

# 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

Im Rahmen dieses strategischen Themas werden entscheidende Beiträge zur Entwicklung von Funktionspolymeren und nanostrukturierten (Hybrid-)Materialien für Zukunftstechnologien geleistet. Fokussiert wird auf die Steuerung der Nanostruktur und deren Funktion in dünnen Polymerfilmen sowie auf die notwendige Systemintegration und technische Umsetzung.

Im Bereich technischer Beschichtungen gelang es, mittels geeigneter statistischer Copolymere eine Antihaf-Funktion mit aktiven antibakteriellen Eigenschaften zu verbinden und auf Glas hochtransparente, stabile Schichten zu erhalten. Adhäsion kann mittels Polymerbürsten an Partikeln durch Temperatur, pH oder Lösungsmittel eingestellt werden. Hierbei können sich Einflüsse von chemischer Funktionalität und Topographie ergänzen (J. Mater. Chem. 2012, 22, 19390). Strukturierte Nanopartikelfilme mit geordneten Strukturen der Nanopartikel Ag und Pt konnten aufbauend auf früheren Untersuchungen zu Copolymer-Nano-Templaten erzeugt werden (Adv. Funct. Mater. 2012, online).

Weitere Arbeiten beschäftigten sich mit Palladium-Aerogelen (Zusammenarbeit mit TU Dresden, Angew. Chem. 2012, 124, 5743 und 5841), und der Gegenionen-Kondensation bei Polyelektrolyten (Curr. Opin. Coll. Interf. Sci. 2012, 17, 64). Das selbstständige Rollen von Polymerfilmen zur Herstellung von Mikroröhren und gefalteten Polymerstrukturen (Polymer-Mikro-Origami) wurde mit temperatur-sensitiven Doppelfilmen durchgeführt, sodass ein reversibles und mit der Temperatur steuerbares Falten sogar in dreidimensionale Strukturen möglich wurde (ACS Nano 2012, 6, 3925). Die Bioverträglichkeit der Polymere erlaubt auch Zellen „einzupacken“ (J. Mater. Chem. 2012, 22, 19366). Für diese und frühere Arbeiten erhielt Dr. Leonid Ionov den Georg-Manecke-Preis der GDCh, der an junge Wissenschaftler für herausragende Leistungen in den Polymerwissenschaften verliehen wird. Die Aktivitäten zu Funktionsmaterialien für die organische Elektronik und Sensorik wurden erfolgreich ausgebaut. So konnten interessante Donor-Akzeptor-Blockcopolymere über Kombination von Kumada-Kopplung, NMRP und effizienter polymeranaloger Umsetzung synthetisiert werden (Macromolecules, 2012, 45, 4101). Zusammen mit der TU Dresden wurden zudem neue, vernetzbare Gate-Dielektrika-Schichten auf Basis von hoch-

verzweigten Polyphenylenen (Macromol. Rapid Commun., 2012, 33, 635) erfolgreich für hocheffiziente OFETs getestet. Diese Arbeiten sowie weitere am IPF zu abgestimmten, genau definierten konjugierten Bipolar-Polymeren (ACS Macro Lett. 2012, 1, 494) sind wichtiger Teil im Organik-Pfad des 2012 an der TU Dresden bewilligten Exzellenzclusters Center for Advancing Electronics Dresden - cfaed. Durch Aufbau von Core-Shell-Strukturen mittels Elektronenbestrahlung wurden bisensitive Nanoelektroden hergestellt, die sowohl Aktuator- als auch Sensoreigenschaften besitzen und deren aktive Komponenten in Kern und Schale selektiv angesteuert werden können (Macromol. Chem. Phys., 2012, 213, 215). Aktorische Gele bilden die Basis von chemischen Transistoren, die im Chemical Information Processing-Pfad des cfaed, aber auch im neuen Graduiertenkolleg Hydrogelbasierte Mikrosysteme gemeinsam mit der TU Dresden bearbeitet werden sollen.

In einem vom SMWK finanzierten Projekt mit dem Kurt-Schwabe-Institut in Meinsberg geht es um funktionelle Polymerschichten mit Sensoreigenschaften, u.a. um einfach auf Oberflächen fixierbare responsive Hydrogelschichten auf Basis Oligosaccharid-modifizierter dendritischer Polymere (Macromol. Rapid Commun. 2012, 33, 1466) und um schaltbare Polymerbürstenschichten (Soft Matter 2012, 8, online; Langmuir 2012, 28, 3439). Auf dem 10. IPF-Kolloquium wurden die Aktivitäten des IPF im Bereich organische Elektronik und Sensorik mit führenden Experten aus Deutschland und Europa intensiv diskutiert.

Interessante Ergebnisse gab es auch im noch jungen Gebiet der polymeren Nanokapseln auf Basis von responsiven (Block)Copolymeren (Macromolecules, 2011, 44, 8351; Small, DOI:10.1002/sml.201201397; ACS Nano 2012, 6, 9718 ). Photovernetzbare und pH-sensitive Polymersome, die den Einschluss von Enzymen erlauben, besitzen hohes Potential in der Biotechnologie (Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 4448.).

# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

## Thiol-Yne chemistry enabling the preparation of structurally perfect linear and hyperbranched polyvinylsulfides

Robert Pötzsch, Hartmut Komber, Brigitte Voit

Thiol-Yne chemistry (TYC), the radical reaction between a thiol and an alkyne, has been the subject of intensive research for the last three years. Thereby, among others, it has been successfully applied to the modification of polymers and surfaces but also as a synthetic method to prepare new polymers and materials [1]. The reaction usually proceeds via a two-step addition reaction yielding a vinyl sulfide after the first addition of a thiol to an alkyne and a dithioether after the second addition step, respectively. Typically, the kinetic constants of these two addition steps are in the same range and therefore mixtures of vinyl sulfide and dithioether products are obtained. In the particular case of an aromatic alkyne, however, the first addition step is kinetically favored and the vinyl sulfide is selectively formed if a 1:1 thiol-to-alkyne ratio is ensured (Fig. 1) [2].

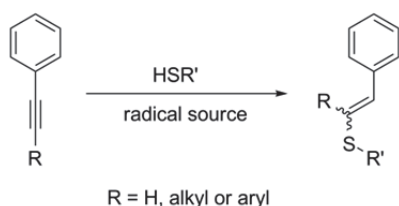
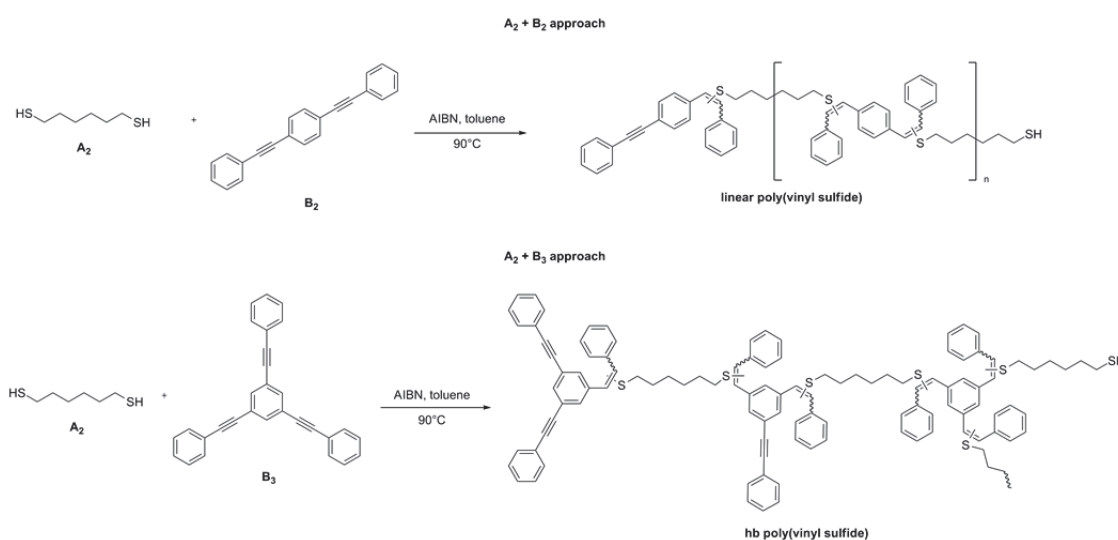


