

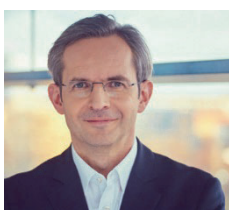
Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme



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



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



Prof. Dr. Carsten Werner
Tel.: 0351 4658-531
werner@ipfdd.de

Die Arbeiten in ST1 zielen weiterhin auf das Design, die Synthese, Charakterisierung und Optimierung von funktionalen Polymeren und Nanostrukturierungen und deren Integration in Anwendungen und Systeme.

Die Systemintegration von Funktionspolymeren für die Optoelektronik und Mikrosystemtechnik wird am Standort Dresden insbesondere in der Zusammenarbeit mit dem Exzellenzcluster cfaed und im Graduiertenkolleg Hydrogel-basierte Mikrosysteme vorangetrieben. Neben den weiteren Erfolgen im Bereich der Synthese polymerer Halbleiter und deren Dotierung (siehe S. 13f.) sowie von DNA-Halbleiter-Hybrid-Strukturen (Nano Letters 2017) und definierten Donator-Akzeptor-Oligomeren (Polym. Chem 2017) sind in 2017 insbesondere vollständig über Dispersionstechnologien gedruckte Kondensatoren (Semicond. Sci. Technol. 2017) sowie erstmalig die Realisierung von komplexen logischen Schaltungen über Hydrogel-kontrollierte chemische Transistoren (Adv. Funct. Mater. 2017) zu erwähnen.

Optoelektronisch funktionelle Strukturen können über Selbstassemblierung kolloidaler Bausteine auf Polymeroberflächen erzeugt werden. Dabei wird die Synthese sehr definierter metallischer Nanopartikel (Angewandte Chemie 2017) mit deren Anordnung in Mustern kombiniert. Über die bei der Anordnung auftretenden Kopplungseffekte lassen sich die optoelektronischen Eigenschaften einstellen. Somit lassen sich mechanische Sensorelemente (ACS Nano 2017) oder sogar optische Metamaterialien (Freigeist-Projekt König) gewinnen. Die Anordnung kolloidaler Partikel an fluiden Grenzflächen kann genutzt werden, um die Emulsionsstabilität entscheidend zu verändern. Erstmals konnte hier die Bedeutung von Rauigkeitseffekten untersucht werden (Nat. Comm. 2017).

Die langjährige Kompetenz des IPF in analytischen Fragestellungen, insbesondere bezüglich der Grenzflächen- und Filmcharakterisierung, zeigte sich in der Ausrichtung der 15th European Conference on Organized Films (ECOF 15) und des 12th International Symposium on Electrokinetic Phenomena (ELKIN 2017) in Dresden.

Der Innovationspreis wurde 2017 an das Team Lederer/Brandt verliehen für die Entwicklung einer neuartigen chromatographischen Methode zur Echtzeit-Untersuchung von thermo-responsiven Polymerreaktionen.

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Efficient conductivity doping of polymer semiconductors

Yevhen Karpov, Tim Erdmann, Brigitte Voit, Anton Kiriy

Molecular p-doping of organic semiconductors is a charge transfer process which occurs upon admixing of organic semiconductors with high electron affinity organic molecules. [1] This leads to a significant increase of the conductivity in otherwise poorly conductive π -conjugated organic semiconductors. The doping process found numerous applications in organic electronic devices. For example, the introduction of heavily doped organic layers in organic light emitting diodes (OLEDs) facilitates charge injection thus greatly improving the operation and lifetime of AMOLED displays in smartphones. Commercially available p-dopants such as, tetrafluorotetracyanoquinodimethane (F4TCNQ), have relatively moderate doping strength (that is an electron affinity, EA) and therefore stronger dopants are needed to fulfil growing needs of organic electronics. [1,2] Recently, we reported synthesis of hexacyano-substituted trimethylenecyclopropane (CN6-CP) which possesses extremely high electron affinity due to the presence of six electron-deficient groups. [3] A reduced form of the dopant, CN6-CP²⁻/2Na⁺, was produced in a single step by condensation of commercially available and inexpensive tetrachlorocyclopropane and malononitrile under basic conditions (Fig. 1). N(SbF₆)₂ was used to quantitatively oxidize CN6-CP²⁻/2Na⁺ into CN6-CP. This procedure enables a multi-gram synthesis of CN6-CP.

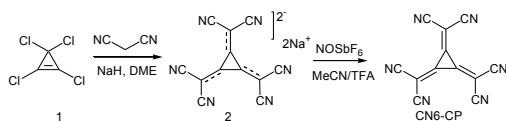


Fig. 1: Synthesis of CN6-CP.

Cyclic voltammetry (CV) measurements reveal reduction potential of CN6-CP of +0.78 V vs Fc/Fc+ which corresponds to the LUMO energy of -5.87 eV. For a comparison, the reduction potentials of commercially available dopant F4TCNQ is only -5.24 eV. [2] To the best of our knowledge, CN6-CP is the strongest molecular p-dopant reported so far (Fig.2). [1,2]

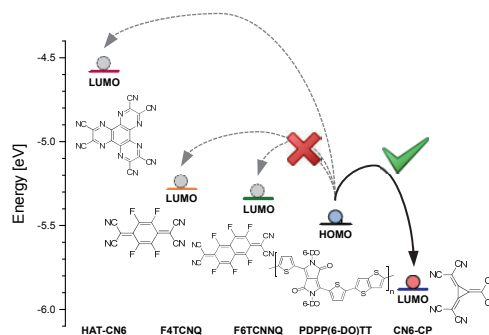


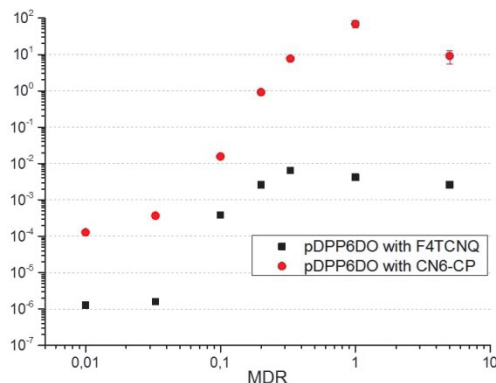
Fig. 2: Comparison of energy levels of dopant molecules and PDPP(6-DO)₂TT.

To study the doping ability of CN6-CP, the donor-acceptor copolymer PDPP(6-DO)₂TT was chosen as the model semiconductor having relatively low-lying HOMO (of -5.49 eV). To ensure good solubility, the polymer was substituted by C₃₀H₆₁-solubilizers. Blend solutions for casting doped polymers were prepared by combining appropriate amounts of CN6-CP and PDPP(6-DO)₂TT in chlorinated solvents to achieve the desired molar doping ratio, MDR = [CN6-CP]/[DPP(6-DO)₂TT]. Samples for conductivity measurements were prepared by drop casting of blend solutions onto glass slides. The doping of PDPP(6-DO)₂TT with CN6-CP leads to a steep increase of the conductivity from 10⁻⁶ S/cm for undoped PDPP(6-DO)₂TT to a staggering at 30-70 S/cm for PDPP(6-DO)₂TT doped at optimal MDRs (Fig. 3). In contrast, PDPP(6-DO)₂TT:F4TCNQ films exhibit maximum conductivity below 10⁻² S/cm. The three orders of magnitude lower conductivity of the F4TCNQ-doped films is due to insufficient doping strength of F4TCNQ.

