
Kolloid-basierte Polymertemplate zur Herstellung hybrider und anorganischer poröser Architekturen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Dissertation

von

Steffen Vowinkel

Erstgutachter: Dr.-Ing. Markus Gallei
Zweitgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Darmstadt 2019

Tag der Einreichung: 1. März 2019
Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 2019

Vowinkel, Steffen: Kolloid-basierte Polymertemplate zur Herstellung hybrider und anorganischer poröser Architekturen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2019

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-82215

Tag der mündlichen Prüfung: 20.05.2019

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>



Für meine Familie



Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Dr.-Ing. Markus Gallei in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn seit Januar 2015 angefertigt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

Wissenschaftliche Veröffentlichungen als Erstautor

1. S. Vowinkel, C. Schäfer, G. Cherkashinin, C. Fasel, F. Roth, N. Liu, C. Dietz, E. Ionescu, M. Gallei
„3D-Ordered Carbon Materials by Melt-Shear Organization for Tailor-Made Hybrid Core-Shell Polymer Particle Architectures”
Journal of Materials Chemistry C, **2016**, 4, 3976 – 3986.
2. S. Vowinkel, F. Malz, K. Rode, M. Gallei
„Single-Source Macroporous Hybrid Materials by Melt-Shear Organization of Core-Shell Particles”
Journal of Material Science, **2017**, 52, 11179 – 11190.
3. S. Vowinkel, S. Paul, T. Gutmann, M. Gallei
„Free-Standing and Self-Crosslinkable Hybrid Films by Core-Shell Particle Design and Processing”
Nanomaterials, **2017**, 7, 390.
4. S. Vowinkel, A. Boehm, T. Schäfer, T. Gutmann, E. Ionescu, M. Gallei
„Pre-ceramic Core-Shell Particles for the Preparation of Hybrid Colloidal Crystal Films by Melt-Shear Organization and Conversion into Porous Ceramics”
Materials and Design **2018**, 160, 926 – 935.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus Kooperationen

5. C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu, M. Gallei
„One for all: Cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness”
Polymer Chemistry, **2016**, 7, 1129 – 1137.
 6. C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R.W. Stark, M. Biesalski, M. Gallei
„Redox-mediated flux control in functional paper”
Polymer, **2016**, 98, 429 – 436.
-

-
-
7. J. von Irmer, S. Vowinkel, D. Scheid, S. Schöttner, C. Rüttiger, M. Appold, M. Gallei
„Surface-initiated atom transfer radical polymerization of electrochemically responsive cobalt-methacrylates”
Polymer, **2017**, 122, 303 – 311.
 8. C. Rüttiger, S. Vowinkel, N. Herzog, K. Hofmann, E. Ionescu, M. Gallei
„POSS-Containing Polymethacrylates on Cellulose-Based Substrates: Immobilization and Ceramic Formation“
Coatings, **2018**, 8, 446.
 9. T. Schäfer, S. Vowinkel, H. Breitzke, M. Gallei, T. Gutmann
„Selective DNP Signal Amplification to Probe Structures of Core-Shell Polymer Hybrid Nanoparticles”
The Journal of Physical Chemistry C, **2019**, 123, 644 – 652.

Vorträge

10. S. Vowinkel, D. Scheid, M. Gallei
„Stimuli-responsive colloidal architectures and 3D porous membranes by melt-shear organization”
253rd ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts*, **2017**.
 11. S. Vowinkel
„Novel Concepts for Porous Hybrid Materials by Smart Design of Core-Shell Particles”
DWI/RWTH Aachen Summer School, **2017**.
 12. S. Vowinkel, M. Gallei
„Convenient One-Step Preparation of Isoporous Nanostructures by Melt-Shear-Organization”
Doktorandentag, TU Darmstadt, **2017**.
 13. S. Vowinkel, T. Winter, A. Schlander, M. Gallei
„Stimuli-responsive Porous Materials by Tailoring Hybrid-polymer Core-Shell Architectures”
255th ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts*, **2018**.
-

Poster

14. S. Vowinkel, S. Schöttner, T. Winter, M. Gallei
„Kolloid und Blockcopolymer basierte Template zur Herstellung isoporöser, hochgeordneter Membranen“
ProcessNet: Infotag „Advanced Materials“, **2016**.
 15. S. Vowinkel, M. Gallei
„Colloidal templates for the preparation of porous hybrid membranes via melt-shear organization”
5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, *Book of Abstracts*, **2017**.
 16. S. Vowinkel, M. Gallei
„Convenient One-Step Preparation of Isoporous Nanostructures by Melt-Shear-Organization”
253rd ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts*, **2017**.
 17. S. Vowinkel, M. Gallei
„Convenient One-Step Preparation of Isoporous Nanostructures by Melt-Shear-Organization”
Doktorandentag, TU Darmstadt, **2017**.
 18. S. Vowinkel, M. Rehahn, M. Gallei
„Convenient Preparation of Porous Architectures by Smart Particle Design and Processing”
Macromolecular Colloquium Freiburg, **2018**.
 19. S. Vowinkel, M. Gallei
„Tailor-made Core-Shell Particles and Shear-Induced Assembly for the Preparation of Isoporous Nanostructures”
255th ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts*, **2018**.
-

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Markus Gallei und Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn bedanken, die mir die Möglichkeit gegeben haben diese Arbeit anfertigen zu dürfen.

Besonders Dr.-Ing. Markus Gallei danke ich für die erstklassige Betreuung, viele Gespräche und Anregungen, die mich fachlich und persönlich weitergebracht haben und zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Des Weiteren gilt mein großer Dank allen meinen Kollegen aus dem Arbeitskreis, die mir eine unvergessliche Zeit bereitet haben, mich durch alle Höhen und Tiefen begleitet haben und immer hilfsbereit waren.

Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Christian G. Schäfer, Dr. Daniel Scheid, Dr. Christopher Alt und Dr. Sabrina Mehlhase bedanken, die mich hervorragend im F-Turm aufgenommen haben und von denen ich sehr viel lernen durfte.

Ebenso gilt mein herzlichster Dank für die wunderschöne Zeit dem „neuen“ F-Turm Tamara Winter, Julia Kredel, Annika Schlander, Martin Bitsch sowie dem immer in unserer Erinnerung bleibenden David Stock. Ihr habt es geschafft mir den Alltag zu erleichtern. Außerdem danke ich Sebastian Schöttner, Christian Rüttiger, Erik Uhlein und Michael Appold, die große Teile der Doktorandenzeit mit mir geteilt haben, für ihre stetige Unterstützung, sowie Cornelia Gräfin für ihre Hilfe in organisatorischen Fragen.

Für ihre engagierte Arbeit im Rahmen von Studien- und Abschlussarbeiten möchte ich mich bei Erik Althapp, Sebastian Balser, Anna Boehm, Marcella Drost, Jonas von Irmer, Annika Schlander und Cornelia Stuckert bedanken, die ich während meiner Zeit betreuen durfte.

Ich möchte mich außerdem bei PD Dr. Torsten Gutmann, Dr. Frank Malz und PD Dr. Emanuel Ionescu für die erfolgreichen wissenschaftlichen Kooperationen bedanken.

Außerdem danke ich allen Korrekturlesern für die kritische Betrachtung dieser Arbeit, insbesondere Sebastian Schöttner und Tamara Winter.

Ich danke allen meinen Freunden für ihren Rückhalt und offene Ohren auch außerhalb der Uni. Ein besonderer Dank geht hierbei an Martin Brodrecht und Sebastian Schöttner. Weiterhin möchte ich mich bei meinen Kommilitonen Martin Brodrecht, Ann-Kathrin Schönbein, Jonas Kind und David Rosenberger für eine unvergessliche Studienzeit bedanken.

Der größte Dank gilt meiner Familie und besonders meinen Eltern. Ihr habt mich mein ganzes Studium und während der Promotion unterstützt und immer wieder motiviert. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	ii
1. Einleitung	1
2. Stand der Forschung	4
2.1. Kolloidale Kristalle	4
2.2. Synthese monodisperser sphärischer Kolloide	7
2.2.1. Sphärische anorganische Kolloide	7
2.2.2. Sphärische Polymer-Kolloide	11
2.3. Präparation kolloidaler Kristalle	17
2.3.1. Verwendung der Schmelze-Scher-Organisation	19
2.4. Templat-Strategien zur Herstellung poröser Architekturen	22
2.5. Poröse Kohlenstoffmaterialien	25
2.5.1. Polyacrylnitril als Kohlenstoffpräkursor	26
2.6. Vernetzung von Polymeren	29
2.6.1. Strategien zur Vernetzung	30
2.6.2. Silane zur Oberflächenanbindung und Vernetzung	31
2.7. Präkeramische Polymere	34
2.7.1. Silizium-haltige präkeramische Polymere	36
3. Aufgabenstellung	38
4. Ergebnisse	41
4.1. Makroporöse Hybridmaterialien über die Schmelze-Scher-Organisation ausgehend von Kern-Schale-Partikeln	41
4.2. Freistehende und selbstvernetzende Hybridfilme ausgehend von Kern-Schale-Partikeln und deren Verarbeitung	56
4.3. 3D-geordnete Kohlenstoffmaterialien mittels der Schmelze-Scher-Organisation auf Basis maßgeschneiderter hybrider Kern-Schale-Partikel Architekturen	74
4.4. Präkeramische Kern-Schale-Partikel zur Herstellung kolloidal kristalliner Filme mittels der Schmelze-Scher-Organisation und Umwandlung in poröse Keramiken	87
5. Zusammenfassung und Ausblick	99
6. Literaturverzeichnis	102

Abkürzungsverzeichnis

1D, 2D, 3D	ein-, zwei-, dreidimensional
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AHPCS	Allylhydridopolycarbosilan
ALMA	Allylmethacrylat
BIOS	<i>bending-induced oscillatory shear</i>
CMC	kritische Mizellenbildungskonzentration
CVD	<i>chemical vapor deposition</i>
DLS	dynamische Lichtstreuung
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HIPE	<i>high internal phase emulsion</i>
HT	Hochtemperatur
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MCM-41	<i>Mobil Composition of Matter No. 41</i>
MEMO	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
MPSEt	3-Methacryloxypropyltriethoxysilan
MPSIsoprop	3-Methacryloxypropyltriisopropoxysilan
MPSMeEt	3-Methacryloxypropyltris(methoxy-ethoxy)silan
NMR	Kernspinresonanz
PCS	Polycarbosilan
PDC	<i>polymer-derived ceramic</i>
PEA	Polyethylacrylat
PET	Polyethylenterephthalat
PFcMA	Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl-ferrocencarboxylat)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSAN	Poly(styrol-co-acrylnitril)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous 15</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan
TGA	Thermogravimetrische Analyse
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

1. Einleitung

Die Natur offenbart uns eine faszinierende Vielfalt an porösen Materialien, darunter Schwämme im Ozean, deren Poren mit Wasser gefüllt sind und der Nahrungsaufnahme dienen, Gesteinsschichten im Boden, die von Grundwasser durchzogen sind oder als Erdölreservoir dienen sowie Teile der menschlichen Knochen, deren Poren von Knochenmark durchdrungen sind. Inspiriert durch diese Materialien mit ihren spezifischen Eigenschaften ist die Herstellung poröser Materialien für hochtechnologische Anwendungen von besonderem Interesse. Einen der bekanntesten Vertreter stellt hierbei die Aktivkohle dar, welche sich beispielsweise aus Holz herstellen lässt und ihre Anwendung, sowohl im Bereich der Medizin, als auch in der Wasserfiltration findet.^[1, 2]

Poröse Materialien können nicht nur an ihrer äußeren Oberfläche mit Substanzen in Wechselwirkung treten, sondern besitzen durch die hohe Porosität eine große spezifische Oberfläche. Diese steht, durch das gesamte Material hinweg, für Wechselwirkungen zur Verfügung und stellt deshalb eine interessante Plattform für die Wissenschaft dar. Dabei liegt die Herausforderung bei der Herstellung poröser Materialien in der Kontrolle über die Größe, Form und Einheitlichkeit der Poren und der Unterstrukturen, aus denen die Poren aufgebaut werden.^[3]

Nach der Definition der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) lassen sich Poren bezüglich ihrer Größe einteilen. Hierbei wird zwischen Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (2 – 50 nm) und Makroporen (> 50 nm) unterschieden.^[4] Weiterhin kann eine Unterscheidung zwischen offenen und geschlossenen Poren getroffen werden. Offene Poren bieten die Möglichkeit des Stofftransports, während dies in geschlossenen Porensystemen nicht möglich ist und diese sich deshalb z.B. für die thermische Isolation eignen.^[5]

Im Bereich der mikroporösen Materialien sind sogenannte Zeolithe sehr weit verbreitet. Zeolithe sind Alumosilikate aus einem periodischen dreidimensionalen Netzwerk, die zum Teil als Mineralien in der Natur vorkommen, aber auch künstlich hergestellt werden können. Der Vorteil mikroporöser Materialien liegt in ihrer besonders hohen spezifischen Oberfläche.^[6]

Zu den mesoporösen Materialien gehören z.B. die porösen Silikamaterialien MCM-41 (*Mobil Composition of Matter No. 41*) und SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous 15*). Sie sind nach ihrem ersten Herstellungsort, der *Mobil Oil Corporation* und der *University of California, Santa Barbara* benannt und werden ausgehend von formgebenden Mizellen synthetisiert, die mit einem Sol-Gel-Präkursor infiltriert werden.^[7] Basierend auf solchen Silika-Templaten lassen sich ebenfalls mesoporöse polymere Überstrukturen herstellen.^[8]

Die Auswahl an unterschiedlichen Substanzen ist auf diesem Gebiet nahezu unbegrenzt, da die Porengröße nach oben offen ist. Ein typisches Beispiel für ein makroporöses Material auf Polymerbasis sind z.B. Polyurethanschäume. Makroporöse Keramiken auf der Basis von z.B. Aluminiumoxid oder Siliziumcarbid sind ebenfalls weit verbreitet.^[9]

Solche porösen Strukturen eignen sich damit als Basistechnologie mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. Eine Auswahl möglicher Anwendungen ist in Abbildung 1 zusammengefasst.