Fig. 1: Selective monoaddition Thiol-Yne Chemistry (TYC) on diphenylacetylene (DPA)



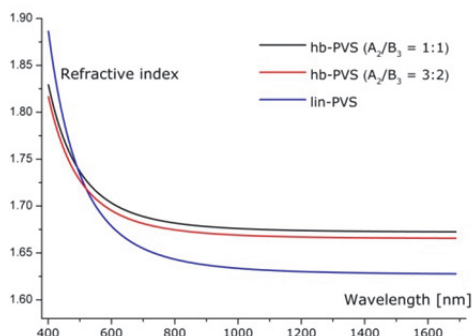
**Keywords**  
click chemistry  
hyperbranched  
high refractive index  
polyvinylsulfide  
thiol-yne

In cooperation with the group of Prof. Craig J. Hawker we have recently reinvestigated this special case of TYC with a focus on proper materials design. In particular, linear and hyperbranched (hb) polyvinylsulfides (PVS) have been prepared via A<sub>2</sub>+B<sub>2</sub> and A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub> approaches starting from dithiol (A<sub>2</sub>) and di- or trialkyne (B<sub>2</sub> and B<sub>3</sub>) monomers, respectively (Fig. 2). The polymers could be obtained within two hours in good yields, possess relatively high thermal stability (T<sub>5%</sub> above 300°C), are easily soluble in common organic solvents such as chloroform and toluene and exhibit excellent film-forming properties. In the case of hb PVS, the molecular weight and functional group composition could be adjusted based on the feed ratio of the two monomers (A<sub>2</sub> and B<sub>3</sub>) employed. All polymers synthesized exhibit comparatively high refractive indices (e.g. around 1.70 at 589 nm) while being transparent in the visible range (Fig. 3). The obtained polymers are highly interesting for applications in electronics as high refractive index layers. The method presented herein constitutes a cost-effective way for the preparation of polyvinylsulfides of different structure without the need of expensive catalysts or additives.

Fig. 2: Synthesis of linear and hyperbranched (hb) polyvinylsulfides by selective monoaddition TYC

# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

**Keywords**  
heterocycles  
foldamers  
polyureas



**Fig. 3:**  
Refractive index versus wavelength of PVS polymers

Sponsors:  
Studienstiftung des deutschen Volkes,  
Förderverein des IPF

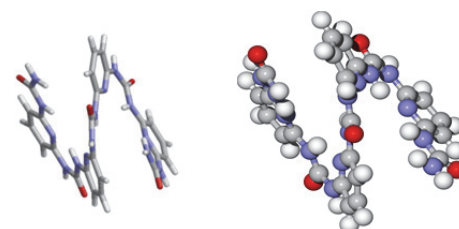
Cooperation:  
Craig J. Hawker, University of California Santa  
Barbara, Materials Research Laboratory, USA

- [1] A. Massi, D. Nanni, *Org. Biomol. Chem.* 2012, 10, 3791  
[2] A. A. Oswald, Griesbau.K, J. M. Bregman, B. E. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 2877

## Bildung oligomerer und makrozyklischer Harnstoffderivate basierend auf 2,6-Diaminopyridin

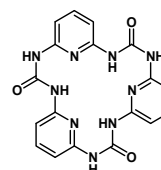
Andrea Gube, Hartmut Komber, Karin Sahre, Peter Friedel, Brigitte Voit, Frank Böhme

Foldamere sind Polymeren bzw. Oligomere mit besonderen Kettenabschnitten welche aufgrund nichtkovalenter Wechselwirkungen eine bevorzugte Konformation annehmen können. Unter günstigen Bedingungen sind diese in der Lage helikale Strukturen auszubilden. Derartige Verbindungen sind insofern interessant, da diese als Modelle für Strukturbildungsphänomene in der Natur dienen können. Gegenstand unserer Arbeiten waren Harnstoffoligomere, welche durch Umsetzung von 2,6-Diaminopyridin mit Carbonyldiaminopyridin darstellbar sind. Aufgrund der bevorzugten Faltung der Harnstoffgruppierung zwischen den Pyridinringen schienen diese für die Ausbildung helikaler Strukturen besonders prädestiniert (Abb. 1).



**Abb. 1:**  
Helikale Struktur eines offenen Pyridinharnstofftetramers, berechnet über Ab-initio-Energieoptimierung

Die Darstellung derartiger Oligomere erwies sich jedoch als äußerst kompliziert. Die direkte Umsetzung des 2,6-Diaminopyridins bei Temperaturen von 80 bis 180 °C in Dimethylsulfoxid ergab ausschließlich zyklische Verbindungen, von denen das in Abb. 2 dargestellte zyklische Trimer das Hauptreaktionsprodukt war.



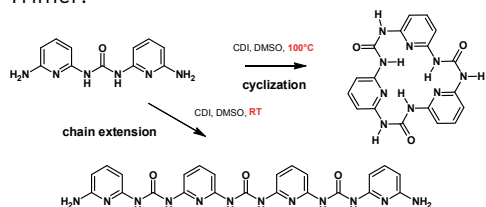
**Abb. 2:**  
Zyklisches Trimer

Bei Umsetzungen ab 170 °C entstand letzteres quantitativ. Offenbar ist die Faltung der ent-

# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

stehenden Harnstoffgruppierung so stark ausgeprägt, dass nachfolgende Reaktionen immer zur Bildung des strukturell begünstigten Trimers führen.

Eine mögliche Alternative die Zyklisierung zu umgehen, wurde darin gesehen, statt 2,6-Diaminopyridin das entsprechende Dimer einzusetzen. Stufenwachstum vorausgesetzt, sollte diese Reaktion die Bildung gradzahliger Oligomere begünstigen (Abb. 3). Überraschender Weise entstand auch bei dieser Reaktion bevorzugt das bereits genannt zyklische Trimer.



**Abb. 3:**  
Umsetzung des Dimers mit Carbodiimidazol

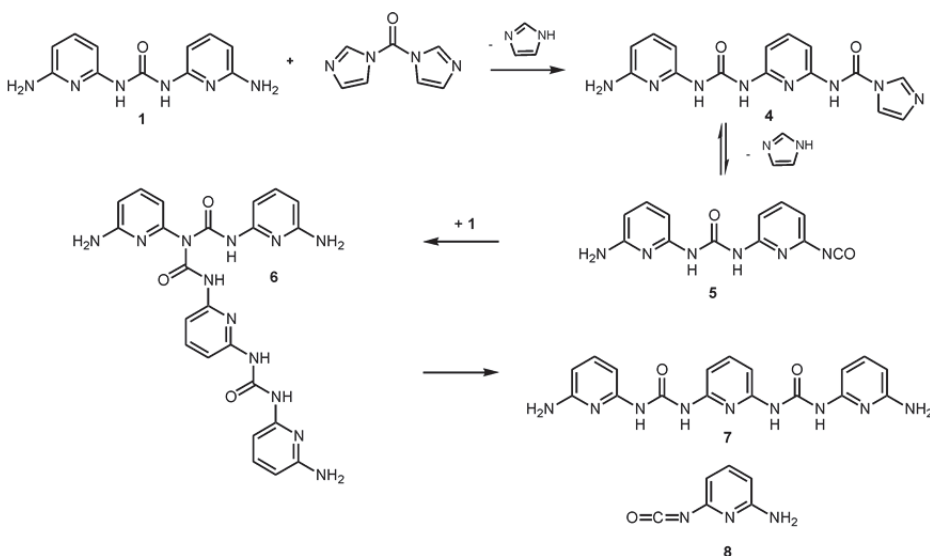
Anhand von Modellreaktionen konnte nachgewiesen werden, dass diverse Austauschreaktionen stattfinden, welche als Ursache für die unerwartete Bildung zyklischer Trimere angesehen werden [1]. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass über intermediär gebildete Isocyanat- und Biuretstrukturen die ursprüngliche Zweiersequenz zerstört wird (Abb. 4). Die dabei potentiell entstehenden offenen Trimere sind die unmittelbaren Vorläufer der gefundenen zyklischen Verbindungen. Als weitere, jedoch untergeordnete Reaktion konnte eine Aminolyse der Harnstoffgruppierung durch

entsteht. Die einzige Möglichkeit derartige sequenzverändernde Reaktionen zu unterbinden, wurde in der Herabsetzung der Reaktionstemperatur gesehen. In der Tat gelang es bei deutlich niedrigeren Reaktionstemperaturen (20-50 °C) gradzahlige offenkettige Oligomere zu erhalten, wobei die erzielten Umsätze trotz langer Reaktionszeiten nicht sehr hoch waren.