Keywords
p-dopant
conjugated polymer
electrical conductivity
organic electronics

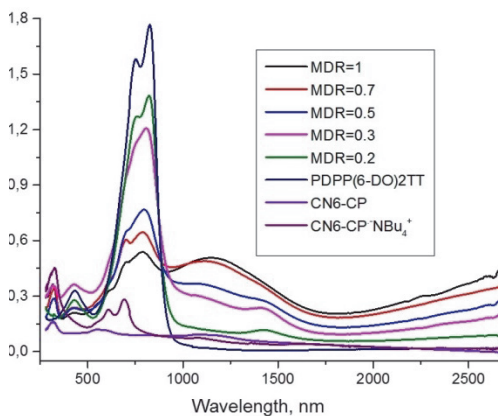
Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Fig. 3: Conductivity of $\sim 1 \mu\text{m}$ -thick PDPP(6-DO)₂TT films doped by CN6-CP (red circles) and by F4TCNQ (black squares).



UV-vis spectroscopy is a powerful tool for monitoring the formation of charge transfer complexes (potential charge carriers) in doped polymers. [2,4,5] As seen from Fig. 4, the doping leads to a bleaching of the absorption bands of the neutral polymer with $\lambda_{\text{max}} = 750$ and 840 nm and the formation of new broad absorptions in the IR region. At MDR=1, the intensity of the polymer ground-state absorption decreases factor of ~ 3 relative to the absorption intensity of pristine polymer suggesting that $\sim 2/3$ of all the PDPP(6-DO)₂TT repeat units are in the oxidized state under these conditions.

Fig. 4: UV-vis spectra for PDPP(6-DO)₂TT films doped by CN6-CP at different MDRs as well as of neat compounds.



In conclusion, the [3]-radialene-based dopant CN6-CP studied herein, with its electron affinity of -5.87 eV, is the strongest molecular p-dopant reported in open literature so far. The efficient p-doping of the donor-acceptor copolymer PDPP(6-DO)₂TT having the HOMO level of -5.49 eV was achieved and confirmed by various methods. PDPP(6-DO)₂TT:CN6-CP exhibits electrical conductivities up to 70 S/cm which is one of the highest conductivity for molecularly doped semiconducting polymers.

The superior electron affinity of CN6-CP significantly broadens the range of semiconductors that can be used in devices in the p-doped state.

Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft, grant KI 1094/9-1; Cluster of Excellence EXC 1056 "Center for Advancing Electronics Dresden" (cfAED)

Cooperation:
Dr. M. Al-Hussein, University of Jordan
Prof. S. Gemming, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
Prof. V. Bakulev, Ural Federal University, Russia
Dr. R. Di Pietro, Hitachi Cambridge Laboratory, UK

- [1] B. Lüsse, M. Riede, K. Leo: Phys. Status Solidi A (210) 2013, 9-43.
- [2] K.-H. Yim, G. L. Whiting, C. E. Murphy, J. J. M. Halls, J. H. Burroughes, R. H. Friend, J.-S. Kim: Adv. Mater. 20 (2008) 20, 3319-3324.
- [3] Y. Karpov, T. Erdmann, I. Raguzin, M. Al-Hussein, M. Binner, U. Lappan, M. Stamm, K. L. Gerasimov, T. Beryozkina, V. Bakulev, D. V. Anokhin, D. A. Ivanov, F. Günther, S. Gemming, G. Seifert, B. Voit, R. Di Pietro, A. Kiriy: Adv. Mater. (28) 2016, 6003-6010.
- [4] Y. Karpov, T. Erdmann, M. Stamm, U. Lappan, O. Guskova, M. Malanin, I. Raguzin, T. Beryozkina, V. Bakulev, F. Günther, S. Gemming, G. Seifert, M. Hambsch, S. Mannsfeld, B. Voit, A. Kiriy: Macromolecules 2017, 50, 914-926.
- [5] Y. Karpov, N. Kiriy, M. Al-Hussein, M. Hambsch, T. Beryozkina, V. Bakulev, S. Mannsfeld, B. Voit, A. Kiriy: Chem. Comm. 54 (2018) 307-310.

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Multifunktionale Itaconsäurecopolymerer zum biokatalytischen Abbau persistenter organischer Verbindungen

Felix Müller, Doris Pospiech, Klaus Jähnichen, Frank Simon, Martin Müller, Bernhard Torger, Brigitte Voit

Der Eintrag anthropogener und persistenter organischer Verbindungen (POP) mit ökotoxikologischem Potential in die aquatische Umwelt ist weiterhin zunehmend und stellt für alle lebenden Organismen eine ernste Gefahr dar [1]. Immer häufiger werden solche organische Spurenstoffe, z.B. Diclofenac (Schmerzmittel), Bisphenol-A (Bestandteil von Polymeren) und Ethinylestradiol (Östrogen), im Abwasser in relevanten Mengen detektiert [2]. Dies wurde auch in eigenen Untersuchungen an realen, geklärten Abwässern gezeigt. Aktuell angewandte Methoden wie Ozonung und Aktivkohleabsorption können solche Stoffe nicht völlig entfernen und werden meist nur in große Kläranlagen integriert [3]. Deshalb befasste sich das ZIM-Projekt „Nachhaltige biokatalytische Reduzierung persistenter organischer Verbindungen für eine bessere Abwasserqualität“ mit der Entwicklung eines Verfahrens zum enzymatischen Abbau solcher Verbindungen in geklärten Abwässern. Im hier dargestellten Teilprojekt ging es um die dazu erforderliche Entwicklung neuer Materialien für ein stabiles Trägermaterial in solch einem Verfahren.

Dass Enzyme erfolgreich an Polymere immobilisiert werden können, zeigen u.a. Arbeiten von Cordeiro et al., Nair et al. und Pompe et al. [4,5,6] unter Verwendung von alternierenden Maleinsäureanhydrid (MSA)-Copolymeren. In dieser Arbeit wurden multifunktionale Terpolymere entwickelt, die durch Vernetzung eine Langzeitstabilität aufweisen, es erlauben, Enzyme zu immobilisieren, sowie eine Anti-Biofouling-Aktivität aufweisen. Dazu wurden Polymere auf Basis von Itaconsäure/Itaconsäureanhydrid synthetisiert (Abb. 1).

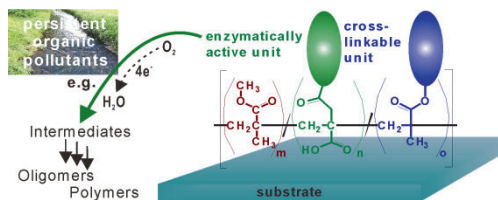


Abb. 1: Vernetzbare, enzymatisch aktive Beschichtung für die Abwasserbehandlung.

Eine erfolgreiche Anbindung von aktiven Enzymen wie Laccase (*Trametes versicolor*) und Meerrettichperoxidase wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie und ATR-FTIR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Vernetzung der Oberflächen über Carbonylgruppen resultiert zudem in einer deutlichen Erhöhung der Hydrolysestabilität und somit einer Verbesserung der Langzeitfunktionalität. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Vernetzung keinen nachteiligen Einfluss auf die Aktivität der gebundenen Enzyme hat. In an der BTU Cottbus-Senftenberg entwickelten dynamischen Anti-Biofouling-Experimenten wurde anhand von Modellmikroorganismen eine deutliche Verbesserung der Anti-Biofouling-Wirkung der Itaconsäurecopolymer-Beschichtungen gegenüber der Glaskontrolle sowie gegenüber weniger stabilen MSA-Copolymeren gezeigt (Abb. 2).