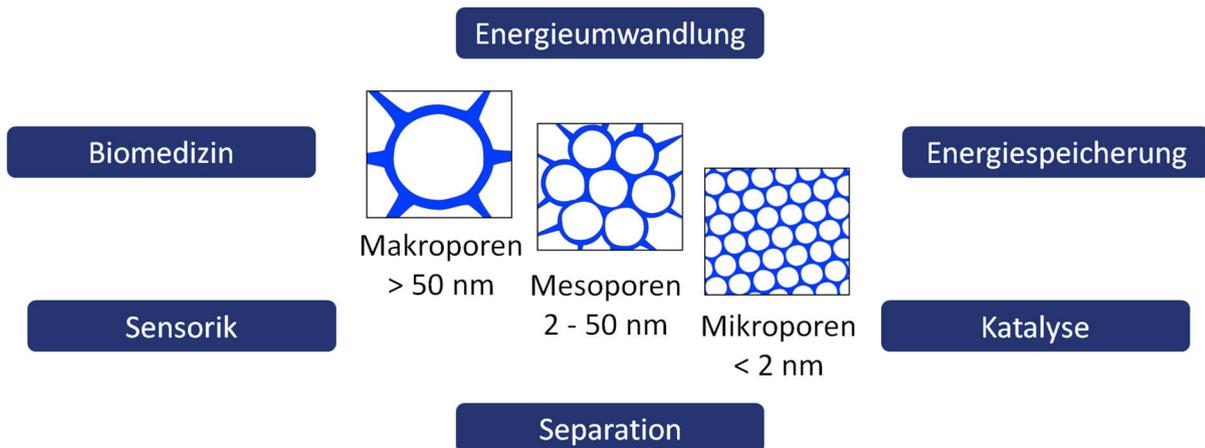


Abbildung 1: Überblick über mögliche Anwendungsgebiete poröser Materialien. Abbildung in Anlehnung an Su *et al.*^[1]

In den Bereichen der Energiespeicherung und -umwandlung wird die Anwendung poröser Materialien im Zuge der steigenden Technologisierung der Gesellschaft immer wichtiger werden. Dort werden solche Materialien z.B. in Solar- und Brennstoffzellen oder für die Energiespeicherung in Lithium-Ionen-Akkus oder anderen Batterietypen verwendet.^[1] In der Katalyse oder Photokatalyse fungieren solche Materialien vor allem als Trägermaterialien und bieten eine hervorragende Zugänglichkeit zum aktiven Zentrum des Katalysators. Aufgrund der zunehmenden Umweltbelastung des Trinkwassers werden poröse Materialien weiterhin zur Adsorption von Schadstoffen, wie z.B. Schwermetalle, Farbstoffe oder organische Moleküle, angewendet.^[10-12]

Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind z.B. Flüssig- oder Gaschromatographieverfahren, welche zur Stoffseparation eingesetzt werden.^[13] In der Gassensorik kommen poröse Strukturen zur Kontrolle chemischer Reaktionen oder im Bereich der Umweltanalytik zum Einsatz.^[14-16] Ein anderes Beispiel im Bereich der Sensorik ist die Detektion von Sprengstoffen.^[17] Zu den biomedizinischen Anwendungsgebieten für poröse Strukturen gehören die Bereiche der Gewebezüchtung (*tissue engineering*), des Wirkstofftransports (*drug delivery*) oder der Enzym-Immobilisierung.^[18-20]

Die aufgezeigten Anwendungsgebiete bieten ein großes Potential für weitere Forschungsansätze im Bereich der porösen Materialien und bilden damit die Grundlage zur Untersuchung in dieser Arbeit. In diesem Zusammenhang besteht die Herausforderung insbesondere in der Entwicklung neuer Syntheserouten für maßgeschneiderte Kern-Schale-Partikel und der gleichzeitigen Kombination von Prozessierungsmethoden zur effizienten Überführung in poröse Architekturen. Die dazu eingesetzten Strategien werden im Folgenden näher erläutert.

2. Stand der Forschung

Im folgenden Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten theoretischen Hintergründe dargestellt. Die elementare Grundlage ist die Präparation kolloidaler Kristalle ausgehend von gezielt designten Kern-Schale-Partikeln, sodass sowohl die Möglichkeiten zur Synthese geeigneter Kern-Schale-Partikel als auch die Verarbeitung zu kolloidalen Kristallen großer Bestandteil der folgenden Abschnitte sind. Aufgrund dessen wird insbesondere auf das Verfahren der Schmelze-Scher-Organisation zur Präparation kolloidaler Kristalle eingegangen. Des Weiteren steht die anschließende Überführung in poröse Architekturen im Vordergrund dieser Arbeit. Dabei wird einerseits auf die Synthese- und Verarbeitungsmethoden und andererseits auf verschiedene Einsatzmöglichkeiten solcher Materialien eingegangen. Dazu wird ein Einblick in drei relevante Teilbereiche gegeben: (I) Poröse Kohlenstoffmaterialien, (II) Vernetzungsstrategien für Polymere sowie (III) präkeramische Polymere und daraus resultierende poröse Keramiken.

2.1. Kolloidale Kristalle

Das Prinzip des Aufbaus größerer Strukturen aus der Kombination kleinerer Strukturen ist in der Natur ein weit verbreitetes Phänomen und erstreckt sich über verschiedenste Materialien und Größenordnungen. Ein Beispiel für eine solche geordnete Struktur ist der sogenannte kolloidale Kristall.

Ein kolloidaler Kristall bezeichnet die Anordnung von sphärischen Kolloidpartikeln in einem ausgedehnten Bereich, dessen Aufbau sich mit einem Kristall auf atomarer Ebene vergleichen lässt. Die Eigenschaften eines kolloidalen Kristalls hängen vor allem von der Zusammensetzung des Materials, der Partikelgröße und der Einheitlichkeit der Partikel ab.

In der Natur lässt sich diese Struktur z.B. in einem Opaledelstein (Abbildung 2) wiederfinden, der aus monodispersen Silika-Partikeln im Größenbereich zwischen 150 nm und 300 nm besteht, die in einer dichtesten Kugelpackung angeordnet sind.^[21]



Abbildung 2: Fotografie eines Opaledelsteins. © Rob Lavinsky, iRocks.com unter der Lizenz CC-BY-SA-3.0.

Wie aus der Fotografie des Opaledelsteins ersichtlich ist, sind hier einzigartige optische Eigenschaften zu beobachten. Die Farbe des Opals entsteht durch die Bragg-Reflexion in Abhängigkeit der Partikelgröße, die in Korrelation zum Netzebenenabstand d steht, sowie der einfallenden Wellenlänge des Lichts λ und des Einfallswinkels θ (Gleichung 1).^[22]

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{(Gleichung 1)}$$

Solche Materialien, die aufgrund ihrer periodischen Ordnung in der Lage sind, elektromagnetische Wellen zu beeinflussen, werden photonische Kristalle genannt. Dieser Effekt lässt sich mit dem Verhalten eines Halbleiters vergleichen, der die Ausbreitung von Elektronen beeinflussen kann.

An dieser Stelle ist die Unterscheidung zwischen photonischen Kristallen und kolloidalen Kristallen wichtig. Der photonische Kristall ist über seine Eigenschaft zur Beeinflussung der Ausbreitung von Photonen definiert, wohingegen der kolloidale Kristall über den strukturellen Aufbau aus Kolloiden definiert ist, unabhängig von seinen optischen Eigenschaften.^[23, 24]

Der photonische Kristall muss jedoch nicht zwingend aus sphärischen Kolloiden (wie beim kolloidalen Kristall) aufgebaut sein, sondern lässt sich auch aus 1D- und 2D-Strukturen herstellen. Die Grundlage der theoretischen Beschreibung photonischer Kristalle legten Yablonovitch und John bereits im Jahre 1987.^[25, 26] Dieser in der Natur zu beobachtende Effekt lässt sich durch die gezielte Synthese und Anordnung von Kolloiden künstlich nachahmen. Basierend darauf ist es möglich, maßgeschneiderte Materialien zu generieren, die eine vollständige photonische Bandlücke aufweisen. Dadurch kann die Ausbreitung der Photonen innerhalb des Materials gezielt eingestellt werden, was z.B. für die Herstellung von lichtleitenden Fasern aus photonischen Kristallen (*photonic crystals fibers*) ausgenutzt werden kann.^[27]

Die besonderen optischen Eigenschaften spielen in dieser Arbeit nur eine untergeordnete Rolle, weshalb an dieser Stelle auf die Arbeiten von Joannopoulos, Johnson, Winn und Meade verwiesen werden soll, die ausführlich die Grundlagen photonischer Kristalle beleuchten.^[24]

Unabhängig von den optischen Eigenschaften bildet insbesondere die Herstellung kolloidaler Kristalle und darauf aufbauenden Strukturen einen essentiellen Bestandteil dieser Arbeit. Grundlage für die Herstellung solcher hochgeordneten kolloidalen Strukturen ist die Synthese monodisperser sphärischer Kolloide, welche im folgenden Kapitel ausführlich beschrieben wird.

2.2. Synthese monodisperser sphärischer Kolloide

Aufgrund der Tatsache, dass Partikel auf der Nanometerskala eine deutlich höhere Grenzfläche besitzen, unterscheiden sich ihre Eigenschaften signifikant von deren Bulk-Materialien. Dieser Aspekt bildet damit die Grundlage für das große Interesse an der Synthese von Nanopartikeln. Darüber hinaus kann über die Auswahl der Materialien für solche Partikel, die sowohl aus anorganischen, organischen oder auch aus hybriden Materialien bestehen können, ein großer Eigenschaftsbereich abgedeckt werden. Ein weiterer, für diese Arbeit wichtiger, Hintergrund ist die Größe und Einheitlichkeit der Partikel, da monodisperse Partikel eine der Grundvoraussetzungen zur Herstellung kolloidaler Kristalle ist.

Im Folgenden wird deshalb ein Überblick über geeignete Methoden zur Herstellung monodisperser sphärischer Kolloide gegeben.

2.2.1. Sphärische anorganische Kolloide

Die Auswahl anorganischer Partikel für eine bestimmte Anwendung hängt vor allem von den gewünschten Eigenschaften ab. So weisen z.B. die nur wenige Nanometer großen *Quantum Dots*, die in der Regel aus Halbleitermaterialien wie z.B. aus CdSe oder InGaAs bestehen können, einzigartige optische und elektronische Eigenschaften auf, was sich auf die geringe Größe der Partikel zurückführen lässt. Sie besitzen dadurch diskrete elektronische Zustände und sind in ihren Eigenschaften den Atomen sehr ähnlich. Abhängig von Material und Form sind sie in der Lage, Licht einer bestimmten Wellenlänge auszusenden. Dieses variable Eigenschaftsprofil macht sie besonders für Solarzellen^[28] oder Displayanwendungen^[29] interessant.

Eines der Grundprinzipien zur Herstellung anorganischer Materialien und Kolloiden ist der Sol-Gel-Prozess. Diese nasschemische Methode wird dazu genutzt kolloidale Partikel, Beschichtungen, Fasern oder polymere Netzwerke aufzubauen. Der schematische Ablauf des Sol-Gel-Prozesses ist in Abbildung 3 dargestellt.

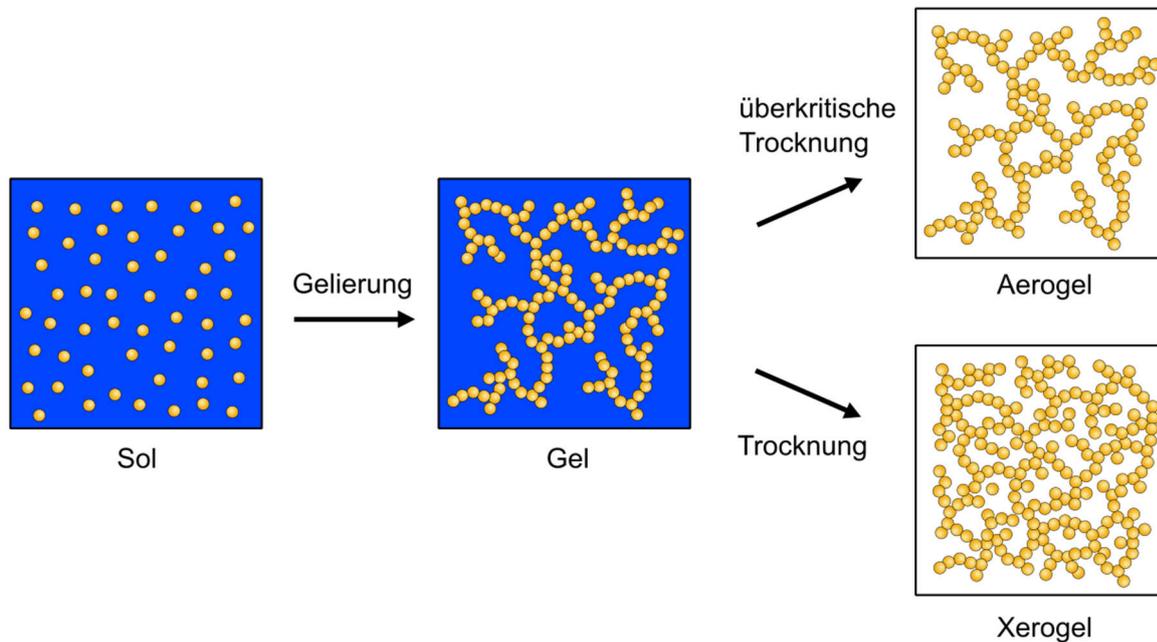


Abbildung 3: Schematischer Ablauf des Sol-Gel-Prozesses zur Bildung eines polymeren Netzwerkes.