Im Verlauf der Arbeiten konnten aus den verschiedenen Reaktionsgemischen definierte zyklische und lineare Tetramere sowie substituierte Trimere isoliert werden, welche bisher in der Fachliteratur noch nicht beschrieben wurden. Derartige Verbindungen könnten als Komplexbildner oder als Building-Blocks für neue Polymere in Frage kommen. Insbesondere das lineare Tetramer scheint als Monomer für Polymere mit steuerbarer Kettenkonformation für weitere Arbeiten von Interesse zu sein.

Förderer:  
Deutsche Forschungsgemeinschaft  
(BO 1121/5-1)

[1] A. Gube, H. Komber, K. Sahre, P. Friedel, B. Voit, F. Böhme: J. Org. Chem., 77 (2012), 9620-9627



**Abb. 4:**  
Austauschreaktionen bei höheren Temperaturen

# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

**Keywords**  
 polymeric capsules  
 membrane permeability  
 surface-initiated  
 polymerisation  
 controlled radical  
 polymerisation  
 pH-responsive swelling  
 SiO<sub>2</sub>-template approach

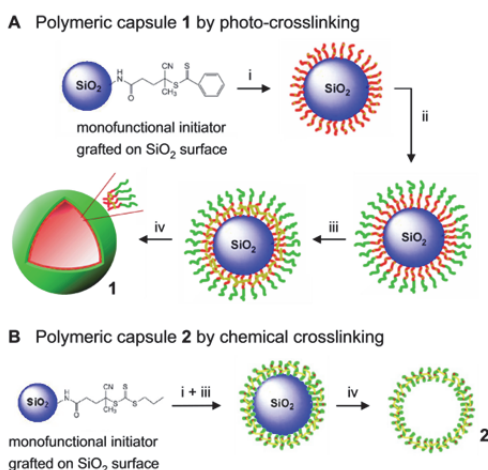
## Mono- and bifunctional initiators for surface-initiated RAFT and ATRP polymerization for the preparation of nanocarriers

Dietmar Appelhans, Xin Huang,  
 Petr Formanek, Frank Simon, Brigitte Voit

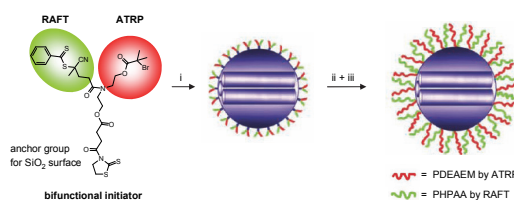
The design and fabrication of nano- and micrometer of (multi-compartment) polymeric capsules [1] are of great interest due to their promising applications in different fields including materials science, biomedicine, and catalysis. For that purpose polymer chemistry, frequently supported by other material scientific approaches, offers the largest possibilities to fabricate complex and higher hierarchically organized supramolecular entities, but also defined and responsive hollow vesicles. In this context we are interested in the establishment of polymeric capsules and organic-inorganic hybrid materials as versatile nanocarrier systems. Those nanocarrier systems need to be biocompatible and responsive against their biological environment for tailored release. Moreover, it is desirable to fabricate polymeric capsules with post-loaded cargo after their fabrication. Thus, pH-dependent permeable membrane structures are needed, for example, to take up enzymes inside of polymeric capsules. With this in mind we prepared different polymeric capsules with different membrane compositions [2, 3].

of cross-linkable block copolymers [2] and copolymers [3] on SiO<sub>2</sub> particle surfaces. Finally, after photo [2] and chemical [3] cross-linking and etching the silica core, stable and pH-responsive polymeric capsules consisting of different membrane structure and thickness and size dimensions were available (Fig. 1: polymeric capsules 1 + 2). Analysis of synthesized linear and block copolymers, separated from SiO<sub>2</sub> particles, showed us that RAFT polymerization, carried out on SiO<sub>2</sub> particles, works well outlined by the desired low dispersity of the grafted polymers. The uniform length of grafted (block) copolymer structures is one of the determining factors for achieving pH-responsive and swellable polymeric capsules [2, 3] which work well in their later application fields. Especially, the chemically cross-linked polymeric capsules [3] with the thinnest membrane of only a few nanometers but a rather long and flexible crosslinking moiety showed a very surprising feature: post-loading with an enzymatic cargo was possible if done at pH 4 when the membrane is highly swollen (Fig. 1: polymeric capsule 2). It was demonstrated that enzyme activity of such an enzyme loaded polymer capsule could be fully controlled by pH: only in the swollen membrane state, the product of the enzymatic reaction of myoglobin was obtained. Under conditions of a collapsed membrane (pH 8), the enzymatic reaction stopped since the necessary small molecule reactant, guaiacol, could not penetrate the membrane to reach the enzyme [3]. In our last example, organic-inorganic hybrid materials composed of mesoporous SiO<sub>2</sub> nanoparticles were realized by grafting a bifunctional initiator on the SiO<sub>2</sub> nanoparticle surface to carry out sequentially RAFT and atom transfer radical polymerization (ATRP), both as grafting from approaches (Fig. 2) [4].

**Fig. 1:**  
 Monofunctional initiators to carry out RAFT polymerisation for fabricating different pH-sensitive polymeric capsules [2, 3]. i = first RAFT polymerisation; ii = second RAFT polymerisation; iii = photo- or chemical crosslinking; iv = etching of SiO<sub>2</sub> core.



The common starting point for the fabrication of polymeric capsules is the use of sacrificial SiO<sub>2</sub> particles. They were modified with an initiator for starting surface-initiated “reversible addition-fragmentation chain transfer” (RAFT) polymerization to realize a dense shell



# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Thus a binary polymer shell on SiO<sub>2</sub> nanoparticle surfaces was realized. The polymer chains of poly-2-hydroxypropylacrylamide, prepared by RAFT polymerization, represent the biocompatible component of the polymer shell, while the polymer chains of poly-2-diethylaminoethylmethacrylate (PDEAEM) are responsible for the future controlled release of drugs from the mesoporous hybrid materials when using the pH-dependent switching of PDEAEM chains for closing and opening the pores of the mesoporous SiO<sub>2</sub> nanoparticles of our organic-inorganic hybrid material [4]. Summarizing these results, mono- and bifunctional initiators are suited synthetic tools on SiO<sub>2</sub> nanoparticle surfaces to fabricate through a template approach pH-sensitive and swellable polymeric capsules in different sizes and with varying membrane composition and permeability [2, 3]. Furthermore, binary polymer shells offer new applications when using organic-inorganic hybrid materials [4].