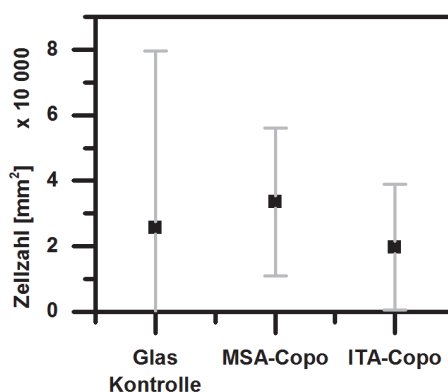


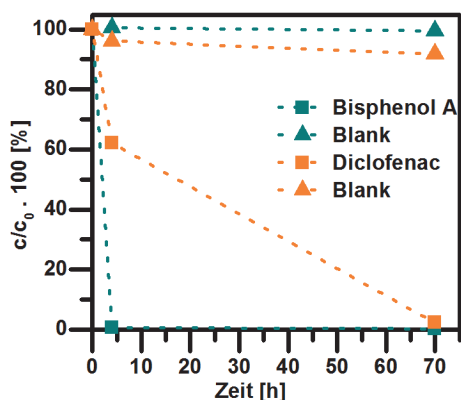
Abb. 2: Adhäsion von *Escherichia coli* nach 48 Stunden Inkubationszeit in einer Flow-Box an Poly(ethylen-co-MSA) (MSA-Copo) und Itaconsäure-Copolymer (ITA-Copo) im Vergleich zur gereinigten Glaskontrolle (Mittelwert aus 100 Messungen).

Keywords
anti-biofouling
methacrylate copolymers
itaconic acid
enzyme
persistent organic
pollutant
ATR-FTIR spectroscopy

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Abbauuntersuchungen an den Modells-substanzen Diclofenac und Bisphenol-A zeigten Abbauraten von bis zu 100 % [Abb. 3].

Abb. 3:
Abbau von Bisphenol-A
und Diclofenac durch an
Itaconsäure-Copolymeren
immobilisierte Laccase



Die Ergebnisse zeigen die Realisierbarkeit des gewählten Konzeptes zur Entwicklung multifunktionaler, Itaconsäure-haltiger Terpolymere. Damit wurde für Itaconsäure-haltige Copolymere ein Anwendungsfeld erschlossen, in dem bisher vor allem MSA-Copolymere eingesetzt wurden. Aus den entwickelten Polymeren wurden stabile funktionale Beschichtungen hergestellt, die durch Enzymimmobilisierung zum Abbau persistenter organischer Verbindungen fähig sind [7]. Diese stehen nachfolgend als prinzipielle Lösung, die in ein Verfahren überführt werden kann, bereit.

Förderer:

AiF Arbeitsgemeinschaft industrieller
Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“
e.V. – Zentrales Innovationsprogramm
Mittelstand ZIM , KF 2022828RE4

Kooperationen:

Prof. Dr. K. Salchert und Mitarbeiter,
Brandenburgische Technische Universität
Cottbus-Senftenberg
Dr. H. Mäurer, ifn Forschungs- und
Technologiezentrum GmbH
Dr. B. Nies und Mitarbeiter, INNOTERE GmbH,
Radebeul

- [1] C. Götz, J. Hollender, R. Kase: Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser; Studie im Auftrag des BAFU Eawag, Dübendorf (2010), 1-21.
- [2] R. Triebkorn: Arzneimittel und Mikroschadstoffe in Gewässern; Universität Tübingen, Tübingen (2016), 13.
- [3] K. Peschke, J. Burmester, M. Hermann, H.-R. Köhler, K. Reitter, M. Scheurer, K. Wurm, R. Triebkorn: gwf Wasser/Abwasser, DIV Deutscher Industrieverlag (2016), 4, 1-8.
- [4] A. L. Cordeiro, T. Pompe, K. Salchert, C. Werner: Bioconjugation Protocols: Strategies and Methods, Methods in Molecular Biology (2011), 465-476.
- [5] R. R. Nair, P. Demarche, S. N. Agathos: N. Biotechnol. (2013), 30, 815-823.
- [6] T. Pompe, K. Salchert, K. Alberti, P. Zandstra, C. Werner: Nat. Protoc. 5 (2010) 1042-1050.
- [7] F. Müller, B. Torger, P.J. Allertz, K. Jähnichen, S. Keßler, M. Müller, F. Simon, K. Salchert, D. Pospiech: Enzymatically active, crosslinkable itaconic acid copolymers: Eur. Polym. J. (2017) (submitted).

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Universal emulsion stabilization from the arrested adsorption of rough particles at liquid-liquid interfaces

Claudia Marschelke, Alla Synytska

Micro- and nanoparticles adsorbed at fluid interfaces are an essential ingredient for many materials and processes, from stabilizing emulsions and foams, to the fabrication of nanostructured materials. Surface heterogeneities, such as roughness, significantly affect the adsorption, motion and interactions of particles at interfaces.

In the present work, we provide a comprehensive analysis of the role of surface roughness on the wetting and adsorption of colloids at oil-water interfaces. Thus, we synthesized model silica raspberry particles with tunable surface roughness (Fig. 1). [1,2]

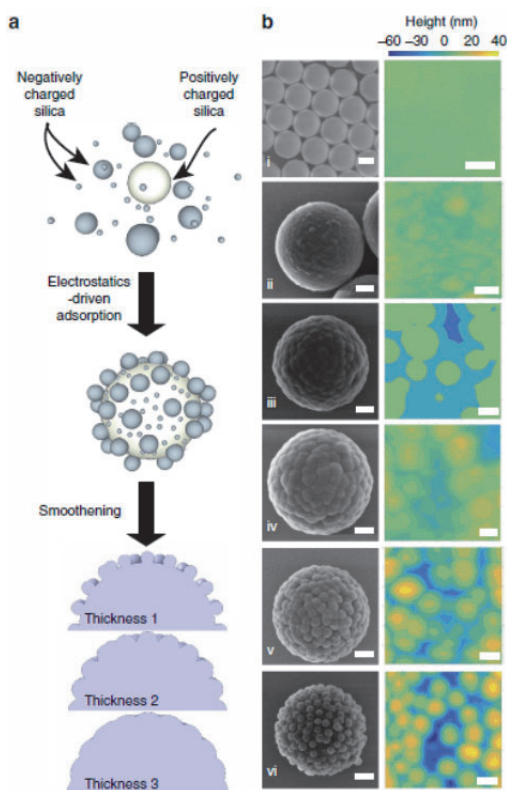
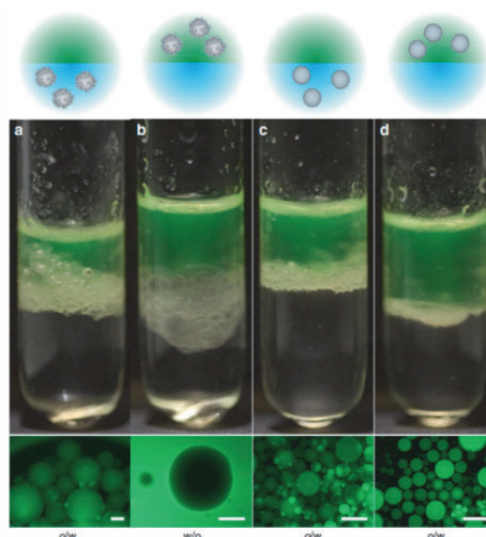


Fig. 1:
(a) Schematics of the fabrication process.
(b) SEM images of 1 μm rough particles paired with the respective AFM scans of the particle surface after removing the underlying curvature.

After fabricating the all-silica microparticles with controlled surface chemistry and roughness, their adsorption and wetting at water-oil interfaces at the single-particle level was studied systematically by means of freeze-fracture shadow casting (FreSCa) cryo-scanning electron microscopy (SEM). Particles adsorbed spontaneously from either the aqueous or the oil phase and were immobilized at the interface by shock freezing. After removal of the oil, the particles' protrusion height and their contact angle was measured in the cryo-SEM. We demonstrated that surface roughness strongly induces pinning of the particles' contact lines and arrests their adsorption in metastable positions.