Als Ausgangsstoffe für den Sol-Gel-Prozess werden in der Regel niedermolekulare Präkursoren aus Metallalkoxiden, wie beispielsweise Titanetraethanolat oder Tetraethoxysilan (TEOS) eingesetzt. Durch eine wässrige Hydrolyse und anschließender Kondensation der Präkursoren wird eine wässrige Dispersion aus Partikeln gebildet, das sogenannte Sol. Weitere Kondensationsreaktionen sowie die physikalische Aggregation führen anschließend zur Bildung des Gels, einem miteinander verbundenen dreidimensionalen Netzwerk. Diese Gelierung ist mit einem starken Anstieg der Viskosität verbunden. Eine Trocknung des Gels unter überkritischen Bedingungen, unter erhöhtem Druck und Temperatur oberhalb des kritischen Punktes, erhält die dreidimensionale Struktur des Netzwerkes und ein hochporöses Aerogel wird generiert. Bei der Trocknung unter Normalbedingungen kollabiert und schrumpft die Struktur und es entsteht ein Xerogel.

Für die Anwendung in Beschichtungen kann das hergestellte Sol direkt auf eine Oberfläche appliziert werden. Kolloidale Partikel können ebenfalls direkt aus dem Sol gewonnen werden.^[30]

Zur Herstellung kolloidaler Kristalle aus anorganischen Materialien sind vor allem Silika-Partikel sehr weit verbreitet. Dies liegt an der schon 1968 von Stöber *et al.* etablierten Synthesemethode, die es erlaubt, monodisperse Partikel herzustellen.^[31] Der Stöber-Prozess ist ein Sol-Gel-Prozess, bei dem TEOS in einem Alkohol, unter der Verwendung von Ammoniak als Katalysator, hydrolysiert und die erhaltenen Silanole anschließend unter Bildung eines Silikanetzwerkes kondensieren (Abbildung 4).

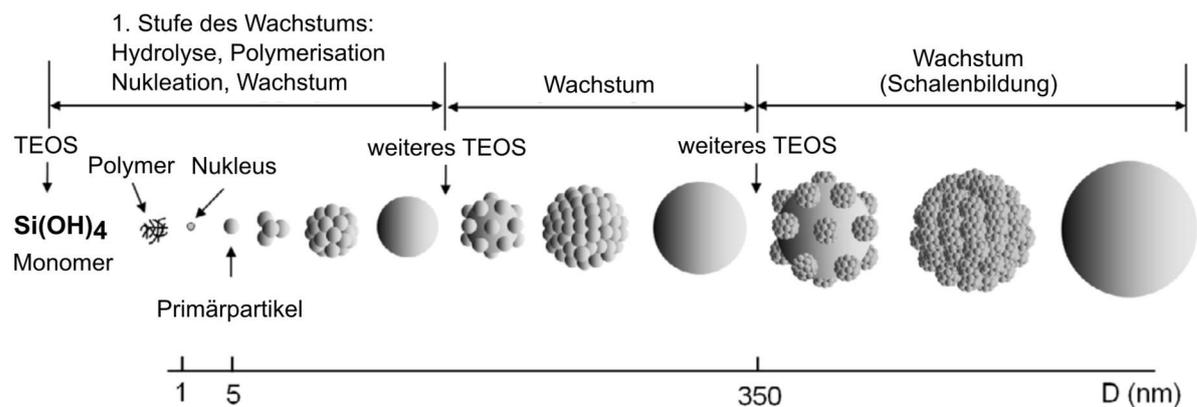


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Stöber-Prozesses mit schrittweisem Wachstum. Abbildung in Anlehnung an Masalov *et al.*^[32] © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

Die daraus hervorgehenden monodispersen Partikel können einen Durchmesser von 50 nm bis hin zu $2 \mu\text{m}$ aufweisen. Ausgehend von Saat-Partikeln kann durch einen schrittweisen Wachstumsprozess die Monodispersität der erhaltenen Partikeln noch weiter gesteigert werden, da sich aufgrund der Tatsache, dass kleine Partikel stärker wachsen als größere, ein selbstschärfender Prozess ergibt. Gleichzeitig muss hierfür jedoch die Sekundärnukleation während des Wachstums verhindert werden.^[33] Neben dem Einsatzbereich z.B. in der Katalyse, der Sensorik oder für den Transport von Wirkstoffen (*drug-delivery*) sind solche monodispersen Partikel hervorragend für die Verarbeitung zu kolloidalen Kristallen geeignet.^[34-36]

Im Bereich der Synthese von Silika-Partikeln ist es möglich, neben der etablierten sphärischen Morphologie, auch Partikel mit anderen Formen wie z.B. monodisperse, stäbchenförmige Partikel herzustellen, welche besonders zur Untersuchung anisotroper Effekte geeignet sind und darüber hinaus die Fähigkeit besitzen, flüssigkristalline Phasen auszubilden.^[37, 38]

Analog zu der beschriebenen Route für Silika-Partikel lassen sich ebenfalls Partikel auf der Basis von Titandioxid durch die Hydrolyse von Titan-Alkoxy-Verbindungen mit einer Größe zwischen 300 nm und 600 nm herstellen.^[39, 40] Im Vergleich zu Silika-Partikeln ist die Synthese von TiO_2 -Partikeln wesentlich anspruchsvoller, da die Hydrolyse der Titan-Verbindungen deutlich schneller erfolgt. Zur Gewährleistung monodisperser Partikel ist es hingegen notwendig, eine gute Kontrolle über die Nukleation zu erreichen.

Partikel aus Titandioxid besitzen jedoch ein interessantes Eigenschaftsprofil wie beispielsweise einen deutlich höheren Brechungsindex, was sie besonders für optische Anwendungen interessant macht. Durch Kalzinierung oder geeignete Hydrothermalsynthese ist eine Überführung der amorphen TiO_2 -Struktur in eine Anatas- oder Rutil-Kristallstruktur

möglich.^[41] Insgesamt ermöglicht die Sol-Gel-Chemie den Zugang zu einer Vielzahl weiterer Verbindungen die z.B. im Review von Hench und West zusammengefasst sind.^[30]

Neben Silika und Titandioxid können ebenfalls Nanopartikel aus Edelmetallen wie Silber oder Gold hergestellt werden. Eine besondere Eigenschaft dieser Partikel ist das Auftreten der sogenannten Oberflächenplasmonenresonanz, welche auf der Anregung der Materie mit Licht basiert und die rote Farbe einer kolloidalen Golddispersion erklärt. Die künstliche Herstellung von Goldnanopartikeln hatte ihren Ursprung in den Arbeiten von Turkevich *et al.* im Jahre 1951 und basiert auf der Reduktion der Tetrachlorogoldsäure (HAuCl₄) mit Natriumcitrat.^[42] Die erhaltenen Goldpartikel liegen im Größenbereich von 10 bis 25 nm und können z.B. in der optischen Sensorik, Katalyse oder auch in biomedizinischen Anwendungen eingesetzt werden.^[43, 44]

Eine weitere Klasse anorganischer Partikel, die immer mehr in den Fokus aktueller Forschung rückt, sind magnetische Eisenoxid-Partikel. Mögliche Anwendungsgebiete liegen hier im Bereich von magnetischen Fluiden, der Katalyse, biomedizinischen Anwendungen oder auch der Datenspeicherung.^[45, 46] Die besten magnetischen Eigenschaften zeigen Eisenoxid-Partikel, deren Größe unterhalb eines kritischen Bereichs von 10 bis 20 nm liegt, da dort eine einzige magnetische Domäne vorliegt. Dadurch besitzen die magnetischen Einzelpartikel ein hohes magnetisches Moment und zeigen ein schnelles Ansprechverhalten bei Anlegen eines externen magnetischen Feldes.^[47]

Die beiden häufigsten Formen magnetischer Eisenoxid-Partikel sind Magnetit (Fe₃O₄) und Maghemit (γ -Fe₂O₃), deren Synthese über eine Kopräzipitation von Eisen(II)- und Eisen(III)-Salzen durch Zugabe einer Base im wässrigen Medium erfolgt. Die erhaltenen Magnetit-Partikel können anschließend durch Oxidation in Maghemit überführt werden.^[47]

Wie in den vorherigen Absätzen gezeigt, existiert im Bereich der anorganischen Nanopartikel eine Vielzahl an unterschiedlichen Ausgangsmaterialien und den damit zusammenhängenden Eigenschaftsprofilen sowie anschließenden Anwendungsmöglichkeiten. Neben dem direkten Einsatz reiner anorganischer Nanopartikel, können diese Materialien mit Polymeren kombiniert werden. Zur Realisierung finden hierbei insbesondere Funktionalisierungsstrategien ihren Einsatz. Eine dieser Strategien, die in dieser Arbeit ihre Anwendung findet, basiert auf der Verwendung des bifunktionellen 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), welches einerseits über die Trimethoxy-Gruppe in der Lage ist, z.B. an Silika-Partikel anzubinden und andererseits über die Methacrylat-Funktion die Möglichkeit der Polymerisation bietet. Damit kann eine kovalente Verbindung zwischen einem anorganischen Material und einem Polymer hergestellt werden.^[48, 49] Diese Strategie kann z.B. für die Herstellung nanokompositärer Kern-Schale-

Partikel eingesetzt werden, die entweder aus einem anorganischen Kern und einer Polymer Schale oder umgekehrt aufgebaut sind. Weitere Möglichkeiten zur Synthese polymerer Kolloide werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

2.2.2. Sphärische Polymer-Kolloide

Die Synthese polymerer Kolloide kann über verschiedene Polymerisationsmethoden in heterogener Phase durchgeführt werden. Darunter fallen vor allem die Emulsions-, und Suspensions- sowie die Dispersions- und Fällungspolymerisation. Weiterhin existiert die Methode der Miniemulsionspolymerisation.

Die Wahl der Polymerisationsmethode hängt zunächst von der Auswahl der Monomere, aber auch von den Anforderungen an die Größe der Partikel bzw. deren Monodispersität ab.^[50, 51]

In der folgenden Tabelle 1 ist eine Übersicht über typische Partikelgrößen aufgezeigt, die mit den verschiedenen Polymerisationsmethoden hergestellt werden können, sowie die Möglichkeit der Herstellung monodisperser Partikel dargestellt.

Tabelle 1: Übersicht über die typischen Partikelgrößen, die sich mittels der folgenden Polymerisationsmethoden herstellen lassen, sowie die Möglichkeit zur Herstellung monodisperser Partikel.

	Typische Partikelgröße	Monodisperse Partikel
Emulsionspolymerisation	30 nm – 500 nm	Ja
Suspensionspolymerisation	500 nm – 5 mm	Nein
Dispersionspolymerisation	300 nm – 15 μ m	Ja
Miniemulsionspolymerisation	50 nm – 500 nm	Ja

Diese Polymerisationsarten gehören zu den Heterophasen-Polymerisationen, was die Anwesenheit verschiedener Phasen während der Polymerisation impliziert. Als Produkt werden Polymerdispersionen erhalten, in denen Polymerpartikel in einem Dispergiermedium fein verteilt vorliegen.