Sponsor:

Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Postdoc grant Xin Huang)

Cooperation:

A. Temme, Universitätsklinikum Carl Gustav Carus, Dresden

S. Kaskel, Technische Universität Dresden

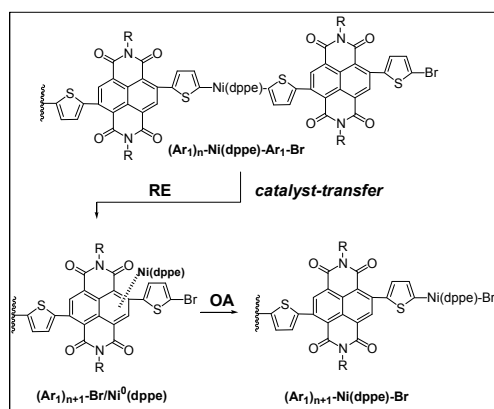
- [1] X. Huang, B. Voit, B. Polym. Chem. 4 (2013), 435-443  
 [2] X. Huang, D. Appelhans, P. Formanek, F. Simon, B. Voit, Macromolecules 44 (2011), 8351-8360  
 [3] X. Huang, D. Appelhans, P. Formanek, F. Simon, B. Voit, B. ACS Nano 6 (2012), 9718-9726  
 [4] X. Huang, N. Hauptmann, D. Appelhans, P. Formanek, S. Frank, S. Kaskel, B. Voit, B. Small 8 (2012), 3579-3583

## Controlled preparation of n-type conjugated polymers: Mechanistic insight

Volodymyr Senkovskyy, Roman Tkachov, Hartmut Komber, Andreas John, Jens-Uwe Sommer, Anton Kiriy

Conjugated polymers are an important class of materials for organic electronics. They are typically prepared via step-growth condensation polymerizations (mostly Stille and Suzuki couplings), which give little control over molecular weight (MW), polydispersity (PDI), or end-groups. This often results in batch-to-batch differences and altered material properties, which is undesirable for reproducibility.

Recently, a number of electron-rich polymers such as polythiophenes and polyfluorenes, have been synthesized in a controlled manner using nickel-catalyzed Kumada chain-growth catalyst-transfer polymerizations (1). At the same time, alternate donor-acceptor polymers are strongly needed for various optoelectronic applications. In 2011, we reported the first controlled synthesis of one of such polymer (2). Particularly, we reported a nickel-catalyzed chain-growth polymerization of a highly unusual anion-radical monomer, Br-Ar<sub>1</sub>-Br/Zn, prepared from naphthalenediimide (NDI)-based dibromide, Br-Ar<sub>1</sub>-Br, and activated Zn (2). The polymerization led to the corresponding conjugated polymer P(TNDIT) with controlled molecular weight (MW) and relatively low polydispersity index, PDI, (Fig. 1a).



Keywords

semiconducting polymer  
 controlled  
 polymerization  
 catalyst-transfer  
 polycondensation  
 density functional theory

Fig. 1:  
 Mechanism of the catalyst-transfer process

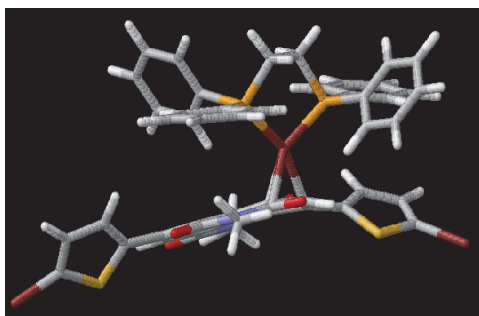
Preliminary studies suggested that the polymerization follows a chain-growth mechanism and allows a satisfactory control over MW in a broad range of monomer-to-catalyst ratio



# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

(feed ratio) (i.e. from 1/10 to 1/70) although the polymerization behaviour is still far from being perfectly living. The catalyst-transfer mechanism (2) was postulated for polycondensation of Br-Ar<sub>1</sub>-Br/Zn (2). Although mechanistic details remained unclear. As detailed knowledge about the mechanism is needed for further optimization of the polymerization performance and extension of its scope onto other monomers, detailed experimental and theoretical studies of this process were performed (3). Particularly, we prove that the polymerization of Br-Ar<sub>1</sub>-Br/Zn involves the intramolecular catalyst-transfer process, similar to one observed previously in the chain-growth polycondensations of electron-rich monomers (3).

**Fig. 2:**  
DFT-established structure of one of the intermediate Ni(0) complex



Furthermore, Ni(0) complexes (Fig. 2), which were previously proposed to be key intermediates in many catalyst-transfer polycondensations, were detected by NMR spectroscopy, for the first time (3). A plausible polymerization mechanism involving reductive coupling and intramolecular catalyst-transfer steps is proposed as depicted in Fig. 1. The one remarkable feature of this mechanism is the intramolecular catalyst-transfer process during which, within each catalytic turnover, the Ni(0) catalyst transfers over the whole length of the monomer that is about 1.5 nm without being escaping from the chain. Intuitively, one could expect that the high length of the monomer and its highly polarized structure would hamper the catalyst transfer which is obviously not the case here. As demonstrated our DFT calculations, this is due to a remarkable stability of the intermediate NDI-based Ni(0) complexes which contribute to efficient catalyst ring-walking process. The structure of the NDI-based anion-radical monomer formed upon mixing Br-TNDIT-Br and active Zn is equally intriguing, as it

involves Zn in the highly unusual +1 oxidation state, and since any unreacted complex monomer can be recovered as the starting precursor Br-TNDIT-Br. Further efforts will be directed toward conversion of the knowledge obtained into improved polymerization performance.

Sponsor:  
Deutsche Forschungsgemeinschaft, SPP 1355 "Elementary Processes of Organic Photo-voltaics", Grant KI-1094/4

- [1] A. Kiriy, V. Senkovskyy, M. Sommer, *Macromol. Rapid Commun.* 32 (2011), 1503-1517
- [2] V. Senkovskyy, R. Tkachov, H. Komber, M. Sommer, M. Heuken, B. Voit, W. T. S. Huck, V. Kataev, A. Petr, A. Kiriy, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2011), 19966-19970
- [3] V. Senkovskyy, R. Tkachov, H. Komber, John, J.-U. Sommer, A. Kiriy, *Macromolecules* 45, (2012), 7770-7777

# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

## Formation and stability of polyelectrolyte multilayers: An electron paramagnetic resonance (EPR) study of spin-labeled polymers

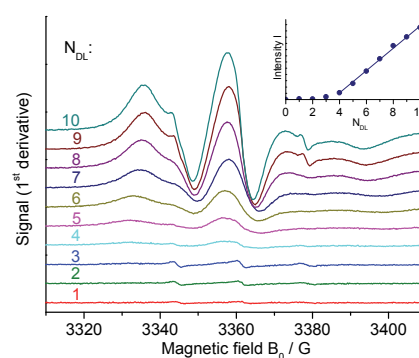
Uwe Lappan, Brigitte Wiesner, Stefan Zschoche, Ulrich Scheler

Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy is a powerful technique for the study of structure and dynamics of paramagnetic species. Diamagnetic materials can be investigated using spin probes and labels, which are stable paramagnetic species. The so-called spin label technique employs stable radicals which are covalently attached to macromolecules. The "working window" in which the EPR line shapes are sensitive to rotational reorientation depends on the anisotropy of the A- and g-tensors of the stable radical. For nitroxide radicals, the range for rotational correlation time is  $10^{-12}$ - $10^{-5}$  s, which means that polymer solutions, polymer gels, and solid polymers at temperatures close to or above  $T_g$  may be investigated by this EPR method [1].

A polyanion poly(ethylene-alt-maleic acid) (P(E-alt-MA)) with spin-labeled units distributed randomly along the polymer chain has been synthesized. EPR spectroscopy has been used to study the interaction between this weak polyanion, the oppositely charged strong polycation poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) and water in swollen polyelectrolyte multilayers (PEM) [2]. If the spin-labeled polyanion has been used for the preparation of every double layer (DL), the growth of the PEM film can be monitored by the signal increase in quantitative EPR. The integral signal intensity calculated by double integration of the spectra plotted in Fig. 1 increases with increasing number of double layers  $N_{DL}$ . For multilayers with  $N_{DL} > 4$  it linearly increases with  $N_{DL}$ .