Consequently, particles adsorbing from water are effectively more hydrophilic, while the same rough colloids adsorbing from oil are more hydrophobic. [2]

In addition to the fundamental understanding of roughness effects on particle adsorption and interface deformations, the reported results have significant impact on the stabilization of Pickering emulsions. The commonly accepted rule is that hydrophilic particles stabilize oil-in-water (o/w) emulsions, while hydrophobic ones stabilize water-in-oil (w/o) emulsions. The obtained data showed that the exact same rough particles can be used to stabilize both o/w and w/o emulsions (Fig. 2) depending on the phase they are initially dispersed in. [2]



Keywords
 surface roughness
 wetting
 fluid interfaces
 silica particles
 emulsion stabilization

Fig. 2:
 Pickering emulsions stabilized by rough (a,b) and smooth particles (c,d) modified with bromo-silane.
 In (a,c), the particles are initially dispersed in water, while in (b,d), the particles are initially dispersed in fluorescently labelled *n*-decane.
 Scale bar: 200 μm

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Keywords
plasmonics
nanoparticles
quantum emitter
self-assembly
anisotropy
metasurface
parity-time symmetry

Smooth particles with the same hydrophilic surface chemistry follow instead the expected route are only able to stabilize o/w emulsions. Thus, universal particle emulsifiers for both o/w and w/o emulsions can be obtained using objects with large contact angle hysteresis that are irreversibly trapped into metastable wetting states during adsorption due to pinning of the contact line. Accordingly, the results shed light on fundamental phenomena concerning particle adsorption at fluid interfaces and indicate future design rules for particle-based emulsifiers.

Sponsor:
Deutsche Forschungsgemeinschaft, Grant SY 125/4-1

Cooperation:
M. Zanini, E. Marini, L. Isa, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Department of Materials, Laboratory for Interfaces, Soft Matter and Assembly
S. E. Anachkov, Sofia University, Faculty of Chemistry and Pharmacy, Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering

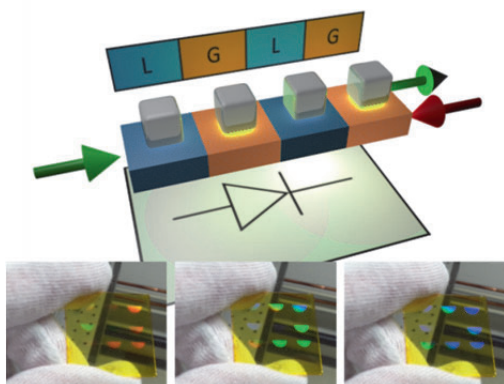
- [1] M. Zanini, C.-P. Hsu, T. Magrini, E. Marini, and L. Isa: *Colloids and Surfaces A* 2017, 532, 116, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.05.084.
- [2] M. Zanini, C. Marschelke, S. E. Anachkov, E. Marini, A. Synytska, and L. Isa: *Nature Communications* 2017,8, 15701, DOI: 10.1038/ncomms15701.

Unidirektionale Lichtpropagation in makroskopisch selbstassemblierten Verstärkungs- und Dämpfungsnanostrukturmaterialien

Tobias A. F. König

Für künftige Generationen von optischen Computersystemen wird ein neuartiger und kosteneffizienter Lösungsansatz für die Informationsverarbeitung notwendig. Diese Entwicklung benötigt eine großflächige und maßgeschneiderte Kontrolle von nanoskaligen Bauelementen. Die Herstellung dieser Komponenten setzt ein fundamentales Verständnis der Verstärkungs- und Dämpfungsstrukturen voraus. In Analogie zu einer elektrischen Diode, die den elektrischen Strom ausschließlich in eine Richtung leitet, möchte ich eine „Einbahnstraße“ für Photonen entwickeln. Gegenwärtige Realisierungen sind selten und sind vor allem in der Parallelisierung sehr limitiert. Um diese „Einbahnstraße“ für Photonen auf einem großen Maßstab (cm²) zu realisieren, ist Synergie zwischen dem Gebiet der optischen Metamaterialien und der kolloidalen Selbstassemblierung notwendig. Dies bedeutet auf der einen Seite Konzepte aus dem Gebiet der optischen Metamaterialien anzuwenden, die ihre optische Eigenschaft aus der künstlichen Form bekommen und nicht aus dem Grundmaterial aus dem die sie bestehen. Auf der anderen Seite sollen Verstärkungs- und Dämpfungsbaulemente großflächig selbst angeordnet werden, das durch die Minimierung ihrer freien Energie auf molekularer Ebene erfolgen soll. Die von mir entwickelte Strategie ist, auf meine bereits vorhandenen Erfahrungen im rationalen Design, in der großflächigen Selbstanordnung und der optischen Charakterisierung zurückzugreifen, um dieses ambitionierte Vorhaben in der Forschungsumgebung in Dresden zu realisieren. Dieses hochaktuelle und interdisziplinäre Vorhaben kombiniert die Fachgebiete Physik, Chemie und Ingenieurwissenschaften, um eine neue Klasse von optischem Wellenleiter zu erzeugen.

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme



Schematische Darstellung der angestrebten „optischen Diode“ und erste Resultate aus der Forschungsgruppe König.

Schlüsselpublikationen um die Expertise der König-Gruppe in elektromagnetischen Modellierung und der kolloidalen Selbstassemblierung zu zeigen:

- [1] C. Hanske, M. Tebbe, C. Kuttner, V. Bieber, V. V. Tsukruk, M. Chanana, T. A. F. König,* A. Fery,*: *Nano Letters*, 14, 6863-6871 (2014).
- [2] M. Mayer, M. Tebbe, C. Kuttner, M. J. Schnepf, T. A. F. König,* A. Fery: *Faraday Discussion*, 191, 159-176 (2016).

Schlüsselpublikationen um die Expertise der König-Gruppe für funktionale Materialien und in optischer Spektroskopie zu zeigen:

- [1] T. A. F. König, P. A. Ledin, J. Kerszulis, M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, J. R. Reynolds, V. V. Tsukruk,*: *ACS Nano*, 8, 6182-6192 (2014).
- [2] T. A. F. König, R. Kodiyath, Z. A. Combs, M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, V. V. Tsukruk,*: *Particle & Particle Systems Characterization*, 31, 274-283 (2014).
- [3] T. A. F. König, P. A. Ledin, M. Russell, J. A. Geldmeier, M. A. Mahmoud, M. A. El-Sayed, V. V. Tsukruk,*: *Nanoscale*, 7, 5130-5239 (2015).

Dehnungsinduzierter Übergang von quasi-infiniten Goldnanopartikelketten zu definierten plasmonischen Oligomeren auf makroskopischer Fläche

Anja Maria Steiner, Martin Mayer, Maximilian Seuss, Christian Kuttner, Tobias A. F. König, Andreas Fery

Aufgrund der resultierenden optischen Eigenschaften spielt die Assemblierung von Nanopartikeln eine große Rolle im Bereich der Nanophotonik. Unter den verschiedenen plasmonisch aktiven Ensembles sind v.a. lineare Nanopartikelketten (auch plasmonische Polymere oder kolloidale Polymere genannt) von besonderem Interesse, da diese gerichtete, plasmonische Wellenleitereigenschaften und eine polarisationsabhängige Feldverstärkung besitzen. Ein wesentlicher Parameter für diese optischen Effekte ist die Anzahl der kettenbildenden Partikel (n) und deren räumliche Ordnung. [1,2] Oberhalb einer bestimmten Partikelanzahl, der sogenannten quasi-unendlichen Kettenlängengrenze (n_{inf}), ist die n -Abhängigkeit sehr gering, wohingegen kürzere Ketten unterhalb n_{inf} sehr stark auf Variationen in n ansprechen. Daher ist die Kontrolle der Kettenlänge n unterhalb der quasi-unendlichen Kettenlängengrenze ein aktives Thema in der Nanophotonik. Zu den großen Herausforderungen auf diesem Gebiet gehören zum einen die großflächige und zum anderen auch die orientierte Anordnung von Oligomeren mit einer engen Verteilung der Kettenlänge n . Beides sind Schlüsselschritte, um zum einen die einzigartigen optischen Eigenschaften von plasmonischen Oligomeren in der Nanophotonik zu nutzen und zum anderen ihre optischen Eigenschaften im Detail zu untersuchen.