Bei der Suspensionspolymerisation sind sowohl das Monomer als auch der Initiator nicht im Dispersionsmedium löslich. Im Auftaktschritt wird das Monomer in der wässrigen Phase durch einen Rührer dispergiert und gleichzeitig durch die Zugabe von Schutzkolloiden stabilisiert. Anschließend erfolgt der Start der Polymerisation durch einen Initiator, der in den vorliegenden Monomertröpfchen löslich ist. Aufgrund dessen findet die Polymerisation vorwiegend in den Monomertröpfchen statt. Die Partikelgröße ist von mehreren Faktoren, wie z.B. der Rührgeschwindigkeit, dem Monomeranteil sowie der Art und Menge an

Schutzkolloiden abhängig. Eine Synthese monodisperser Partikel und somit die Voraussetzung zur Generierung kolloidalen Kristalle ist jedoch mit der Suspensionspolymerisation nicht möglich.^[50, 52]

Die Dispersionspolymerisation ist eine spezielle Variante der Fällungspolymerisation. Zu Beginn der Polymerisation liegen Monomer und Initiator homogen im Lösungsmittel vor. Durch die einsetzende Polymerisation kommt es zur Bildung von Oligomeren und kurzen Polymerketten bis zu einem kritischen Molekulargewicht, ab welchem das Polymer nicht mehr im Lösungsmittel löslich ist und ausfällt. Zu diesem Zeitpunkt fungiert die Polymerkette als Nukleationskeim und es kommt zur Bildung von Primärpartikeln, welche durch weiteres Monomer quellen und polymerisieren. Das Wachstum der Partikel wird durch die Zugabe von Tensiden oder Schutzkolloiden stabilisiert. Ohne die Verwendung von Stabilisatoren agglomerieren die gebildeten Partikel.^[50, 53-55]

Bei der Miniemulsionspolymerisation handelt es sich um eine relativ neue und vielseitige Methode, die erstmals 1973 von Ugelstad *et al.* beschrieben wurde und die Herstellung verschiedener Polymere und strukturierter Materialien in Partikelform ermöglicht.^[56] Sie besteht aus zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, die durch das Anlegen von hohen Scherkräften, z.B. durch die Behandlung mit Ultraschall oder durch die Verwendung eines Hochdruckhomogenisators, in eine kontinuierliche und eine Tröpfchenphase überführt werden. Durch die Zugabe eines Tensids und eines zusätzlichen Co-Stabilisators, welcher in der Tröpfchenphase wesentlich besser löslich ist als in der kontinuierlichen Phase, werden die Tropfen stabilisiert. Dies führt zum Aufbau eines osmotischen Druckes, der die sogenannte Ostwald-Reifung von kleinen zu größeren Kolloiden verhindert. Die Polymerisation kann in den Tröpfchen oder an der Grenzfläche der Tröpfchen durchgeführt werden, wodurch entweder Partikel oder Vesikel gebildet werden können. Weiterhin ist die Polymerisation in solchen „Nanokontainern“ nicht auf radikalische Polymerisationen begrenzt.^[57, 58] Es lassen sich auch anionische^[59], kationische^[60] und andere Polymerisationsarten^[61-63] darin durchführen. Die eingesetzten Co-Stabilisatoren bleiben anschließend in den gebildeten Partikeln erhalten, was sich negativ auf die Eigenschaften auswirken kann.

Diese Übersicht über verschiedene Heterophasen-Polymerisationen zeigt die Vielseitigkeit dieser Art von Reaktionsführung. Die Methode mit der größten Reichweite und Relevanz ist jedoch die Emulsionspolymerisation, die sich für eine Vielzahl verschiedener Vinylmonomere, Diene sowie Acrylate und Methacrylate eignet. Vor allem im industriellen Maßstab, zeichnet sie sich durch die hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig hohen Molekulargewichten aus. Zusätzlich bietet sie den Vorteil einer sehr guten Wärmeabfuhr aufgrund des Einsatzes von Wasser als Polymerisationsmedium. Gleichzeitig stellt im

wässrigen Medium die zunehmende Viskosität des Polymerlatex erst ab hohen Massenanteilen ein Problem dar, wodurch potentiell gefährliche Situationen, wie das Auftreten des Trommsdorf-Norrish-Effekts, effektiv verhindert werden können. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit zur Herstellung monodisperser Partikel, weshalb sie auch in dieser Arbeit von höchster Wichtigkeit ist.^[50, 51]

In der klassischen Emulsionspolymerisation ist das Monomer im verwendeten Lösungsmittel (Wasser) unlöslich, wohingegen der Initiator im Wasser löslich ist. Das Monomer wird im Wasser fein dispergiert. Durch die Zugabe von Tensiden kann das Monomer in den Monomertröpfchen, mit einer Größe von 1-10 μm , vorliegen. Oberhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration (CMC) lagern sich Tenside zu 5-10 nm großen Mizellen zusammen, in die das Monomer eingelagert werden kann. Zu diesem Zeitpunkt sind ebenfalls eine große Anzahl an unbesetzten Mizellen vorhanden. In der folgenden Abbildung sind die vorliegenden Bestandteile und der Ablauf der Emulsionspolymerisation schematisch dargestellt.^[50]

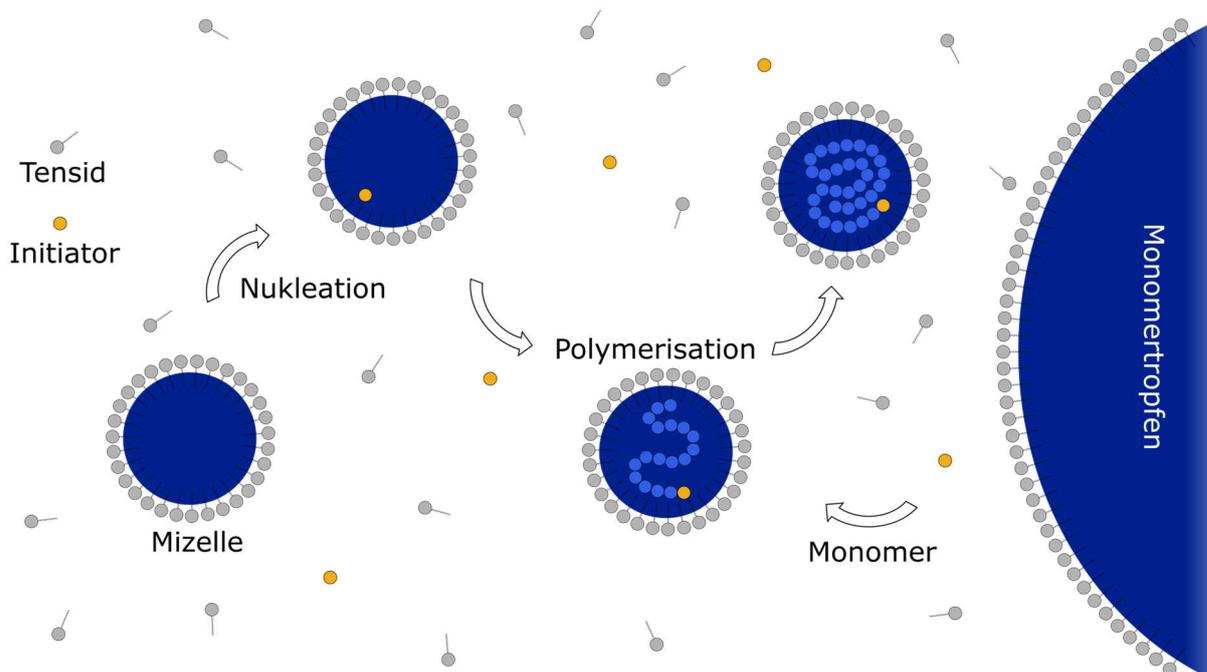


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation.

In den Arbeiten von Harkins^[64, 65] sowie Smith und Ewart^[66] erfolgt die Einteilung der Emulsionspolymerisation in drei Phasen: die Keimbildungsphase, die Wachstumsphase und die Verarmungsphase. Außerdem entwickelten sie die Theorie der mizellaren Nukleation, bei der in der wässrigen Phase Radikale gebildet werden, die anschließend in die Mizellen eindringen und dort die Polymerisation starten.

Später wurde von Fitch und Tsai die homogene Nukleation beschrieben, wobei davon ausgegangen wird, dass ein geringer Anteil des Monomers im Wasser gelöst ist und sich unter Ausbildung eines Makroradikals an das Initiatorradikal anlagern kann.^[67] Diese Makroradikale können entweder durch ihre geringe Polarität in die Mizelle eindringen oder die wachsende Polymerkette fällt aus der Lösung aus und wird durch Tenside stabilisiert. Eine Polymerisation in den Mizellen ist dabei statistisch deutlich wahrscheinlicher, da die Anzahl an Mizellen (ca. 10^{18} pro cm^3) wesentlich größer ist als die Anzahl an Monomertropfen (ca. 10^{10} pro cm^3). Gleichzeitig unterscheidet sich durch die geringe Größe der Mizellen im Vergleich zu den Monomertropfen die Oberfläche signifikant.^[50, 68]

Am Ende der Keimbildungsphase sind alle Mizellen mit einer wachsenden Polymerkette besetzt und die Anzahl der Polymerpartikel bleibt konstant. Damit beginnt die Wachstumsphase und Monomer diffundiert, aufgrund eines sich einstellenden Gleichgewichts zwischen Quelldruck und Grenzflächenspannung, kontinuierlich aus den Monomertropfen in die Mizellen. Dadurch wird ebenfalls die Polymerisationsgeschwindigkeit konstant gehalten, wodurch die Partikel kontinuierlich wachsen. Der zeitliche Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit ist dazu in Abbildung 6 gezeigt.

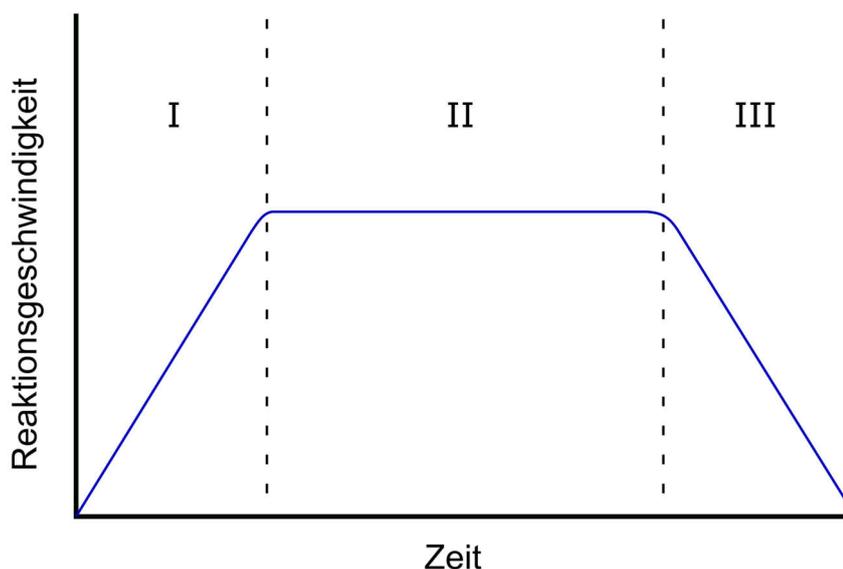


Abbildung 6: Zeitlicher Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit während der Emulsionspolymerisation und Einteilung in Keimbildungsphase (I), Wachstumsphase (II) und Verarmungsphase (III).

Basierend darauf lassen sich besonders gut monodisperse Partikel aufbauen, da kleine Partikel stärker wachsen als große Partikel. Dieser selbstschärfende Prozess führt mit steigender Partikelgröße zu einer höheren Monodispersität.

Unter diesem Gesichtspunkt ist es ebenfalls wichtig, dass die Keimbildungsphase möglichst schnell abgeschlossen ist, um ein gleichmäßiges Wachstum in der nachfolgenden Wachstumsphase zu gewährleisten.

Die Reaktion tritt in die Verarmungsphase ein, sobald keine Monomertropfen mehr vorhanden sind. Daraufhin sinkt die Monomerkonzentration in den Mizellen und die Reaktionsgeschwindigkeit fällt bis zum Ende der Polymerisationsreaktion ab. Die entstandenen Latexpartikel werden auch nach Abschluss der Polymerisation durch Tenside stabilisiert, welche die Agglomeration verhindern.

Weiterhin ist es möglich, die Keimbildungsphase der Polymerisation zu überspringen und direkt in die Wachstumsphase einzusteigen. Dies geschieht im Rahmen der sogenannten Saat-Polymerisation, wobei eine separat hergestellte Dispersion aus Saat-Partikeln vorgelegt wird, auf die anschließend polymerisiert werden kann. Dadurch ist es möglich bei mehreren Ansätzen einer Syntheserieihe konsistente Partikelgrößen zu erhalten.^[69]

Einen wichtigen Aspekt dieser Arbeit bildet der Aufbau monodisperser Partikel. Dazu muss die Sekundärnukleation verhindert werden, da ansonsten Fehlpartikel entstehen können und eine polydisperse Partikelcharge erhalten wird. Die Sekundärnukleation basiert auf der Bildung von Oligomerradikalen, welche anschließend (I) in der Lage sind, in eine Mizelle einzutreten oder (II) die Kettenlänge des Oligomerradikals solange steigt, bis daraus ein neuer Partikel gebildet wird. (III) Das Oligomerradikal kann in einen bereits existierenden Partikel eintreten oder (IV) terminiert mit einem anderen Radikal in der wässrigen Phase. Um dies zu verhindern, muss sowohl die Initiatorkonzentration als auch die Monomerkonzentration gezielt gesteuert werden, um die Bildung der Oligomerradikale zu beeinflussen. Ebenfalls sollte die Emulgatorkonzentration möglichst gering gehalten werden und unterhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration liegen, um das Vorliegen freier Mizellen verhindern zu können.^[70, 71]

Die Emulsionspolymerisation lässt sich sowohl in einer *batch* Variante, als auch semikontinuierlich und kontinuierlich durchführen. Bei einer *batch* Emulsionspolymerisation werden alle Komponenten gleichzeitig im Reaktor vorgelegt. Hierbei ist die Wachstumsphase zeitlich begrenzt und damit der selbstschärfende Wachstumsprozess der Partikel eingeschränkt, was die Herstellung monodisperser Partikel nicht immer ermöglicht.

