics simulations [1]. In analogy to the oscillatory entropic depletion potential between NPs, induced by a liquid of smaller hard spheres, we have analyzed the entropic depletion induced by athermal polymers, regarding the polymer matrix above overlap concentration as a melt of concentration blobs. Convincing numerical evidence for the universal validity of scaling theory to describe the depletion potentials over a very broad concentration range was found, the directly measured depletion forces were well described with a scaling model in which the attraction between particles is caused by the depletion of concentration blobs. Therefore, above overlap concentration, these forces do not depend on polymer length, radius of gyration or polydispersity of the solution, which has consequences for technical applications.

We have derived a universal relation between the attraction force at the surface contact of nanoparticles, f_o , and the osmotic pressure P as $f_o \sim P^{2/3}$, based on Des Cloizeaux law, demonstrating its validity over a wide range of concentrations of the polymer solution. Since the generic widening of the fluid-solid transition is primarily driven by the value of the depletion force at contact, the scaling relation between the osmotic pressure and the force at contact which appears fairly robust within our simulations, would be a valuable intermediate step for the development and understanding of polymer-NP composites.

Moreover, we have observed a repulsive barrier of the depletion potential at high polymer concentration which may be attributed to many-body effects because of the high polymer segment density at the NP surface. This unexpected complexity of the depletion potential, even in athermal conditions, is expected to



lead to a rich phase behaviour of the NPs and the corresponding polymer NP composites, like the formation of attractive and repulsive glasses.

Cooperation:

Chen-Xu Wu Department of Physics and ITPA, Xiamen University, Xiamen 361005, P.R.China

[1] X.-Z. Cao et al., Physical Review E 84, 041802 (2011)

Fig. 1: Entropic depletion potentials between NPs induced by a polymer matrix at different polymer concentrations. The insert shows the sketch of the scaling model to explain the depletion attraction of NPs embedded in a semidilute polymer solution. Concentration blobs are expelled