In dem kürzlich erschienenen Artikel in *ACS Nano* zeigt die Gruppe Fery einen skalierbaren Ansatz für die orientierte Assemblierung von plasmonischen Oligomeren, um die beschriebene Problematik angehen zu können. [3] Die plasmonischen Oligomere werden gebildet, indem man zuerst Ketten oberhalb der quasi-infiniten Kettengrenze erzeugt und sie dann unter Verwendung mechanischer Dehnung eines elastischen Trägersubstrats fragmentiert. Detaillierte Studien morphologischer und optischer Antworten zeigen, dass orientierte, gut definierte plasmonische Oligomere erhalten werden konnten und die durch-

Keywords
nanoparticle assembly
nanophotonik
assembly of plasmonic oligomers
elastic carrier substrate

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Keywords
 plasmonics
 bimetallic nanoparticles
 nanocubes
 shape control
 oxidation stability

schnittliche Länge der linearen Teilchenensembles n experimentell durch Ausnutzung physikochemischer Wechselwirkungen kontrolliert werden konnte.

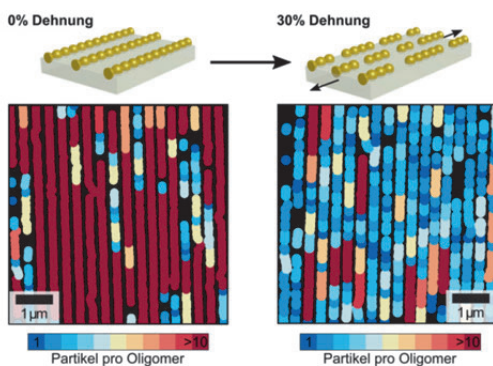


Abb.1: Morphologische Charakterisierung via *in situ* AFM Spektroskopie und Auswertung der Kettenlänge: Links: Im Ausgangszustand (0% Dehnung) liegen vor allem Partikelketten oberhalb der quasi-unendlichen Kettenlängengrenze ($n_{inf} = 10$ Partikel) vor. Rechts: Bei Dehnung des elastischen Trägersubstrats kommt es zur Fragmentierung der langen Ketten in kürzere Oligomere mit $n < n_{inf}$.

Förderer:
 European Research Council (ERC), Projekt-Nr: METAMECH-306686

Kooperationen:
 Dr. A. Alexeev, S. Nikolov, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA
 K. D. Harris, National Institute for Nanotechnology, Edmonton, Canada

- [1] S. J. Barrow, D. Rossouw, A. M. Funston, G. A. Botton, P. Mulvaney: *Nano Lett.* 2014, 14, 3799-3808.
- [2] L. S. Slaughter; B. A. Willingham; W.-S. Chang, M. H. Chester, N. Ogden, S. Link: *Nano Lett.* 2012, 12, 3967-3972.
- [3] A. M. Steiner, M. Mayer, M. Seuss, S. Nikolov, K. D. Harris, A. Alexeev, C. Kuttner, T. A. F. König, A. Fery: *ACS Nano*, 2017, 11, 8871-8880.

Wässrige Goldüberwachung von Silbernano-partikeln: Vereinigung der plasmonischen Eigenschaften von Silber mit der Funktionalität von Gold

Martin Mayer, Anja Maria Steiner, Petr Formanek, Tobias A. F. König, Andreas Fery

Bis heute war es nicht möglich, die optische Güte von Silbernano-partikeln mit Eigenschaften wie chemischer Stabilität, Oberflächen-modifizierbarkeit und der einfachen Synthese-kontrolle in einem vollkommen wasserbasier-ten System zu vereinen. Wir präsentieren eine Synthesemethode die zukünftige Entwick-lungen in Informations-, Energie- und Medizin-technologie ermöglicht, in denen optische oder elektronische Eigenschaften eine zentrale Rolle spielen. [1] Dafür werden die gold-typischen Eigenschaften mit der Plasmonik von Silber durch ein Au/Ag/Au Kern-Schale-Schale System kombiniert. Abb. 1 fasst diesen neu entwickelten Syntheseweg, der diese in einem vollständig wässrigen System erfolg-reich vereint, zusammen.

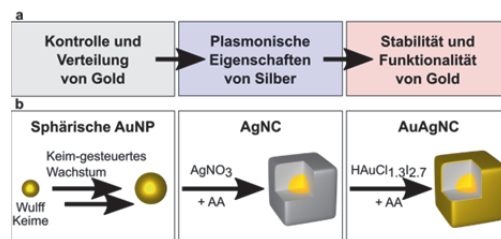


Abb.1: Allgemeiner Syntheseansatz, exemplarisch gezeigt an kubisch geformten Nanopartikeln. (a) Das kontrollierte und etablierte Keimverfahren von Gold sowie die stabile und funktionelle Oberflächenchemie fusionieren mit den starken plasmonischen Eigenschaften von Silber. (b) Beispielhafte Synthese von kugelförmigen einkristallinen AuNPs durch Keim-gesteuertes Wachstum. Anschließende facettenselektive Silberüberwachung zu AgNCs und abschließende Überwachung mit einer homogenen, sehr dünnen und schützenden Goldschicht (AuAgNCs).

Die Dispersität dieser Nanopartikel wird hierbei durch maskierte Goldkerne vorgegeben, während die Optik von Silber bestimmt wird. [2] Die erneute Überwachung mit einer sehr dünnen, schützenden Goldschicht ermöglicht Oxidationsstabilität und Oberflächenfunktionalität, ohne die durch Silber gewonnenen optischen Eigenschaften zu beeinträchtigen.

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Damit werden beide Welten vereint – die optische Güte von Silber und die chemische Stabilität von Gold – und das ohne Limitierung auf eine Partikelgeometrie.

In Abb. 2 wird anhand elementspezifischer Röntgen-Element-Abbildung (EDX) die Homogenität dieser dünnen Goldschale und die enge Größenverteilung der finalen Partikel veranschaulicht.

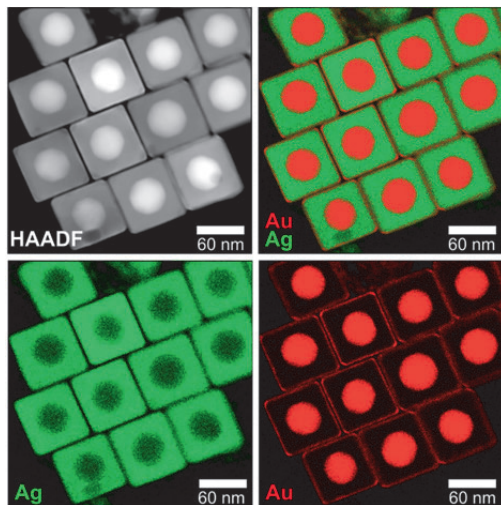


Abb. 2: Elementare Auswertung der Goldüberwachung. HAADF-TEM-Bild und EDX-Element-Abbildungen von Silber- und Goldgehalt in den finalen Au/Ag/Au Kern-Schale-Schale Partikeln.

Dieser nasschemische Ansatz eröffnet neue Möglichkeiten für eine skalierbare Bausteinherstellung (*bottom-up*); insbesondere für die Integration in plasmonische Anwendungen, die eine langfristige Stabilität erfordern. Hierbei wird die Sensitivität durch Ausnutzung der plasmonischen Eigenschaften durch Silber erhöht, wobei Oxidationsbeständigkeit erreicht wird und die chemische Funktionalität einer Edelmetalloberfläche erhalten bleibt. Durch die Kombination mit der nanometergenauen Präzision kolloidaler Selbstorganisation, wird die Herstellung neuer *bottom-up* Materialien in den Bereichen der Optoelektronik, der Umwandlung von Licht in Energie, der Photokatalyse, der Sensorik und der Therapeutik ermöglicht.