Bei der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation werden alle Bestandteile kontinuierlich zugefügt, wobei gleichzeitig der entstehende Polymerlatex abgezogen wird.

Bei der semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation wird kontinuierlich eine Monomeremulsion zugegeben, weshalb hier eine deutlich bessere Reaktionskontrolle möglich ist. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit eine spezielle Form der semikontinuierlichen

Variante eingesetzt, die sogenannte *starved-feed* Emulsionspolymerisation. Hierbei wird eine Monomeremulsion mit einer Geschwindigkeit langsamer als der Reaktionsgeschwindigkeit zudosiert und die Reaktion künstlich in der Verarmungsphase gehalten. Dadurch lässt sich die Partikelgröße sehr genau einstellen, da das Partikelwachstum in direkter Korrelation zur zudosierten Monomeremulsion steht. Zusätzlich verhindert die geringe Zutropfgeschwindigkeit eine Anreicherung des Monomers und führt damit zu einer Reaktion in der Nähe der Partikeloberfläche, sodass der Partikel kontinuierlich wächst. Zeitgleich entspricht die Monomerzusammensetzung dadurch der späteren Zusammensetzung im Polymer. Aus diesem Grund ist mit dieser Methode ein kontrollierter Aufbau monodisperser Kern-Schale-Partikel möglich. Der Aufbau der Kern-Schale Morphologie wird zusätzlich durch die Mikrophasenseparation der gebildeten Schichten begünstigt.

Unabhängig von der hier eingesetzten *starved-feed* Variante ermöglicht die mehrstufige oder semikontinuierliche Reaktionsführung durch die Verwendung verschiedener Monomere den Aufbau unterschiedlicher Partikelarchitekturen.^[69] Die Strukturen entstehen durch die Mikrophasenseparation der verschiedenen Polymere aufgrund unterschiedlicher Mischungsenthalpien sowie Polaritäten und Kettenlängen der einzelnen Phasen. In einer theoretischen Arbeit von Duda *et al.* wurden für diese schrittweise Emulsionspolymerisation mittels Monte-Carlo-Simulation verschiedene Morphologien, darunter die Kern-Schale-Struktur, Himbeer-, Janus-, Sandwich-, Salami- sowie inverse Kern-Schale-Strukturen vorhergesagt (Abbildung 7) und konnten damit experimentelle Ergebnisse bestätigen.^[72]

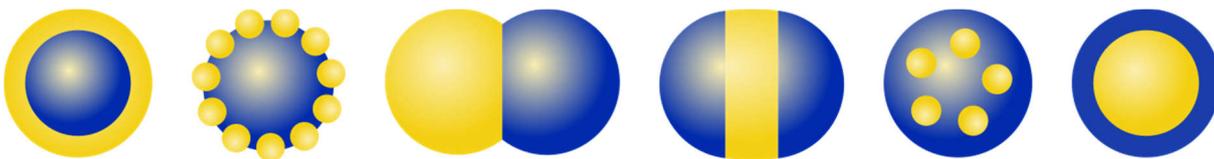


Abbildung 7: Phasenmorphologien die sich über die semikontinuierliche Emulsionspolymerisation einstellen lassen. Von links nach rechts: Kern-Schale-, Himbeer-, Janus-, Sandwich-, Salami- und inverse Kern-Schale-Morphologie. Abbildung in Anlehnung an Duda *et al.*^[72]

Eine spezielle Variante der Emulsionspolymerisation ist die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation, die sich durch den Verzicht auf Tenside auszeichnet. Die Nukleation erfolgt dadurch vorwiegend durch die Präzipitation von Makroradikalen. Gleichzeitig erfolgt die Stabilisierung der wachsenden Partikel durch Oligomere, die einen hydrophilen Initiator als Endgruppe besitzen und damit einen Tensidcharakter aufweisen.^[73, 74]

Ausgehend von solchen anorganischen oder polymeren Kolloiden lassen sich verschiedene Nanostrukturen herstellen. Eines dieser Prinzipien ist die Herstellung kolloidaler Kristalle, welches einen wesentlichen Teil dieser Arbeit einnimmt und folgend im nächsten Kapitel näher beschrieben ist.

2.3. Präparation kolloidaler Kristalle

Der Bereich der Nanotechnologie ist ein ständig wachsendes Gebiet mit immer weiter steigenden Ansprüchen an Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren. Zur Herstellung von Nanostrukturen können grundlegend zwei Strategien eingesetzt werden. Die *Top-down* Methode geht von einer großen Struktur aus, die nachträglich in ein Nanomaterial überführt wird oder es kann eine Feinstruktur in das Material eingebracht werden. Dies kann z.B. durch einen Mahlvorgang in einer Planetenkugelmühle oder durch die Verwendung von Lithographie-Techniken, wie der Fotolithographie oder Soft-Lithographie, erreicht werden.^[75]

Dem gegenüber steht der sogenannte *Bottom-up* Ansatz, welcher den Aufbau supramolekularer Strukturen durch die Selbstassemblierung (*self-assembly*) kleinerer Bausteine zu einer größeren Überstruktur bezeichnet. In der Natur und Technik ist dieser Prozess ebenfalls sehr weit verbreitet und wird durch das Erreichen eines energetischen Gleichgewichtszustandes angetrieben.^[76, 77] Die Größenbereiche der herstellbaren Strukturen mit der *Top-down* und *Bottom-up* Methode überlagern sich zwischen Nanometern und Mikrometern. In genau diesem Bereich ist die Herstellung kolloidaler Architekturen angesiedelt. Charakteristische Eigenschaften für die Anordnung sphärischer Kolloide sind die Ordnung, die Längenskala und die Porosität. Der Ordnungsgrad kann hierbei gesteuert werden und lässt sich zwischen ungeordneten, amorphen Zuständen (*colloidal glasses*), teilgeordneten Zwischenzuständen und hochgeordneten kolloidalen Kristallen einstellen. Im Hinblick auf die Längenskala ist eine weitere Differenzierung in die Partikelgröße sowie die Größe der kolloidalen Architektur notwendig. Die Größenskala der Kolloide und deren fundamentale Ähnlichkeit zu Atomen ermöglicht die einfache Analyse von Ordnungsprozessen. Kolloidale Kristalle verfügen zudem, aufgrund des freien Volumens welches die Partikel umgibt, über eine hohe innere Oberfläche.^[78]

Die Präparation kolloidaler Kristalle ausgehend von monodispersen sphärischen Kolloiden, nimmt in dieser Arbeit eine zentrale Rolle ein. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf verschiedene Strategien zum Aufbau solcher Partikelarchitekturen eingegangen.

Eine der einfachsten Methoden zur Herstellung eines kolloidalen Kristalls ist die Sedimentation, bei der die Partikel in Abhängigkeit der Partikelgröße und der Dichte sedimentieren und dadurch eine Anordnung der Partikel impliziert wird. Typischerweise wird dieser Vorgang in Kombination mit dem Eintrocknen der überstehenden Dispersion durchgeführt. Dieser Prozess ist vergleichsweise langsam, kann aber durch erhöhte Temperaturen beim Eintrocknen beschleunigt werden, was sich wiederum negativ auf die Qualität des erhaltenen kolloidalen Kristalls auswirken kann. Aus diesem Grund muss eine Abwägung zwischen der Temperatur und der Zeit, die das System für die Selbstanordnung

benötigt, erfolgen. Weitere simple Methoden zum Erhalt eines kolloidalen Kristalls sind zudem die Zentrifugation oder Filtration. Bei der Zentrifugation wird durch die anliegende Zentripetalkraft ein kolloidaler Kristall am Boden des Zentrifugiergefäßes abgeschieden, wohingegen bei der Filtration die Selbstanordnung der Partikel auf dem Filtermedium stattfindet und das Dispersionsmedium abfiltriert wird.^[78, 79]

Im Gegensatz zu diesen Methoden lassen sich durch die Verwendung einer vertikalen Abscheidung (Abbildung 8) die Bedingungen bei der Herstellung eines kolloidal kristallinen Films deutlich besser kontrollieren, wodurch Filme mit weniger Defekten und geringeren polykristallinen Anteilen hergestellt werden können. Bei der vertikalen Abscheidung wird ein Substrat senkrecht in eine Dispersion aus den abzuschneidenden Partikeln gestellt. Anschließend wird das Substrat entweder langsam herausgezogen oder das Dispersionsmedium kontrolliert verdunstet, was in einer Kristallisation der Partikel am Meniskus des Dispergiermediums, welcher sich an der Oberfläche des Substrates ausbildet, resultiert.^[80, 81] Darüber hinaus bietet diese Methode die Möglichkeit, zwei unterschiedliche Arten von Partikeln auf jeweils eine Seite des Substrats abzuschneiden, wie von Takeda *et al.* gezeigt werden konnte.^[82]

Eine weitere Alternative zur Herstellung kolloidaler Kristalle basiert auf der Methode der Rotationsbeschichtung (*spin-coating*), bei der dünne Filme auf einem Substrat aufgebracht werden können (Abbildung 8). Hierfür wird die Dispersion auf das Substrat gegeben und anschließend durch die Rotation homogen auf dem Substrat verteilt, sodass die Partikel in der Lage sind, einen kolloidalen Kristall auszubilden. Der Vorteil dieser Methode besteht insbesondere in der hohen Geschwindigkeit, mit der eine hochgeordnete kolloidale Struktur generiert werden kann.

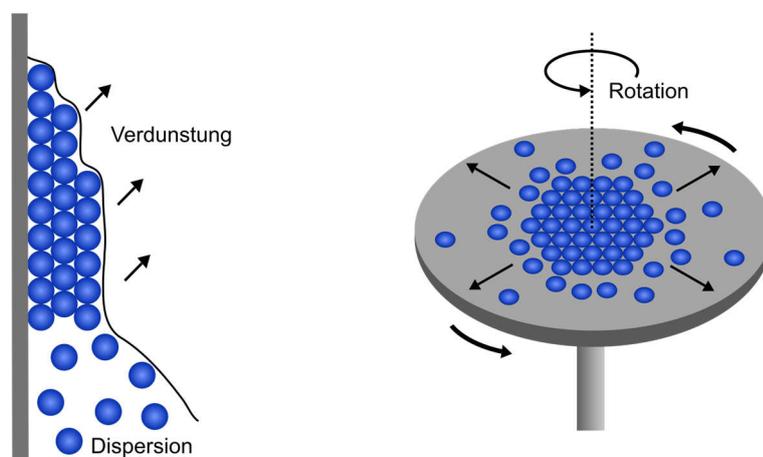


Abbildung 8: Methoden zur Selbstanordnung von kolloidalen Partikeln mittels der vertikalen Abscheidung (links) und des *spin-coatings* (rechts).

In den Arbeiten von Jiang *et al.* ist es gelungen, dass *spin-coating* auf der Größenskala eines Wafers mit einem Durchmesser von 10 cm durchzuführen. Hierbei wird eine mit Monomer versetzte Silika-Dispersion verwendet, die unter der Zugabe eines UV-Initiators nach dem *spin-coating* polymerisiert werden kann. Durch diese Kombination kann ein kolloidaler Kristall aus Silika-Partikeln in einer Polymermatrix hergestellt werden. Im Hinblick darauf ist dieses Verfahren und dessen Größenskala mit den Herstellungsmethoden in der Halbleiterindustrie kompatibel.^[83]

Gleichzeitig führt die Verwendung einer Polymermatrix, welche den kolloidalen Kristall umgibt, zu mechanisch stabilen Materialien und stellt demnach eine weit verbreitete Technologie dar. In der Arbeit von Jiang wird das Matrixmaterial bereits während der Herstellung des kolloidalen Kristalls eingebracht und anschließend polymerisiert. Eine ähnliche Variante ist für die Herstellung von kolloidalen Kristallen mittels der vertikalen Abscheidung bekannt. Die von Aizenberg *et al.* entwickelte *Coassembly*-Strategie ermöglicht es, durch die Zugabe eines TEOS-basierten Sol-Gel-Präkursors rissfreie kolloidale Kristalle mittels vertikaler Abscheidung herzustellen.^[84]

Alternativ lässt sich eine mechanische Stabilisierung durch eine Infiltration des kolloidalen Kristalls erreichen. Dazu werden in der Regel orthogonale Systeme verwendet, bei denen anorganische kolloidale Kristalle mit Monomer- oder Polymerlösungen infiltriert werden^[8] oder kolloidale Kristalle aus Polymeren durch die Verwendung von Sol-Gel-Präkursoren mit einer anorganischen Matrix umhüllt werden.^[85, 86] Durch die Verwendung solcher Infiltrationsstrategien ist ebenfalls eine Modulation der Eigenschaften des Materials möglich. Somit lassen sich z.B. durch einen veränderten Brechungsindexkontrast unterschiedliche optische Eigenschaften im Material generieren. Basierend auf dieser Strategie ist es ebenfalls möglich, Inversopale und dreidimensional poröse Strukturen herzustellen, worauf in Kapitel 2.4 genauer eingegangen wird.