If the spin-labeled polyanion has been selectively placed in different layers in the PEM the influence of the environment such as pH of the swelling medium on the mobility of segments in the polyelectrolyte positioned in the specific layer can be investigated selectively. Fig. 2 shows PEM films in contact with buffer solution of pH 4 and 5, respectively. For all films the spectrum of a predominant slow-motion component is superimposed by the spectrum of a small fraction of a fast-motion

component. The low fraction of fast-motion components detected is assumed to arise from loops and tails protruding in the buffer solution. The fraction of the fast-motion component strongly rises, when the pH is changed from 4 to 5. It is the highest when the spin-labeled polymer was positioned in the top layer, and the lowest when it was deposited in the 7<sup>th</sup> and 6<sup>th</sup> double layer, respectively. An increase of the pH of the buffer solution by three units results in complete dissolution of the film indicated by a fast-motion spectrum.



**Keywords**  
 polyelectrolyte multilayer  
 EPR spectroscopy  
 spin-labeling  
 mobility

Fig. 1: EPR spectra of PDADMAC/spin-labeled P(E-alt-MA) multilayers composed of different number of double layers  $N_{DL}$  in contact with buffer solution of pH 4 (insert: integral signal intensity  $I$  in dependence on number of double layers  $N_{DL}$ )

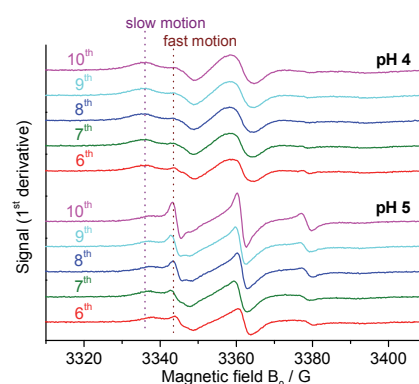


Fig. 2: EPR spectra of 10 DL PDADMAC/P(E-alt-MA) with spin-labeled P(E-alt-MA) positioned in different double layers in buffer solution of pH 4 and 5, respectively. The numbers indicate the position of the spin-labeled polyanion.

- [1] S. Schlick (Ed), Advanced ESR Methods in Polymer Research, John Wiley & Sons, New York, 2006
- [2] U. Lappan, B. Wiesner, St. Zschoche, U. Scheler, App. Magn. Reson. 44 (2013) 181-188



# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

**Keywords**  
sheet moulding  
compound  
adhesive  
atmospheric pressure  
plasma  
bonding  
HMDSO

## Oberflächenmodifizierung zur effizienten Verklebung von Sheet Moulding Compounds (SMC)

Anett Müller, Tino Riske

Aufgrund der in den letzten Jahren verstärkten Bestrebungen zur Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emission und der damit verbundenen notwendigen Gewichtsreduktion setzen die Automobil- wie auch die Nutzfahrzeugbranche immer mehr auf Anbauteile aus faserverstärkten Kunststoffen, insbesondere auf SMC.

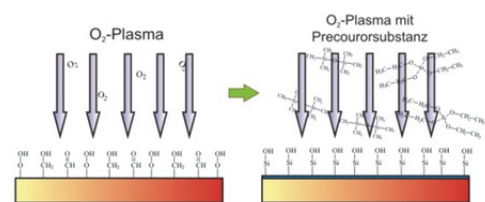
Allerdings lassen sich SMC - wie die meisten anderen faserverstärkten Kunststoffe - aufgrund der Materialbeschaffenheit nicht mit konventionellen in der Automobilindustrie üblichen Fügeverfahren verbinden. So kommen durch ungünstige Kräfteverteilungen und der Verletzung der Matrix fügende Fertigungsverfahren wie Schrauben oder Nieten nicht in Frage. Eine Möglichkeit, SMC-Verbundmaterialien ohne die Veränderung der eigentlichen Eigenschaften zu verbinden, ist die Klebtechnik. Sie ermöglicht ein flächiges Fügen der Bauteile, bei welchem ein punktueller Kräfteintrag vermieden wird.

Durch die herstellungsbedingt hohe Trennmittelkontamination und die Migration niedermolekularer Bestandteile werden jedoch hohe Anforderungen an den Klebstoff und insbesondere an die Oberflächenvorbehandlung des komplexen Mehrkomponentensystems SMC gestellt.

Die industrielle Vorbehandlung der SMC sieht in der Regel Power-Wash oder ein Abwischen mit organischen Lösungsmitteln und ein zusätzliches manuelles Schleifen der Oberfläche vor. Neben dem zeitlichen und personellen Aufwand ist die geringe Reproduzierbarkeit der so entstehenden Oberflächen ein Nachteil. Die durch das manuelle Schleifen hervorgerufene Beschädigung der Presshaut begünstigt Ausgasungen und die Migration niedermolekularer Bestandteile, welche die Reproduzierbarkeit und die Qualität der Verklebung weiter mindern können.

Bei der Verklebung von SMC-Materialien spielen Atmosphärendruck-Plasma-Anwendungen (AD) bisher - im Vergleich zum Fügen anderer Verbundwerkstoffe mit einer Polymermatrix - trotz der stattfindenden Kombination von Reinigung und Aktivierung der Oberfläche eine eher untergeordnete Rolle. Im Rahmen eines AiF-Projektes wurde jedoch nicht nur versucht,

die Fügeflächen zu reinigen und zu aktivieren, sondern deren erneute Kontamination durch die Migration niedermolekularer Bestandteile, interner Trennmittel und insbesondere auch dem Ausgasen von Styren entgegen zu wirken. Dazu wurde der Einfluss eines AD-Plasmas bei gleichzeitigem Einsatz von siliziumorganischen Precursorsubstanzen, welche den Aufbau einer homogenen und gut benetzbaren SMC-Oberfläche mit zusätzlicher Sperrwirkung ermöglichten, untersucht. In den mit AD-Plasmen durchgeführten Beschichtungsversuchen kamen Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Precursorsubstanzen sowie Sauerstoff als Prozessgas zum Einsatz.

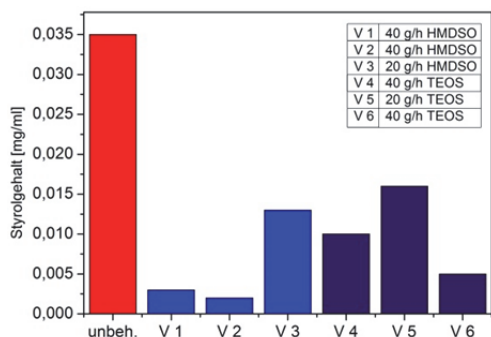


**Abb. 1:**  
Reinigung, Aktivierung und Aufbringen der Plasmapolymerschicht auf die SMC-Oberfläche

Durch Variation der Prozessparameter wurden unterschiedlich starke Plasmapolymerschichten auf dem SMC abgeschieden und diese hinsichtlich ihrer Benetzbarkeit, der Styrendurchlässigkeit und ihrer mechanischen Stabilität bei einer Verklebung (auch unter künstlicher Bewitterung) charakterisiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass die verwendeten Precursorsubstanzen bei ähnlichen Prozessbedingungen deutlich unterschiedliche Benetzungseigenschaften aufwiesen. Während eine Beschichtung mit TEOS, bedingt durch die chemische Struktur, eine signifikante Verbesserung der Benetzbarkeit mit sich brachte, war bei der Verwendung von HMDSO als Precursorsubstanz eine gleichzeitig deutlich höhere Sauerstoffkonzentration oder auch eine nachgeschaltete Aktivierung der Oberfläche notwendig. Neben der guten Benetzbarkeit des Substrats als Voraussetzung für eine dauerhaft belastbare Klebeverbindung kommt der mechanischen Stabilität der erzeugten Schichten eine besondere Bedeutung zu. Um diese beurteilen zu können, wurden die Plasmapolymerschichten mit Hilfe einer Kombination aus Peeltest und EDX-Analyse untersucht.

# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Für die Untersuchungen der Barrierewirkung der abgeschiedenen Schichten wurde mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels eine Extraktion an den Substratoberflächen durchgeführt und der Styrengehalt als halbquantitatives Maß mit Hilfe der GC-MS (Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie) bestimmt. Die für unterschiedliche Beschichtungsvarianten erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Verwendung von HMDSO und entsprechender Optimierung der Prozessparameter die Styrenmigration aus der SMC-Oberfläche nahezu vollständig verhindert werden konnte (Abb. 2).



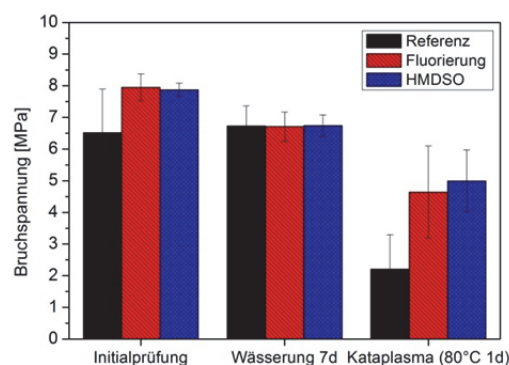
**Abb. 2:** Prüfungen der Wirkung aufgebrachter Barrierschichten (SMC-Matrix) durch Ermittlung der permeabilisierten Menge an Styren mittels GCMS (Durchführung in einer Prüfkammer)

Der Einfluss der hinsichtlich ihrer Benetzungseigenschaften und Barrierewirkung optimierten Plasmapolymerschichten auf die Qualität der Verklebung zeigte sich insbesondere bei den durchgeführten Untersuchungen zur Zugscherfestigkeit (Abb. 3).

Im Vergleich zu unbeschichteten Proben konnte insbesondere nach der zweiten Alterungsstufe (100 % Luftfeuchtigkeit, 80 °C, 1°d) eine signifikante Verbesserung der mechanischen Beständigkeit festgestellt werden.

Während der Projektarbeit ist es gelungen, Plasmapolymerschichten zu erzeugen, die sowohl eine Barrierewirkung besitzen als auch die Qualität der Verklebung signifikant verbessern.

Der Einsatz der Plasmatechnologie bei der Verklebung von SMC ermöglichte die Einsparung mehrerer Verfahrensschritte, wobei auf bisher notwendige organische Lösungsmittel verzichtet werden konnte. Damit konnte auch ein Beitrag zur Reduzierung der Umweltbelastung geleistet werden.



**Abb. 3:** Bruchverhalten der mit einem Epoxidharzklebstoff verklebten SMC-Proben vor und nach einem zweistufigen Alterungsprozess

Förderer:

Bundesministerium für Wirtschaft,  
AiF (16083 BR/2)

Wir danken den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschuss.

Kooperation:

F. Junghans, A. Stoll, R. Hänsel, FILK Freiberg

[1] A. Müller, F. Junghans F.: AIF-Projekt: „Innovative Technologie zur effizienten Verklebung von faserverstärkten Duroplasten“ (16083 BR/2), 2011

# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

**Keywords**  
 stimuli-responsive  
 polymers  
 adhesion  
 adaptive adhesives  
 switchable adhesion

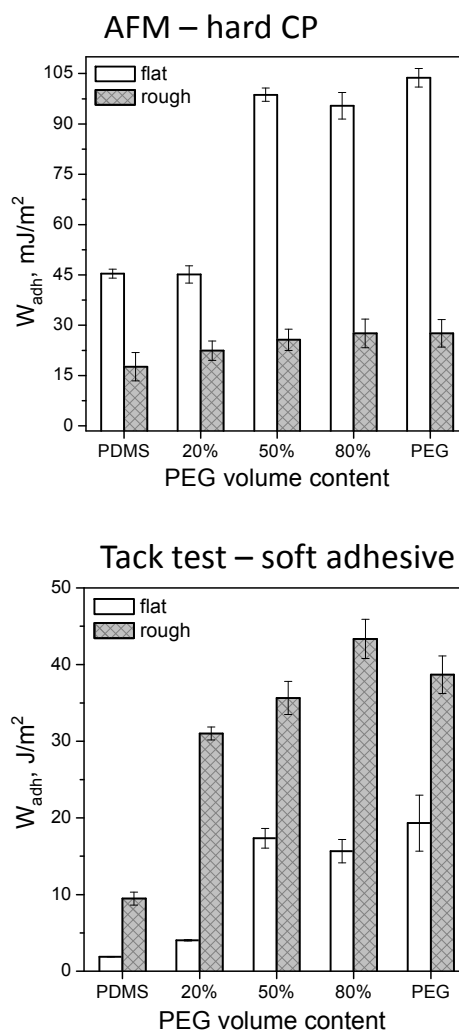
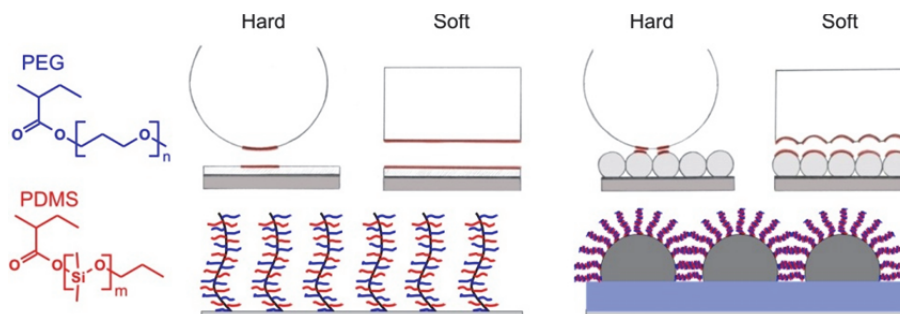
## Intelligent materials with tunable adhesion properties based on comb-like polymer brushes

Alla Synytska, Ekaterina Svetushkina,  
 Cornelia Bellmann, Frank Simon,  
 Manfred Stamm

Progress in adhesion technology over the last few decades has led to widespread replacement of mechanical fasteners with adhesive bonds. Despite the advances, it remains challenging to produce materials that are sticky on demand. One way to tune adhesion is to change geometry, the strategy that is implemented in natural adhesives of gecko lizards and which has been mimicked in synthetic equivalents. Another approach is to fabricate surfaces with controlled chemical functionality. In this approach, smart surfaces are generated from chemically heterogeneous thin polymer films covalently bonded to solid substrates, therefore allowing to modify their surface chemistry in a well-controlled and reproducible way. Therefore, we aimed at designing synthetic systems based on comb-like random copolymer brushes with randomly distributed PEG and PDMS side chains grown from flat and rough (micrometer-sized particles) substrates which are able to self-tune their adhesion behaviour depending on the substrate to which they are applied (Fig.1).

Surface segregation within the brush layer was investigated using ARXPS as well as contact angle, null-ellipsometry, electrokinetic and adhesion measurements. It was found that hydrophobic PDMS segments segregate at the brush topmost layer in the dry state under air conditions. On the other hand, hydrophilic PEG chains segregate at the brush topmost layer under water.