Förderer:

European Research Council (ERC), METAMECH
ERC-2012-StG 306686

VolkswagenStiftung, Freigeist-Projekt 92902

Bundesministerium für Bildung und

Forschung, HECMP 03SF0451

Kooperation:

F. Röder, Helmholtz-Zentrum Dresden-
Rossendorf

- [1] M. Mayer, A. M. Steiner, F. Röder, P. Formanek, T. A. F. König, A. Fery, *Angew. Chem.*, 2017, 129 (50), 15866–15870, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56 (50), 16082–16086.
- [2] M. Mayer, L. Scarabelli, K. March, T. Altantzis, M. Tebbe, M. Kociak, S. Bals, F.J. García de Abajo, A. Fery, L.M. Liz-Marzán: *Nano Lett.* 2015, 15, 5427–5437

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Keywords
conservation of glass
windows
degradation of polymers
chemical analysis
mechanical testing

Analyse der Zusammensetzung und Untersuchung der Alterungsprozesse historisch eingesetzter polymerer Konservierungsmaterialien an Glasfenstern im Naumburger Dom mit mittelalterlicher Glasmalerei als Grundlage für ein Restaurierungskonzept

Dieter Fischer, Josef Brandt

Im Naumburger Dom existiert ein geschlossener Glasmalereizyklus von hoher künstlerischer und gestalterischer Bedeutung. Dieser besteht aus 11 farbig gestalteten Glasfenstern des 13. bis 15. Jh. und von 1858 und 1875-79, die insgesamt 437 Einzelfelder umfassen, die sich im kritischen Zustand befinden. Für die Erarbeitung eines Konservierungskonzeptes war es dringend notwendig, eine genaue Untersuchung des Bestandes vorzunehmen. Projektziele waren die Identifizierung der historisch eingesetzten Materialien früherer Restaurierungsmaßnahmen mit dem Fokus auf Polymermaterialien, die für Sprungklebungen und Sicherungslacke verwendet wurden, sowie eine Beurteilung des Schadenspotentials der dabei gefundenen Materialien als Grundlage für ein Restaurierungskonzept. Dieses sollte die Festigung und Reinigung der Oberflächen durch Findung geeigneter polymerer Festigungsmittel und Applikationsverfahren beinhalten, um so die Glasfenster erhalten und ihr optisches Erscheinungsbild verbessern zu können (Abb. 1).

Abb. 1:
Glasfenster im Westchor
des Naumburger Doms



Von den Glasfenstern wurden mehr als hundert Proben genommen, die mit FTIR- und Raman-Spektroskopie, Thermoanalytik und chromatographischen Methoden charakterisiert wurden. Die historisch für die Restaurierung der Fenster verwendeten Materialien konnten, insbesondere durch FTIR- und Raman-Spektroskopie, eindeutig identifiziert werden. Es handelt sich um unterschiedliche

historische Polyacrylharze aus den 40er und 60er Jahren, die als Festigungs- und Sprungklebungsmaterial verwendet wurden, und um Epoxidharze, die für Sprungklebungen genutzt wurden sowie anorganische Salze und Korrosionsprodukte. Abb. 2 zeigt zum Beispiel das Raman-Spektrum eines verwendeten Klebers an einer Glasbruchstelle, der sich eindeutig als Acrylat (Piaflex F20) identifizieren lässt.

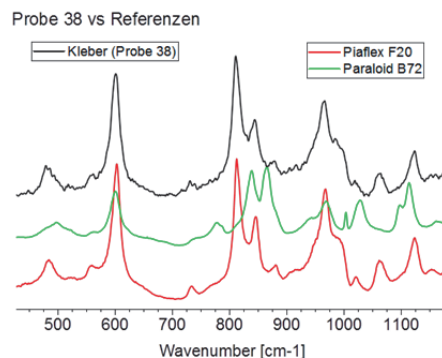


Abb. 2:
Raman-Spektren eines historischen Klebers (schwarz) und zweier Referenzsubstanzen, Acrylat (rot) und Epoxid (grün)

Zur Materialidentifizierung wurden portable Analysenmethoden für die Messung direkt am Fenster erprobt. Hierfür wurden FTIR- und Raman Spektrometer getestet (Abb. 3), mit denen sehr gute Resultate erreicht werden konnten.



Abb. 3:
Vor-Ort-Messung am ausgebautem Fenster mit Handheld Raman-Spektrometer

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Zur Aufklärung des Alterungsverhaltens der eingesetzten Materialien wurden repräsentative Modell-Glasproben hergestellt. Diese wurden durch UV-Bestrahlung und variierende Temperatur und Luftfeuchtigkeit künstlich gealtert. Die anschließende chemische Analytik zum Abbauverhalten und Alterungszustand der getesteten Polymermaterialien zeigte signifikante Änderungen in der Struktur der eingesetzten Acrylate und Epoxidharze. Abb. 4 zeigt als Beispiel Änderungen durch UV-Alterung im Raman-Spektrum des Acrylates Piaflex F20 in den grau unterlegten Bereichen. Es konnte festgestellt werden, dass das Lösungsmittel Toluol vor der Alterung noch im Acrylat vorhanden war, durch die UV-Bestrahlung aber komplett entfernt worden ist.

Piaflex F20

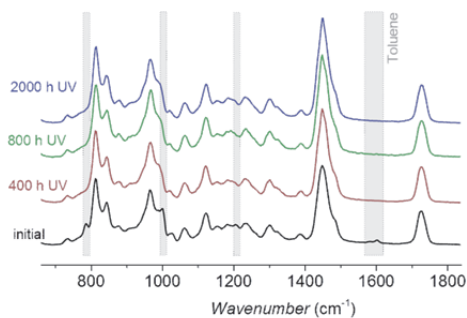


Abb. 4:
Raman-Spektren des Acrylates Piaflex F20 vor, während und nach UV-Alterung

Die Prüfungen zur Bestimmung der Zugfestigkeit und Schichthaftung (Abb. 5) der getesteten Polymermaterialien auf Glas vor, während und nach UV-Alterung ergaben sehr unterschiedliche Haftungseigenschaften für die getesteten Acrylate und Epoxide, die sehr stark von UV-Licht, Temperatur und Luftfeuchtigkeit abhängen.



Abb. 5:
Bestimmung der Schichthaftung von Polymerfilmen auf Glas

Die Ergebnisse der Schichthaftung werden in Abb. 6 für zwei historische Acrylate und ein Epoxid gezeigt. Das Epoxid Epilox zeigt eine deutlich höhere Haftfestigkeit als das Acrylat Piaflex F20. Beide werden durch UV-Alterung kaum beeinflusst. Das nachgestellte Doubliermaterial, das zum Aufkleben kompletterer Sicherungsgläser auf die historischen Gläser in den 40er Jahren verwendet wurde und ein Gemisch aus dem Acrylat-Copolymer Paraloid B72 mit Diisobutylphthalat als Weichmacher ist, zeigt dagegen eine sehr hohe Haftfestigkeit, die durch UV-Alterung dramatisch auf das Niveau des Epoxides Epilox reduziert wird. Grund hierfür ist der Verlust des Weichmachers, was durch Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektroskopie und Thermogravimetrie bestätigt wurde.