2.3.1. Verwendung der Schmelze-Scher-Organisation

Eine sehr effiziente Route zur Herstellung kolloidaler Kristalle bietet das Verfahren der Schmelze-Scher-Organisation, welches am ehemaligen Deutschen Kunststoff Institut (DKI) in Darmstadt entwickelt wurde.^[87-90] Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, ausgehend von monodispersen Kern-Schale-Partikeln, die aus einem harten Kern und einer weichen, fließfähigen Schale bestehen, einen kolloidal kristallinen Film herzustellen. Hierfür werden die aus der Dispersion getrockneten Kern-Schale-Partikel in einer Uniaxialpresse zwischen zwei Trennfolien aus Polyethylenterephthalat (PET), die eine bessere Ablösbarkeit des Films von den Pressplatten gewährleisten sollen, erhöhter Temperatur und Druck ausgesetzt. Unter

diesen Bedingungen wird die Schale der Partikel fließfähig und es kommt durch ein radiales Fließprofil zu einer Ausrichtung der Partikel, resultierend in einem kolloidalen Kristall aus Kernpartikeln, welche in einer Matrix aus dem Schalenmaterial eingebettet sind (Abbildung 9).

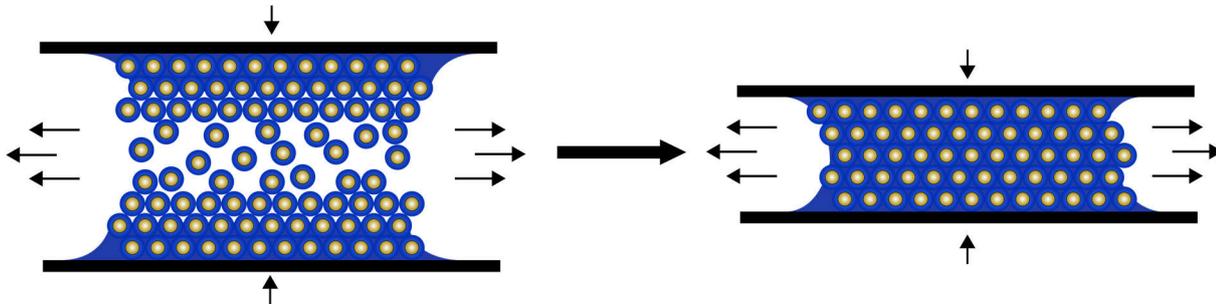


Abbildung 9: Verfahren der Schmelze-Scher-Organisation zur Herstellung eines Opalfilms durch Anlegen von Druck und Temperatur.

Grundvoraussetzungen zur Herstellung geeigneter Kern-Schale-Partikel für die Verarbeitung mittels des Schmelze-Scher-Verfahrens sind (I) ein harter Kern, der sich während des Pressvorgangs nicht verformen kann und (II) eine an den Kern angebundene Schale, um das Auseinanderfließen von Kern und Schale zu verhindern. Typischerweise erfolgt die Herstellung geeigneter monodisperser Kern-Schale-Partikel über eine semikontinuierliche Emulsionspolymerisation, bei der vernetzte Polymerkerne hergestellt werden. Anschließend können die Kerne durch die Verschaltung mit einer Zwischenschicht mit zusätzlichen Pfropfkernen ausgestattet werden, die gleichzeitig eine Anbindung an die Schale vermitteln sollen. Als Monomer für die Zwischenschicht ist das Allylmethacrylat (ALMA), aufgrund seiner unterschiedlich reaktiven Doppelbindungen, weit verbreitet. Weiterhin ist das Verfahren nicht ausschließlich auf Polymerkerne begrenzt. Die Verwendung von anorganischen Kernen z.B. aus Silika ist ebenfalls möglich.^[91]

Eine weitere Besonderheit dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, kolloidale Kristalle ohne Dispersionsmedium herstellen zu können. Ebenso können rissfreie Filme generiert werden, was mit den zuvor beschriebenen Methoden, wie der vertikalen Abscheidung, nicht ohne weiteres möglich ist. Eine Variante, rissfreie Filme in der vertikalen Abscheidung zu erhalten, ist die von Aizenberg *et al.* entwickelte *Coassembly*-Strategie.^[84]

Das Verfahren der Schmelze-Scher-Organisation besitzt jedoch einen weiteren entscheidenden Vorteil – die Skalierbarkeit. Mittels der Schmelze-Scher-Organisation lassen sich rissfreie Filme von mehreren Zentimetern Durchmesser herstellen. Durch die Verwendung eines Extruder- und Walzen-Aufbaus ist es bereits gelungen, eine kontinuierliche Verarbeitung solcher kolloidal kristallinen Filme zu erreichen.^[92] Darüber hinaus kann durch die

Verwendung des sogenannten BIOS-Prozesses (*bending-induced oscillatory shear*) eine weitere Erhöhung des Ordnungszustandes innerhalb des kolloidalen Kristalls erreicht werden.^[93]

Dieses Verfahren wurde zunächst zur Herstellung weicher elastomerer Opalfilme genutzt, welche unter mechanischer Belastung eine reversible Färbveränderung zeigen. Die dazu eingesetzten Kern-Schale-Partikel bestehen aus einem mit Butandioldiacrylat (BDDA) vernetzten Polystyrol (PS) Kern, einer Zwischenschicht aus Ethylacrylat (EA) und ALMA sowie einer Schale aus EA. Bei der anschließenden Compoundierung im Extruder werden UV-Vernetzer in das Material eingebracht, sodass nach der Verarbeitung in der Schmelze-Scher-Organisation und einer Bestrahlung mit UV-Licht ein elastomerer Film erhalten wird (Abbildung 10).^[89, 94]



Abbildung 10: Kern-Schale-Partikel vor der Verarbeitung und Foto eines Opalfilms nach der Schmelze-Scher-Organisation aus drei verschiedenen Blickwinkeln.

Darauf aufbauend wurde die Synthese von Kern-Schale-Partikeln mit funktionellen Monomeren etabliert. In den Arbeiten von Schäfer *et al.* konnten unter anderem multi-Stimuli responsive Opalfilme entwickelt werden, die durch den Einfluss von Licht, Temperatur oder mechanischen Kräften ihre Reflexionsfarbe verändern.^[91, 95, 96] In den Arbeiten von Scheid *et al.* wurden redox- und magnetisch-schaltbare Opalfilme auf Basis eines Metallopolymers, dem Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl-ferrocencarboxylat) (PFcMA) sowie daraus abgeleiteten Eisenoxid-haltigen Partikeln, untersucht.^[97, 98]

Damit bietet das Verfahren der Schmelze-Scher-Organisation eine hervorragende Möglichkeit zur skalierbaren Herstellung von riss- und substratfreien kolloidal kristallinen Filmen auf Basis von gezielt designten Kern-Schale-Partikeln.

2.4. Templat-Strategien zur Herstellung poröser Architekturen

Ausgehend von kolloidal kristallinen Strukturen bietet die Herstellung von porösen Architekturen oder insbesondere von Inversopalen ein hohes Anwendungspotential im Bereich der Sensorik, als Batteriematerialien, für Display-Anwendungen oder in der Medizin.^[91, 99-104]

Die Form und Größe solcher porösen Strukturen lässt sich hervorragend durch die Verwendung von Templat-Strategien einstellen. Grundlegend lässt sich beim Einsatz von Templat-Strategien zwischen dem sogenannten *soft templating* und dem *hard templating*^[105, 106] unterscheiden. Das *soft templating* basiert auf der Verwendung kolloidaler Strukturen, wie z.B. Emulsionen, deren Tropfen die Struktur geben. Alternativ können amphiphile Moleküle, die in der Lage sind Mizellen zu bilden, eingesetzt werden und als strukturgebendes Element dienen.^[105, 107]

Zu den weichen Templat-Strategien gehört auch das *emulsion templating*, welches ausgehend von einer Emulsion, die aus einer wässrigen und einer organischen Phase besteht, eine hervorragende Strategie zur Herstellung von porösen Strukturen bietet. Zu dieser Strategie gehört beispielsweise die Herstellung der sogenannten PolyHIPEs (*high internal phase emulsion*), die in Abbildung 11 gezeigt ist.

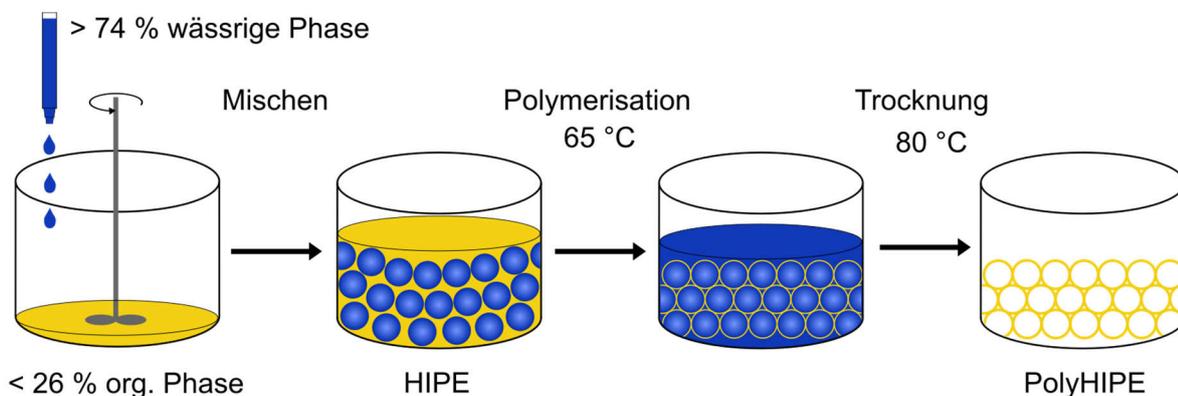


Abbildung 11: Schematische Darstellung zur Herstellung eines PolyHIPE. Abbildung in Anlehnung an M. Silverstein.^[108]

Die Synthese solcher Materialien basiert auf der Bildung einer Emulsion mit einem hohen Anteil der dispergierten Phase (wässrige Phase) von mehr als 74 vol% (HIPE, *high internal phase emulsion*), die durch die Zugabe von Tensiden stabilisiert wird. Anschließend kann eine Polymerisation durchgeführt werden, wobei das Monomer in der dispergierten, wässrigen Phase vorliegt und nach dem Prinzip einer Emulsions- oder Suspensionspolymerisation polymerisiert werden kann. Für die Synthese eines porösen PolyHIPEs liegt das Monomer in

der organischen, kontinuierlichen Phase vor, welches dort polymerisiert wird und eine Polymermatrix ausbildet. Während der Polymerisation kann es zur Koaleszenz und Ostwald-Reifung der Tropfen kommen, was schließlich zu Verknüpfungspunkten an den dünnsten Stellen der kontinuierlichen Monomorphase führt und damit die wässrige Phase zu einer kontinuierlichen Phase macht, was die Poren im späteren Material definiert. Anschließend wird die wässrige Phase entfernt und die polymerisierte Matrix bildet eine durchgehende makroporöse Porenstruktur, den sogenannten PolyHIPE.^[108, 109]

Diese vielseitige und skalierbare Methode ermöglicht die Herstellung poröser Architekturen für verschiedenste Anwendungen wie z.B. von porösen Trägermaterialien für Katalysatoren oder Materialien für biomedizinische Anwendungen.^[110, 111]

Beim *hard templating* werden hingegen kolloidale Partikel z.B. aus Polymeren oder Silika eingesetzt.^[112, 113] Eine der bekanntesten *hard templating* Strategien ist das sogenannte *colloidal crystal templating*, wobei ausgehend von kolloidalen Kristallen die Herstellung poröser Architekturen möglich ist. Hierbei dient der kolloidale Kristall als Templat und die umgebende Matrix bildet nach Entfernung des Templats die poröse Struktur. Die Herstellung kolloidaler Kristalle als Grundlage für diese Templat-Strategie ist bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, ausgehend von der vertikalen Abscheidung oder des *spin-coatings* sind jedoch die Zwischenräume des kolloidalen Kristalls mit Luft gefüllt. Diese Zwischenräume lassen sich durch Infiltrationstechniken entweder mit Sol-Gel-Präkursoren^[114, 115] oder mit Monomerlösungen infiltrieren,^[116] um eine stabile Matrix für den kolloidalen Kristall zu erzeugen. Das Vorgehen des *colloidal crystal templating* ist in Abbildung 12 schematisch dargestellt.

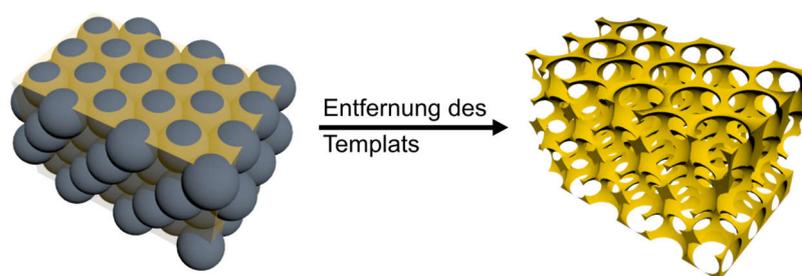


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Templat-Strategie zum Erhalt einer porösen Architektur auf Basis eines kolloidalen Kristalls.

Ein großer Vorteil der Partikel-basierten Templat-Strategie zur Herstellung poröser Architekturen ist die gute Einstellbarkeit der Porengröße über die Variation der Partikelgröße.^[79, 117]

Außerdem wird an dieser Stelle ein weiterer Vorteil des Schmelze-Scher-Verfahrens deutlich, da in diesem Fall der kolloidale Kristall ausgehend von der Kern-Schale-Struktur bereits in

einem Matrixmaterial vorliegt und die Zusammensetzung der Kern-Schale-Partikel für diese Templat-Strategie gezielt eingestellt werden kann. Dadurch sind keine der klassischen Infiltrationstechniken notwendig und dieser Arbeitsschritt wird überflüssig.