**Fig. 1:**  
 Schematic chemical structures of comb-like random copolymer PEG-PDMS polymer brushes grafted to flat and rough substrates and hard/soft tack probes



**Fig. 2:**  
 Comparison of adhesion properties of comb-like random copolymer PEG-PDMS polymer brushes grafted to flat and rough substrates measured by hard (top) and soft (bottom) tack probes

# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Adhesion properties of fabricated materials were thoroughly studied with the AFM colloid probe technique (CP) and with a probe tack tester (Fig. 1, 2). The influence of several parameters such as brush chemical composition, thickness, roughness as well as chemical functionality and mechanical properties of applied adhesives, under dry and wet conditions was systematically investigated. It was found that the adhesion energy probed by a hard AFM probe changes non-linearly with the fraction of PEG in the in air and wet environment indicating on a preferential segregation of PDMS and PEG at the surface of the brushes in the dry and wet states, respectively. The adhesive properties depend on the chemical functionality of the AFM colloidal probe, surface roughness and brush thickness. The hydrophobic PDMS and hydrophilic PEG adhere stronger to hydrophobically modified and hydrophilic native colloid probes, correspondingly. Thick brushes are more adhesive than thin ones. Moreover, functionalized flat surfaces are stickier than functionalized rough surfaces. Unlike the results of adhesion measurements performed by using hydrophobic and hydrophilic AFM tips, the PDMS surface probed by soft adhesives is almost non-adhesive. On the other hand, PEG is strongly adhesive and adhesion increases with PEG fraction in the brush when probed by both soft adhesives suggesting that interactions or limited interpenetration can form between PEG and the adhesives. Roughness has also considerable effect on adhesion.

Contrary to the adhesion measurements performed by AFM tips, adhesion of rough surfaces measured with PAA or SIS is higher than that on the corresponding flat one (Fig. 2). The difference between adhesion properties revealed AFM and adhesives probed is due to difference in their mechanical properties. Thus, it is demonstrated that the same bicomponent polymer brush composed of a non-polar and polar component can be reversibly change their properties when it is non-adhesive or extremely adhesive against a hydrophobic or hydrophilic soft or hard adhesive depending on environmental conditions (air/water), chemical composition of brush, surface roughness and mechanical properties of adhesives. Furthermore, the extent of the reversible change in the probe tack and colloidal probe force measurements of different adhesives can be adjusted by the ratio between

the two grafted polymers of the bicomponent brush layer and surface roughness.

We believe that our study can contribute to a deeper understanding in the surface properties of "intelligent/smart" materials which are able to self-tune and adapt their adhesion behavior depending on their surface chemical composition, roughness and the substrate to which they are applied.

Sponsor:  
Deutsche Forschungsgemeinschaft,  
Project SY 125/1-1

Cooperation:  
C. Creton, D. Martina, Laboratoire PPM-ESPCI,  
Paris, France

- [1] A. Synytska, E. Svetushkina, D. Martina, C. Bellmann, F. Simon, M. Stamm, C. Creton, *Langmuir* 28 (2012), 16444-16454
- [2] M. Kamperman and A. Synytska, *J. Mater. Chem.* 22 (2012), 19390-19401

# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

**Keywords**  
 smart surfaces  
 polymer brushes  
 temperature responsive  
 click chemistry

## Temperature responsive polymer brush system with terminal "click"-type functionality

Sebastian Rauch, Klaus-Jochen Eichhorn, Ulrich Oertel, Manfred Stamm, Petra Uhlmann

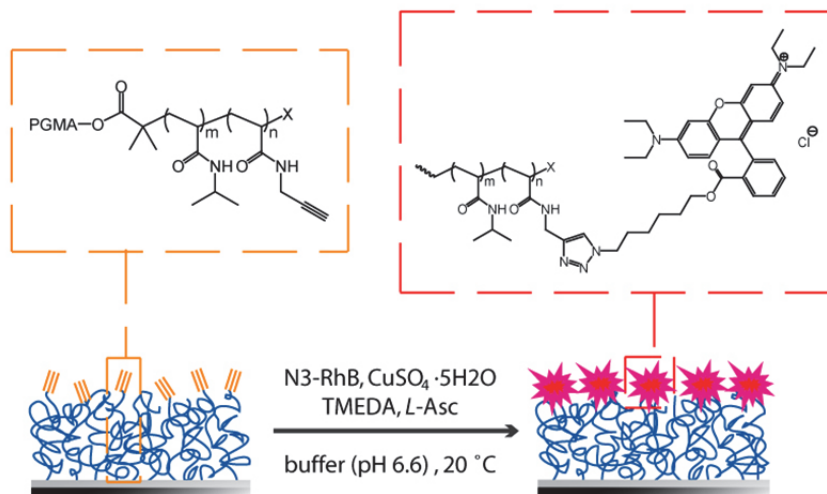
Stimuli-responsive polymers are promising materials for the development of smart surfaces that can change their properties in response to environmental stimuli. Water-soluble poly(N-isopropylacrylamide) (PNiPAAm) is one of the best studied environmentally responsive polymers with a temperature-sensitive phase transition in aqueous solution possessing a lower critical solution temperature (LCST) of ca. 31 °C[1]. Well-defined PNiPAAm brush films are especially promising e.g. for sensor applications or the control of interfacial activity. By introducing a second functionality at the free end of the brush chains it is possible to create a modular system to build up thin polymeric layers that combine a specific functionality with switchability or responsiveness. One possibility to introduce specific functionality into brush layers is to use the enormous modification potential of "click" chemistry which was shown to be suitable to modify a variety of functionalized polymers via postpolymerization reactions and in the same way expand the properties of polymer brush systems [2, 3]. Atom transfer radical polymerization (ATRP) was used to synthesize bi-functionalized poly(N-isopropylacrylamide) with one chain end used for the "grafting to" approach while the other free end remains active for post-modification reactions via "click" chemistry.

First we created a model system to demonstrate successful attachment of a specific molecular marker (an azide functionalized rhodamine dye) and to investigate its influence on the temperature sensitivity of PNiPAAm [4]. For the analysis of the physicochemical properties of the resulting dye modified PNiPAAm brushes [Fig. 1] VIS-spectroscopic ellipsometry (SE) in the dry state and in situ was used for the first time and confirmed by UV/VIS measurements.

The presence of alkyne groups in the polymer was confirmed by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and calculated to be ~3 per polymer chain. Well-defined brush films with a smooth surface were obtained, while maintaining a "free" alkyne functionality. The availability and activity of the alkyne groups in the PNiPAAm brush was proven by the copper catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) reaction with an azide-modified rhodamine B dye. The optical properties and thicknesses of the dye modified polymer brush films could be extracted using a Gaussian oscillator model and agreed well with the data from UV/VIS measurements [Fig. 2].

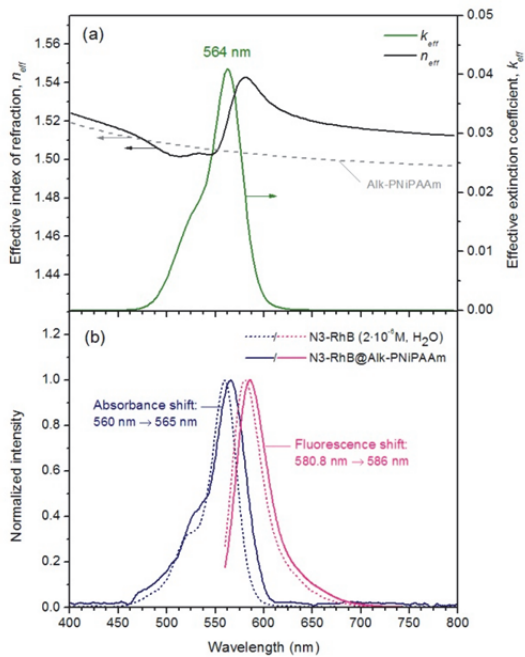
A red shift of about 5 nm was found for the absorption peak of the attached rhodamine dye in dry state and in situ. We attribute this shift to weakly polar N-H-π hydrogen bonding between the amide groups of the brush and the aromatic residues of the dye. Below the LCST, a reduction of the swollen brush thickness [Fig. 3] and water content inside the brush was observed whereas in the collapsed state no significant changes were seen. This observation was reproducible and led to the hypothesis of a second effect originated by a conform-

**Fig.1:**  
 CuAAC reaction of alkyne-functionalized PNiPAAm brushes with azide modified rhodamine B (N3-RhB)



# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

ational barrier near the end of the polymer chains due to fixed dye molecules in this region, leading to hindered mobility and different swelling dynamics compared to unmodified brushes.