Layer adhesion test

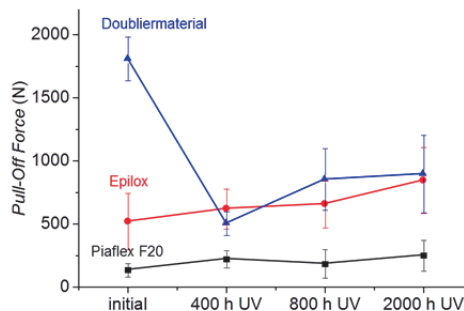


Abb. 6:
Schichthaftung zweier Acrylate und eines Epoxides vor, während und nach UV-Alterung (siehe Text)

Sponsor:
VolkswagenStiftung

Kooperationen:
Prof. C. Herm (Projektleiter), E. Kanaki,
Hochschule für bildende Künste Dresden
N. Sterzing, I. Trappiel, K. Rahfoth -
Restauratorinnen, Erfurt
Vereinigte Domstifter zu Merseburg und
Naumburg

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Keywords
solid-state NMR imaging
MAS imaging
contrast
imaging with chemical
information

Solid-state ^{31}P and ^1H chemical MR micro-imaging of hard tissues and biomaterials with magic angle spinning at very high magnetic field

Ulrich Scheler

Magnetic resonance imaging (MRI) is well established in medical diagnostics, however in its common implementation it is limited to the investigation of soft tissue. The combination with solid-state NMR line narrowing like magic angle sample spinning (MAS) enables the acquisition of high-resolution images in rigid materials as well. This approach facilitates the generation of contrast from NMR spectroscopic parameters or combining spatial resolution with multidimensional solid-state NMR.

NMR imaging of the rotating sample requires a magnetic gradient field to rotate simultaneously with the sample. While this initially had been achieved with dedicated equipment, modern spectrometers allow this using waveform generators for the magnetic field gradients.

An example is shown of MRI of a mouse tooth sample with embedding tissue studied at high magnetic field of 17.6 T. For comparison a high-resolution CT image is shown. The other three images are magnetic resonance images utilizing the possibilities for selectivity in NMR. In the hard tissue investigated here ^{31}P and ^1H NMR images have been detected.

In the ^1H images, the inorganic and the organic fraction have been selected respectively. The selection is based on chemical-shift selective excitation prior to the space encoding. As can be seen most clearly in the cross sections, the location of the inorganic protons coincides with the location of the phosphorous as expected in this model case. A complementary image is depicted localizing the organic protons in the system located in the pulp channels and the surrounding tissue.

The example shows, that hard tissue can be imaged using solid-state NMR imaging based on magic angle sample spinning. The distinct advantage is the possibility to generate contrast based on virtually any NMR information, as shown here based on a multinuclear approach and chemical shift in the protons.

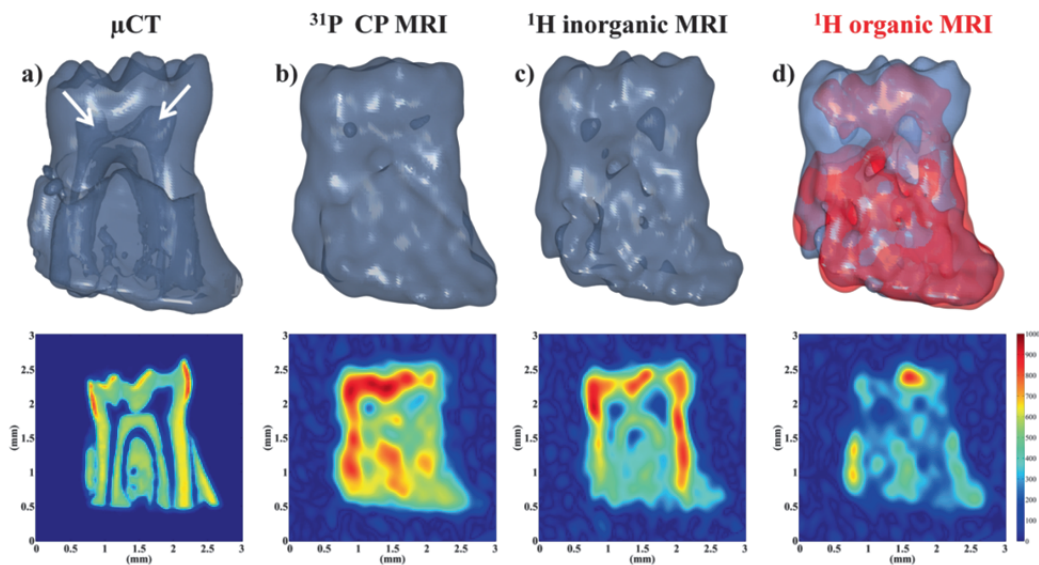


Fig. 1:
(a) 3D high-resolution μCT image of the mouse tooth sample (isotropic spatial resolution reduced to $27\ \mu\text{m}$).
(b) 3D ^{31}P CPMAS MR image recorded at a spinning frequency of 10 kHz using a CP contact time of 3 ms.

(c, d) 3D ^1H MAS MR chemically selective images of the
(c) OH- hydroxyl groups and
(d) aliphatic species in the mouse tooth sample.
The 3D images are shown as isosurface representation and 2D cross-sections taken along the pulp channels of the tooth are shown below the 3D images. The white arrows indicate the location of the pulp channels.

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Sponsors:

TGIR-RMN-THC FR3050 CNRS and BPI France, Université d'Orléans

Cooperation:

M. Yon, V. Sarou-Kanian, D. Massiot, F. Fayon
CNRS, CEMHTI UPR3079, Université d'Orléans
J.-M. Bouler, B. Bujoli
CEISAM, Université de Nantes, CNRS

- [1] U. Scheler, G. Schauß, B. Blumich, H. W. Spiess: *Solid State Nucl Magn Reson.* 1996,;6:375-88.
- [2] U. Scheler, J. J. Titmann, B. Blumich, H. W. Spiess: *J Magn Reson Ser A.* 1994; 107:251-4.
- [3] M. Yon, V. Sarou-Kanian, U. Scheler, J.-M. Bouler, B. Bujoli, D. Massiot, F. Fayon: *Scientific Reports* | 7: 8224 | DOI: 10.1038/s41598-017-08458-0.

Ion-pairing in cationic brushes revealed by electrokinetic experiments

Ralf Zimmermann, Susanne Stehl, Carsten Werner

Polymer brushes are used in a wide variety of demanding applications ranging from anti-fouling and antibacterial coatings, to controlled drug release, tailor-made tribological solutions, and affinity biosensorics. Both, electrically neutral polymers and polyelectrolytes are used as brush constituents to functionalize the surfaces of various bulk materials. Depending on the nature of the ionizable groups along the polymer chain, the structure of polyelectrolyte brushes can be tuned by the solution pH and electrolyte concentration. Furthermore, the ionized groups in the brush interact differently with kosmotropic and chaotropic ions of the Hofmeister series [1]. These interactions provide additional options to control properties such as wettability and adhesiveness of brush-based coatings.

To explore the tuning of charge and structure of poly(2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride) (PMETAC) brushes under different environmental conditions, we performed streaming current, surface conductivity, and swelling measurements at various pH values, salt compositions, and concentrations of aqueous electrolytes. As a starting point, we analyzed the streaming current, surface conductivity, and thickness of PMETAC brushes in 0.1 mM, 1 mM, and 10 mM KCl solutions as a function of solution pH [2]. Applying a recently developed theory for the electrohydrodynamics of diffuse soft interfaces [3], the obtained data were consistently analyzed considering a brush structure of gradually decreasing segment density in the outermost brush region (i.e., in the vicinity to the adjacent electrolyte solution). Surface conductivity measurements in highly diluted KCl solutions (< 1 mM) revealed that ion pairing takes place with Cl⁻ ions.