Im abschließenden Schritt dieses Prozesses muss der kolloidale Kristall, der als Templat fungiert, aus dem Kompositmaterial entfernt werden. Für diesen Zweck eignen sich zum einen chemische Methoden, wie das Herauslösen von Polymeren mit einem geeigneten Lösungsmittel, oder das Ätzen von Silika mit Flusssäure. Zum anderen kann ein thermischer Abbau des Templats erfolgen. Durch die Entfernung des kolloidalen Kristalls wird ein dreidimensional geordnetes poröses Material erhalten.^[79]

Ein weiterer Vorteil dieser Strategie ist die vielfältige Materialauswahl für das Gerüst der porösen Architektur, die beispielsweise aus Polymeren, anorganischen Oxiden oder Kohlenstoff bestehen kann.^[118] Die Synthese poröser Kohlenstoffmaterialien stellt einen weiteren Bestandteil dieser Arbeit dar und wird deshalb im nachfolgenden Abschnitt näher beleuchtet.

2.5. Poröse Kohlenstoffmaterialien

Die Herstellung poröser Kohlenstoffmaterialien mit unterschiedlichen Porengrößen bietet eine Vielzahl möglicher Anwendungsgebiete, z.B. in der Gastrennung und Wasserfiltration sowie als Trägermaterial für Katalysatoren oder als Elektrodenmaterial in Batterien und Brennstoffzellen.^[3, 119-122]

Die Synthesestrategie zur Herstellung poröser Kohlenstoffmaterialien ist abhängig von der angestrebten Porengröße. Für die Herstellung mikro- oder mesoporöser Materialien können chemische und physikalische Aktivierungsprozesse eingesetzt werden. Eine chemische Aktivierung ist beispielsweise durch die Carbonisierung des Kohlenstoffpräkursors in Gegenwart von Kaliumhydroxid oder anderen Aktivierungsreagenzien möglich. Für eine physikalische Aktivierung kann Kohlenstoffdioxid verwendet werden.^[123, 124]

Weiterführend ist die Verwendung von Templat-Strategien seit der Pionierarbeit von Knox *et al.* weit verbreitet.^[125] Sie verwendeten ein poröses Silikagel als Templat, welches anschließend mit einem Phenol-Formaldehyd-Harz imprägniert wird und sich in den Poren des Silikagels niederschlägt. Zur Carbonisierung erfolgt anschließend eine thermische Behandlung unter Stickstoffatmosphäre und das Silika-Templat kann nachfolgend, unter Erhalt des porösen Kohlenstoffmaterials, durch eine wässrige Kaliumhydroxid-Lösung entfernt werden.

Inspiziert durch diese Strategie lassen sich weitere anorganische Materialien als Template für poröse Kohlenstoffmaterialien einsetzen. Dazu gehören vor allem Zeolithe^[126], aber auch geordnete poröse Silikamaterialien, wie die bereits in der Einleitung genannten MCM-41 und SBA-15.^[127-129]

Die Verwendung von kolloidalen Kristallen als Templat-Material ist ebenfalls weit verbreitet und bietet den Vorteil der einstellbaren Partikelgröße und der damit verbundenen Porengröße. Die Partikelgrößen liegen bei kolloidalen Kristallen im Bereich von mindestens 30 nm und bis zu 500 nm, was zu meso- oder makroporösen Strukturen führt.

Auf Basis dieser Template ist die Auswahl eines Kohlenstoffpräkursors notwendig, der die Poren des Templats infiltriert und nach der Entfernung des Templats eine stabile und poröse Kohlenstoffstruktur bilden kann. Für eine solche Infiltration eignet sich beispielsweise die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, *chemical vapor deposition*), bei der ausgehend von Propylengas bei 700 – 800 °C Kohlenstoff in den Poren des Materials abgeschieden wird.^[126]

Weiterhin können flüssige Präkursoren wie Furfurylalkohol eingesetzt werden oder Monomerlösungen beispielsweise aus Acrylnitril oder Divinylbenzol in das Templat infiltriert und in den Poren polymerisiert werden. Zur Infiltration können ebenfalls natürliche Ausgangsstoffe wie Sucrose verwendet werden. Anschließend erfolgt die Carbonisierung des

Kohlenstoffpräkursors in den Poren des Templat-Materials. Je nach Auswahl des Materials wird das Templat entweder bei der Carbonisierung thermisch abgebaut oder kann anschließend durch chemische Verfahren wie Ätzen oder Herauslösen entfernt werden.^[126, 128, 130]

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung poröser Kohlenstoffmaterialien ist die Carbonisierung von Polymerblends aus verschiedenen Polymeren, wobei ein Polymer carbonisiert und das andere thermisch abgebaut wird.^[131] In den Arbeiten von Matyjaszewski und Kowalewski *et al.* wurde diese Strategie weiterentwickelt und auf Blockcopolymeren übertragen.^[132, 133] Im Vergleich zur Phasenseparation bei Polymerblends ermöglicht die Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren, in Abhängigkeit des Molekulargewichts und der Volumenanteile der Einzelsegmente, die Herstellung von Materialien mit geringeren Porengrößen. Matyjaszewski *et al.* nutzen hierfür Blockcopolymeren aus Polyacrylnitril (PAN) und Poly(*n*-butylacrylat), wobei das PAN carbonisiert und das Poly(*n*-butylacrylat) thermisch abgebaut wird.

Die Verwendung von Acrylnitril bzw. Polyacrylnitril als Präkursor-Material ist eine weit verbreitete Strategie, welche auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommt und deshalb im folgenden Abschnitt näher beschrieben ist.

2.5.1. Polyacrylnitril als Kohlenstoffpräkursor

Die Verwendung von PAN als Präkursor für Kohlenstoffmaterialien ist vor allem aus dem Bereich der Kohlefasern bekannt, die aufgrund ihrer hohen Zugfestigkeiten häufig in Kompositmaterialien zur Verstärkung von Kunststoffen eingesetzt werden.

Polyacrylnitril als Kohlenstoffpräkursor bietet den Vorteil der hohen Formbeständigkeit, da die Schmelztemperatur des Materials oberhalb der Zersetzungstemperatur liegt. Gleichzeitig ist dadurch eine Pyrolyse ohne eine Formveränderung möglich.^[134]

Für diese Anwendungen als Kohlefasern erfolgt die Synthese des PAN in der Regel über klassische radikalische Polymerisationsmethoden. In dieser Arbeit erfolgt die Polymerisation über die Emulsionspolymerisation, welche Acrylnitril-haltige Kolloide zugänglich macht, sodass anschließend über kolloidal kristalline Templat-Strategien poröse Kohlenstoffmaterialien erhalten werden können.^[133, 135]

Zur Verarbeitung des PAN zu Kohlenstoffmaterialien ist zunächst eine thermische Stabilisierung bei 200-300 °C unter Luftatmosphäre notwendig. Die allgemein akzeptierten Mechanismen der Stabilisierung sind in der folgenden Abbildung 13 dargestellt.^[135-137]

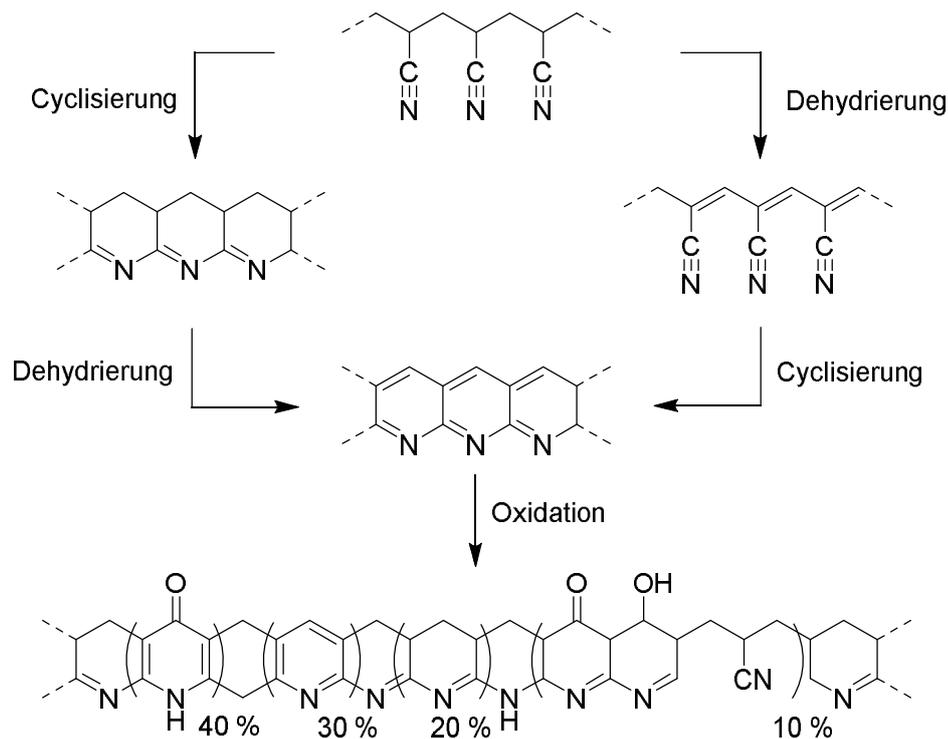


Abbildung 13: Thermische Stabilisierung des Polyacrylnitrils. Abbildung in Anlehnung an Matyjaszewski *et al.* ^[133]

Die thermische Behandlung führt zur Cyclisierung der Nitril-Gruppen unter Erhalt der Struktur des Materials, was besonders für die Herstellung von Kohlefasern, aber auch für kolloidale Kristalle von besonderer Wichtigkeit ist.

Während der Stabilisierung ist ein charakteristischer Schrumpf des Materials zu erkennen, welche sich auf die Cyclisierung des Materials sowie auf den Massenverlust zurückführen lassen. ^[138]

Eine weitere thermische Behandlung oberhalb von 1000 °C unter inerter Atmosphäre führt schließlich zu einem thermisch stabilen Stickstoff-haltigen Kohlenstoffmaterial. Diese Strukturveränderungen des PAN während der Carbonisierung sind in Abbildung 14 dargestellt.

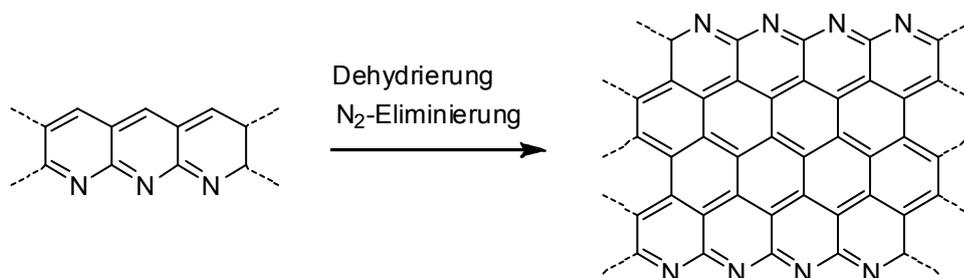


Abbildung 14: Carbonisierung des Polyacrylnitrils. Abbildung in Anlehnung an Matyjaszewski *et al.* ^[133]

Die Carbonisierung des stabilisierten PAN liefert hochstabile Kohlenstoffmaterialien für einen großen Anwendungsbereich. Für eine weitere Verbesserung der Eigenschaften kann das carbonisierte Material oberhalb von 1600 °C zu einem graphitischen und damit leitfähigen Kohlenstoff umgesetzt werden.

Die thermische Stabilisierung des PAN ist gleichzeitig eine einfache Vernetzungsstrategie. Weitere Möglichkeiten zur Vernetzung von Polymeren werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

2.6. Vernetzung von Polymeren

Für die vorliegende Arbeit spielt die Vernetzung von Polymeren eine wichtige Rolle, weshalb auf die verschiedenen Grundprinzipien und Möglichkeiten zur Vernetzung von Polymeren eingegangen werden soll.

Die klassische Einteilung von Polymeren in Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste ist unter anderem vom Vernetzungsgrad des Materials und der Glasübergangstemperatur abhängig. Thermoplaste bestehen in der Regel aus unvernetzten eindimensionalen Polymerketten. Elastomere bestehen aus einem weitmaschigen Polymernetzwerk und Duroplaste aus einem engmaschig vernetzten Polymermaterial. Durch die nachträgliche Vernetzung eines Thermoplasten oder Elastomeren ist auch die Überführung in ein duroplastisches Material möglich.^[139]

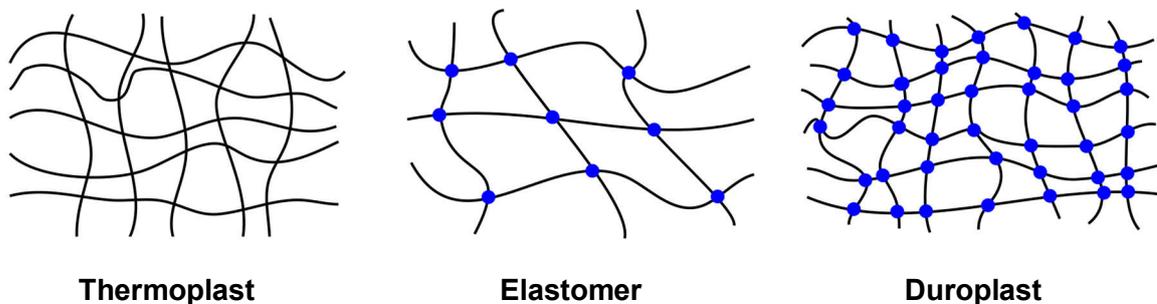


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Aufbaus von Thermoplasten, Elastomeren und Duroplasten.