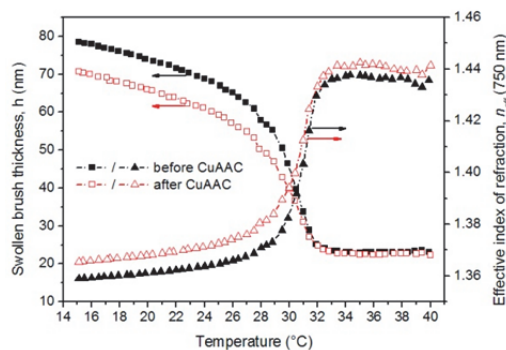
**Fig.2:**  
**(a)** Effective index of refraction and extinction coefficient for a dry N3-RhB@Alk-PNiPAAm brush (SE) as a function of wavelength and normalized absorbance and fluorescence spectra and **(b)** of N3-RhB only and covalently attached to Alk-PNiPAAm brush (UV/VIS), respectively, are shown

The dye used within this PNiPAAm brush system can also be replaced by other azide-functionalized components, like macromolecules, proteins or nanoparticles via an alkyne-azide “click” reactions, which implies the modular character of the new polymer brush system presented in this work. Thus, it offers high potential for diverse future applications, such as a sensor system to study interfacial processes or as a smart surface to control bioadhesion.

Sponsor:  
 Deutsche Forschungsgemeinschaft, SPP1369,  
 Projekt Sta 324/37,  
 Bundesministerium für Bildung und  
 Forschung, 16SV5340

Kooperation:  
 D. Kuckling, Universität Paderborn

- [1] E. Bittrich, S. Burkert, M. Müller, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, P. Uhlmann, Langmuir, 2012, 28, 3439-3448
- [2] H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2004-2021
- [3] H. Nandivada, H. Y. Chen, L. Bondarenko, J. Lahann, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3360
- [4] S. Rauch, K.-J. Eichhorn, U. Oertel, D. Kuckling, M. Stamm, P. Uhlmann, Soft Matter 2012, 8, 10260-10270



**Fig.3:**  
 Swollen brush thickness and effective refractive index at  $\lambda=750$  nm of an Alk-PNiPAAm brush before (black, closed symbols) and after (red, open symbols) CuAAC reaction with N3-RhB as a function of temperature. The evaluated data displayed are for the second cooling cycle.



# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

**Keywords**  
nano-particles  
diblock-copolymers  
thin films  
phase diagram

## Block copolymer and nanoparticle mixtures in thin film geometries

Lenin S. Shagolsem, Jens-Uwe Sommer

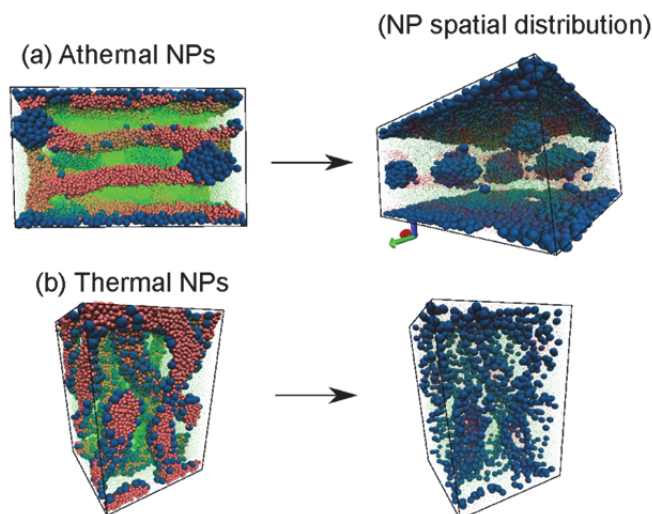
Polymer nanocomposites find applications in sensors or organic photovoltaics which are based on thin film technologies. In such devices, the ability to control polymer morphology and spatial distribution of nano-inclusions in the polymer matrix are crucial. In this regard, use of block copolymers is favored with respect to homopolymers due to its ability to self organize into various equilibrium morphologies at nanoscale. In order to study the impact of nanoparticles (NPs) on the thin film morphology of diblock copolymers (DBC) we carried out molecular dynamics (MD) simulations of DBC-NP mixtures confined by two repulsive walls in slit geometry. We consider both nonselective and selective NP types, and employ MD simulations and mean field theory to study these systems. Non-selective NPs interact equally with both the species of DBC, whereas selective NPs prefer one species of DBC.

Non-selective NPs can be of two types: (a) athermal (repulsive NP-monomer interaction), and (b) thermal (attractive NP-monomer interaction). The spatial distribution of NPs is sensitive to the nature of NP-monomer interaction. Within the copolymer matrix, athermal NPs assembled into nano-clusters and it grows at the diblock interfaces, where-

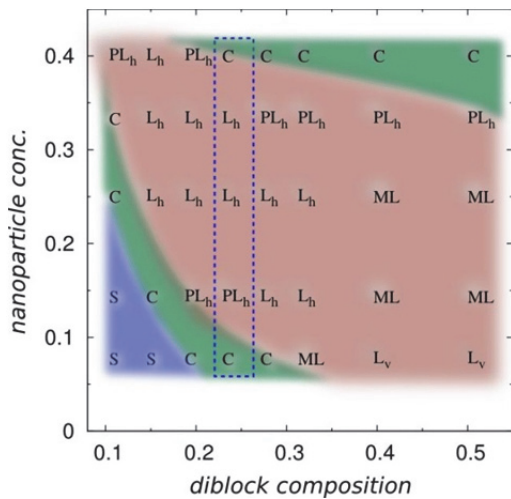
as thermal NPs produce a homogeneous distribution at diblock interfaces (Fig. 1). The effect of varying NP concentration and temperature is investigated further by considering cylinder forming DBC and thermal NP mixtures [1]. It is observed that within the considered range of NP concentration (up to 40% vol. fraction) the cylinder morphology is retained although there is change in the packing behavior of NPs at the interfaces. The systems display a non-monotonic NP uptake behavior in the bulk as a function of particle concentration (and temperature). The optimal value of uptake is determined by the balance of two driving forces: (a) osmotic pressure due to the brush-like structure formed by DBC which tends to drive NPs out of the chains, and (b) NP-monomer enthalpic interaction which prefer mixing. The possibility to control NP uptake/release by the bulk region to the polymer-wall interface regions upon changing temperature indicates the feasibility to reduce frustration of copolymer thin films due to geometrical constraints by tuning NP-monomer interaction.

Unlike nonselective NPs mixing of selective NPs to DBC melts induces morphological transitions. Various morphologies formed at different values of diblock composition and NP concentration obtained through simulations are summarized in the phase diagram (Fig. 2). An interesting observation is the NP induced switching of lamellar orientation.

**Fig. 1:** NP spatial distribution in the cylinder forming DBC matrix. Left column: minority component of DBC (red) and NPs (blue) are displayed to see NP localization in the polymer matrix. Right column : only NPs are shown.



# Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme



Sponsor:  
Deutsche Forschungsgemeinschaft,  
Projekt S0-277/3-1.

- [1] L.S. Shagolsem, J.-U. Sommer, *Macromol. Theory Simul.* 2011, 20, 329-339
- [2] L.S. Shagolsem, J.-U. Sommer, *Soft Matter*, 2012, 8, 11328-11335

**Fig. 2:**  
Phase diagram in diblock composition and NP concentration plane. S – sphere, C – cylinder, L<sub>h/v</sub> – horizontally or vertically oriented lamellae, and PL<sub>h/v</sub> – perforated lamellar structures.

Furthermore, considering the horizontally oriented lamellar structure, the role of NPs in forming a commensurable film is studied using a mean field model. We could illustrate that the highly unstable point in the free energy curve corresponding to a given film thickness and NP concentration can be shifted by changing the NP-monomer interaction strength and thus reduce frustration [2].