Analyzing the effects of different chaotropic anions on the brush charge and on the magnitude of ion pairing based on surface conductivity and swelling data collected in 1 mM KNO₃, KI, and KClO₄ solutions, we found an increasing amount of ion pairs formed in PMETAC brushes along the lyotropic series in the order Cl⁻ < NO₃⁻ < I⁻ < ClO₄⁻. The ion pair formation was completely reversible, i.e. the

Keywords

polymer brushes
electrokinetics
surface conductivity
lyotropic effects

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

Keywords
 polymer brushes
 collapse transition
 co-nonsolvency
 Flory parameter

surface conductivity and brush height recovered its original value upon changing the electrolyte back to 1 mM KCl solution. In contrast to other frequently applied surface analytical techniques, the introduced methodology allowed for the quantification of the fraction of quaternary ammonium groups that are electrically neutralized as a result of ion pair formation. The study further illustrates the complementarity of information obtained by combined streaming current and surface conductivity measurements: the former primarily reflects the charge and structure of the polymer/solution interphase, whereas the latter provides information on charge-triggered effects in the bulk of the brush. Future studies will aim at deciphering the relevance of the solvent-dependent brush structure for application-related properties of brush layers such as antibacterial performance.

A theoretical model for co-nonsolvency in polymer brushes

Jens-Uwe Sommer

Co-nonsolvency occurs if a polymer, for instance poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) which is soluble in two solvents, for instance water and methanol, shows a miscibility gap in the mixture of both solvents. This counter-intuitive phenomenon can be explained by a preference of the polymer for one of components which is called the co-nonsolvent (CNS). In that case the competition of the monomers for the CNS can cause a collapse of single polymer chains as has been shown recently [1]. Using the concept of preferential adsorption it is possible to show that polymer brushes can undergo a jump-like collapse transition under the influence of the CNS. This can have interesting applications for stimuli-responsive surfaces. The starting point for understanding this result is to consider a generalization of the free energy for the so-called Alexander-de-Gennes theory of polymer brushes by including the effect of adsorption of CNS on the monomers as illustrated in the lhs of Fig.1. This results in a mean-field type coupling between the monomers caused by bridges formed by the CNS which can be formulated for the free energy per monomer as

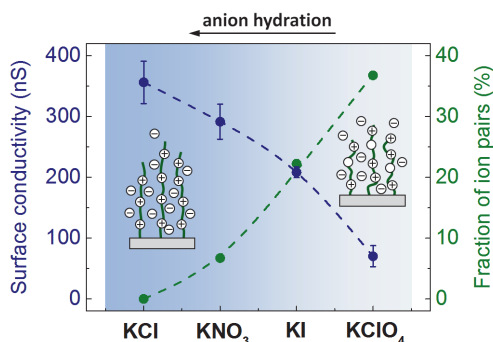
$$f_{attr} = -2 \epsilon \gamma \varphi (1 - \varphi) \cdot c$$

Here, the polymer brush has the concentration C , the amount of adsorbed CNS on the polymer is denoted by φ . The strength of the coupling is given by the microscopic interaction parameter ϵ . The adsorption equilibrium of CNS at a given value of the monomer concentration results in a concentration-dependent χ -parameter for the polymer brush which describes the effective interactions (attraction) between the monomers in the mixed solvent. The resulting free energy per monomer can be written in the following form [2]:

$$f(c) = -\chi(c) \cdot c + \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{c^2} + \left(\frac{1}{c} - 1\right) \ln(1 - c)$$

where the last two terms denote the free energy per monomer unit for the polymer brush with the grafting density σ , and the effective interaction parameter is given by

Fig. 1:
 Surface conductivity of PMETAC brushes in 1 mM KCl, KNO₃, KI, and KClO₄ solutions and fraction of ion pairs formed between the quaternary ammonium groups of the brushes and the anions of the different electrolytes.



Cooperation:

Dr. G. Gunkel-Grabole^a, Dr. J. Bünsow^b, Prof. W. T. S. Huck^c, University of Cambridge, Melville Laboratory for Polymer Synthesis; current affiliations: a) University of Basel, b) C. Kreul GmbH & Co. KG, c) Radboud University Nijmegen

Dr. J. F. L. Duval, CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux and Université de Lorraine

- [1] N. Vlachy, B. Jagoda-Cwiklik, R. Vácha, D. Touraud, P. Jungwirth, W. Kunz: Adv. Colloid Interface Sci. 146 (2009) 42-47.
- [2] R. Zimmermann, G. Gunkel-Grabole, J. Bünsow, C. Werner, W. T. S. Huck, J. F. L. Duval: J. Phys. Chem. C 121 (2017) 2915-2922.
- [3] R. Zimmermann, S. S. Dukhin, C. Werner, J. F. L. Duval: Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 18 (2013) 83-92.

Funktionale nanostrukturierte Grenzflächen und Polymersysteme

$$\chi(c) = \frac{\epsilon\gamma}{2} \left[1 - \frac{1}{4} \frac{(\mu + \epsilon)^2}{1 + \epsilon\gamma c} \right]$$

Most notable is the fact that the interaction parameter increases with increasing monomer concentration which can give rise to a discontinuous collapse transition of the brush when the CNS concentration/chemical potential is increased as displayed in Fig. 2. This is in contrast to the behavior of a polymer brush under a mere degradation of solvent quality, which shows a continuous crossover only. It can be shown that the concentration dependency of the interaction parameter gives rise to a new type of phase transition which originates in a negative third virial coefficient instead of the classical demixing transition which arises from a negative second virial coefficient [2].

The new concept for the CNS-polymer-interaction, which can be called the adsorption-attraction-model, can be applied to a number of other systems such as the demixing in multi-component polymer solutions, the collapse of dendrimers in CNS, and the collapse of gels in the presents of a mixed solvent.

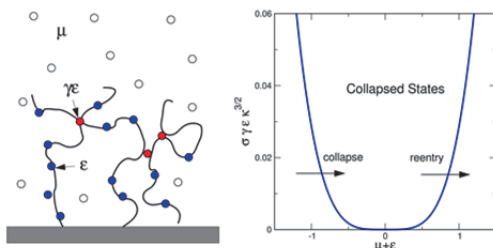


Fig. 1:

Left hand side: Sketch of the adsorption attraction model for the co-nonsolvency effect: CNS molecules (white circles) are distributed with a certain concentration in the common solvent which results in chemical potential μ . If close to a monomer CNS preferentially bind with the interaction strength ϵ (blue circles). The free energy can be further reduced by forming bridges between chains (red circles) which results in further decrease of energy by an amount of $\gamma\epsilon$. Bridging, in turn, leads to an effective attraction between monomers and eventually to a collapse of the brush.

Right hand side: Predicted phase diagram for a simplified model. By increasing the concentration/chemical potential of the CNS the brush collapses. The blue line indicates the instability of the non-collapsed state (spinodal). Further increase of the CNS concentration, however, leads to a reentry transition. The location and the intensity of the transition depends on the grafting density, σ .

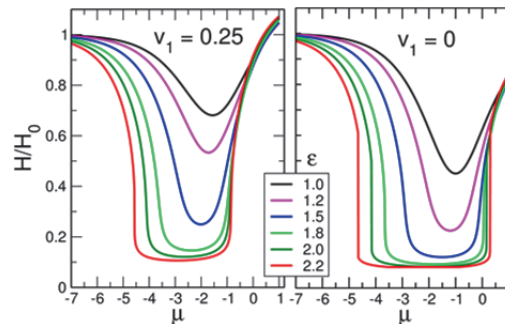


Fig. 2:

The reduced height of the brush as a function of the chemical potential of the CNS in the bulk. If the selectivity of the monomers for the CNS, ϵ is high enough, a jump-like collapse-transition occurs. The rhs displays the result of model given in the text, while the lhs shows the result for a more general model, where the additional excluded volume of the adsorbed CNS, v_1 , is taken into account. The latter gives rise to an asymmetric behavior for low and high concentrations of the CNS respectively. Here, H_0 denotes the height of the brush in the absence of CNS.

[1] D. Mukherji, C. M. Marques, K. Kremer: Nature Comm. 5, 4882 (2014).

[2] J.-U. Sommer: Macromolecules. 50, 2219 (2017).