Das Grundprinzip einer Vernetzung von Polymeren besteht in der Verknüpfung zweier Polymerketten, die entweder durch kovalente Bindungen oder durch physikalische Wechselwirkungen, wie z.B. ionischen Bindungen, erfolgen kann. Die entstehenden Netzwerke können sich in ihrer Struktur deutlich unterscheiden. Es können schwach oder stark vernetzte Polymere entstehen, deren Ordnung sich wiederum in geordnete und ungeordnete Netzwerke einteilen lässt. Die Anzahl der Verknüpfungen an einem Knotenpunkt kann sich ebenfalls in Abhängigkeit der Vernetzungsreagenzien unterscheiden. Durch die Vernetzung ist es möglich, die thermischen und mechanischen Eigenschaften eines Polymers zu beeinflussen. Die Vernetzungsreaktion kann sowohl direkt während der Polymerisation stattfinden als auch postfunktional durchgeführt werden.^[140]

Die Art der Verknüpfung kann dabei prinzipiell in eine physikalische oder chemische Anbindung unterteilt werden. Eine chemische kovalente Verknüpfung ist die stärkste mögliche Verknüpfungsart und kann zum Beispiel durch die Einwirkung von Temperatur, Druck oder durch eine energiereiche Bestrahlung erfolgen.^[141, 142]

Zu den schwächeren physikalischen Verknüpfungsmöglichkeiten gehören Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Kräfte, π - π -Wechselwirkungen sowie elektrostatische Wechselwirkungen.^[143]

Die Vernetzung eines Polymers bzw. der Aufbau eines polymeren Netzwerks hat signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften des Materials. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad steigt zunächst die Elastizität des Materials an, da die Vernetzungspunkte zu Rückstellkräften führen, die das Material in seine ursprüngliche Form zurückbringen. Bei weiter steigendem Vernetzungsgrad sinkt die Dehnbarkeit des Materials und das Material wird inelastisch bis spröde. Der Vernetzungsgrad hat ebenfalls einen Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten. Ein vorher lösliches Polymer wird durch die steigende Anzahl an Verknüpfungspunkten unlöslich und quillt stattdessen auf. Die Quellbarkeit eines Polymers ist damit gleichzeitig eine gute Charakterisierungsmöglichkeit um den Grad der Vernetzung zu analysieren. Weiterhin ist ein Anstieg oder Verschwinden der Glasübergangstemperatur zu beobachten, da die Beweglichkeit der Polymerketten eingeschränkt wird.^[144, 145]

2.6.1. Strategien zur Vernetzung

Zur Unterscheidung verschiedener Strategien der Vernetzung ist erneut die Differenzierung in eine postfunktionale Vernetzung und eine Vernetzung während der Synthese notwendig. Um die Vernetzung eines Polymers bereits während der Synthese in Kettenwachstumsreaktionen, wie radikalischen oder ionischen Polymerisationen, herbeizuführen, werden Monomere mit mehreren funktionellen Gruppen eingesetzt. Zu den bifunktionellen Vernetzern gehören z.B. Diacrylate, wie das Butandioldiacrylat oder Divinylbenzol sowie das mit unterschiedlich reaktiven Doppelbindungen ausgestattete ALMA. Durch den Kettenwachstumsprozess können solche Monomere gleichzeitig in mehrere Polymerketten eingebaut werden und verknüpfen dadurch die Ketten miteinander.

Die wahrscheinlich bekannteste Form der postfunktionalen Vernetzung von Polymeren ist die 1839 von Charles Goodyear entwickelte und 1944 patentierte Vernetzung von Kautschuk durch die Kombination und Erhitzung mit Schwefel, der sogenannten Schwefelvulkanisation.^[146, 147] Durch diese zunächst für Autoreifen entwickelte Methode werden die thermische und mechanische Stabilität des Materials sowie die Langzeitbeständigkeit deutlich erhöht. Dabei kommt es zur Bindung des Schwefels an ungesättigte Doppelbindungen des Kautschuks und damit zu einer Vernetzung mehrerer Polymerketten untereinander. Diese Verknüpfungen können über eine oder mehrere Schwefelatome bestehen. Die Art des Vernetzungsmechanismus ist dabei bis heute nicht

vollständig geklärt. Es existieren sowohl radikalische als auch ionische Beschreibungen des Mechanismus.^[148, 149]

Eine ebenfalls sehr weit verbreitete und effiziente Variante der Vernetzung ist die Verwendung energiereicher Strahlung wie z.B. UV-Licht oder Röntgen-Strahlung. Durch die Bestrahlung kommt es zur Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus der Polymerkette und ein freies Radikal bleibt auf der Polymerkette zurück. Benachbarte Ketten können dadurch miteinander rekombinieren und so eine Vernetzung erzeugen. Bei der Anwesenheit von Monomer können diese Radikale auch als Initiator fungieren und eine Verzweigung der Kette starten.^[141, 142]

Weiterhin können Peroxide wie z.B. das Dicumylperoxid für die Vernetzung von Polyolefinen oder Elastomeren eingesetzt werden. Dieser Prozess läuft analog zur UV-Vernetzung über die Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms durch das Alkoxyradikal und anschließender Rekombination der Polymerketten ab.^[150]

Darüber hinaus existieren eine Vielzahl weiterer Vernetzungsmöglichkeiten z.B. durch die Reaktion von Isocyanaten oder blockierten Isocyanaten mit Alkoholen oder Aminen^[151, 152], Epoxiden mit Aminen^[153, 154] oder Carbodiimiden mit Carbonsäuren.^[155, 156] Weiterhin ermöglicht die Verwendung der Diels-Alder-Reaktion eine thermisch reversible Vernetzung und wird unter der Verwendung von Furan und Maleinsäureanhydrid für die Vernetzung von Elastomeren eingesetzt.^[157, 158]

Zu den neuesten Methoden der Vernetzung gehört das von Sharpless *et al.* etablierte Konzept der „Click-Chemie“.^[159] Zu den bekanntesten Vertretern dieses Konzepts gehören die Kupfer katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition^[160] oder die Thiol-en Reaktion^[161, 162], die beide zur Vernetzung von Polymeren geeignet sind.

Im nachfolgenden Abschnitt wird die Sol-Gel-basierte Vernetzungsstrategie, ausgehend von Silanen, ausführlicher diskutiert, um eine Grundlage für diese im Ergebnisteil eingesetzte Strategie zu legen.

2.6.2. Silane zur Oberflächenanbindung und Vernetzung

Die Verwendung von Silanen und im speziellen Organosilanen ist vielfältig, wobei eines der Hauptanwendungsgebiete der Bereich von Haftvermittlern und Kupplungsreagenzien ist.^[163, 164] Im Fokus dieser Arbeit stehen vor allem Alkoxysilane mit der allgemeinen Struktur $YSi(OR)_3$, die aus einem funktionellen organischen Rest (Y) und hydrolysierbaren Gruppen (R) bestehen. Sie besitzen die intrinsische Möglichkeit zur Bildung von Siloxanen (-Si-O-Si-) und können damit entweder zur Oberflächenanbindung oder zur Vernetzung eingesetzt werden.^[163]

Zur Gruppe dieser Alkoxysilane gehört das 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) (Abbildung 16), welches ein besonderes Potential bietet. Zum einen enthält es eine Methacrylat-Funktion, welche polymerisierbar ist und damit eine Anwendung in Kombination mit Polymeren ermöglicht. Zum anderen kann die Trimethoxysilan-Funktion an Hydroxyhaltige Oberflächen, wie z.B. Silika-Partikel, angebunden werden.^[165]

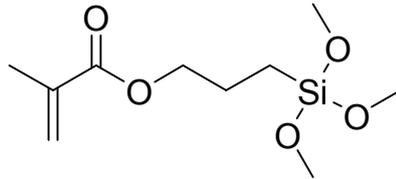


Abbildung 16: Struktur des 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilans (MEMO).

Die Vernetzung oder Anbindung des MEMOs und der Alkoxysilane allgemein, folgt dem Prinzip der Sol-Gel-Chemie (siehe Kapitel 2.2.1), zu dem auch der von TEOS ausgehende Stöber-Prozess gehört. Hierbei erfolgt zunächst die Hydrolyse der Methoxysilane unter anschließender Kondensation der gebildeten Silanole, die wiederum Siloxane ausbilden. Die Vernetzung eines Alkyltrimethoxysilans ist schematisch in Abbildung 17 dargestellt.

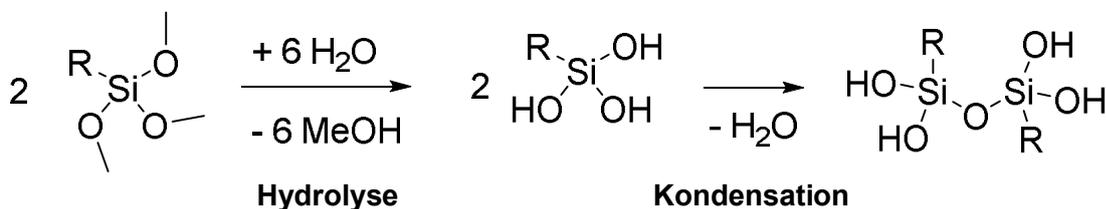


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Siloxanbildung aus zwei Alkyltrimethoxysilanen.

Die Bildung der Siloxane erfolgt vorwiegend unter saurer oder basischer Katalyse, bei neutralem pH-Wert ist die Reaktion hingegen stark gehemmt.^[166, 167] Auf Basis dieser Erkenntnis lässt sich die Vernetzung durch die Kontrolle der äußeren Bedingungen wie z.B. des pH-Werts, aber auch der Temperatur, steuern, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, selbstvernetzende Materialien herzustellen, die gezielt zur Vernetzung gebracht werden können.

Basierend auf dieser Strategie und bei der weiteren Betrachtung von Partikelsystemen ergeben sich verschiedene Vernetzungsszenarien. Zum einen kann die Vernetzung intrapartikulär erfolgen und damit vernetzte Einzelpartikel liefern, zum anderen besteht die Möglichkeit der interpartikulären Vernetzung und damit der Ausbildung von Partikelagglomeraten. Solche Agglomerate wirken sich jedoch negativ auf die in dieser Arbeit

angestrebte Herstellung von kolloidalen Kristallen aus, da der Selbstanordnungsprozess der Partikel gestört wird. Aus diesem Grund ist eine gute Kontrolle über die Vernetzungsreaktionen für diese Arbeit von enormer Wichtigkeit.^[168]

Die in diesem Abschnitt beschriebene Vernetzung von Polymeren bzw. Silanen spielt für die im folgenden Abschnitt dargestellten präkeramischen Polymere ebenfalls eine wichtige Rolle, da sie Teil der Prozessierung dieser Materialien ist.

2.7. Präkeramische Polymere

Der Begriff präkeramische Polymere bezeichnet Polymere, die durch eine thermische Behandlung in eine Keramik überführt werden können. Diese Überführung bietet die Möglichkeit, Materialien mit maßgeschneiderten chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften herzustellen, welche auf der Zusammensetzung des präkeramischen Polymers basieren.^[169]

Die Verwendung von Polymeren als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Keramiken bietet signifikante Vorteile gegenüber klassischen Methoden. Ein Vorteil ist die Verwendung eines einzigen Präkursors zur Herstellung der Keramik, wobei der Hauptvorteil in der einfachen Prozessierbarkeit und Formgebung der Polymere liegt, welche beispielsweise durch Extrusion, Heißpressen, Spritzguss oder andere Kunststoffverarbeitungstechniken erfolgen kann. Diese von Polymeren abgeleiteten Keramiken werden deshalb auch als *polymer-derived ceramics* (PDCs) bezeichnet. Weitere Vorteile sind die einfache chemische Modifizierbarkeit der Präkursoren sowie eine einfache Bearbeitung der ungesinterten präkeramischen Formkörper (Grünkörper).^[170-172]

Die Umwandlung von Polymeren zu Keramiken beinhaltet eine Vielzahl komplexer physikalischer und chemischer Prozesse. Die Wahl der Prozessierungsschritte und der thermischen Behandlung, unter Berücksichtigung von Haltestufen und Temperaturen, hat daher großen Einfluss auf die spätere Keramik.

Als Grundlage für die Herstellung von PDCs müssen verschiedene Bedingungen erfüllt werden: (I) Die Molekulargewichte der Polymere müssen hoch sein, um das Verflüchtigen niedermolekularer Bestandteile zu verhindern und (II) die rheologischen Eigenschaften müssen die Formgebung der Polymere zulassen. (III) Weiterhin muss die Reaktivität der funktionellen Gruppen die Vernetzung des präkeramischen Polymers ermöglichen.^[169, 172]

Die Strategie zur Herstellung einer Keramik unter der Verwendung präkeramischer Polymere erfolgt über mehrere Schritte bei unterschiedlichen Temperaturen, wie in Abbildung 18 gezeigt.

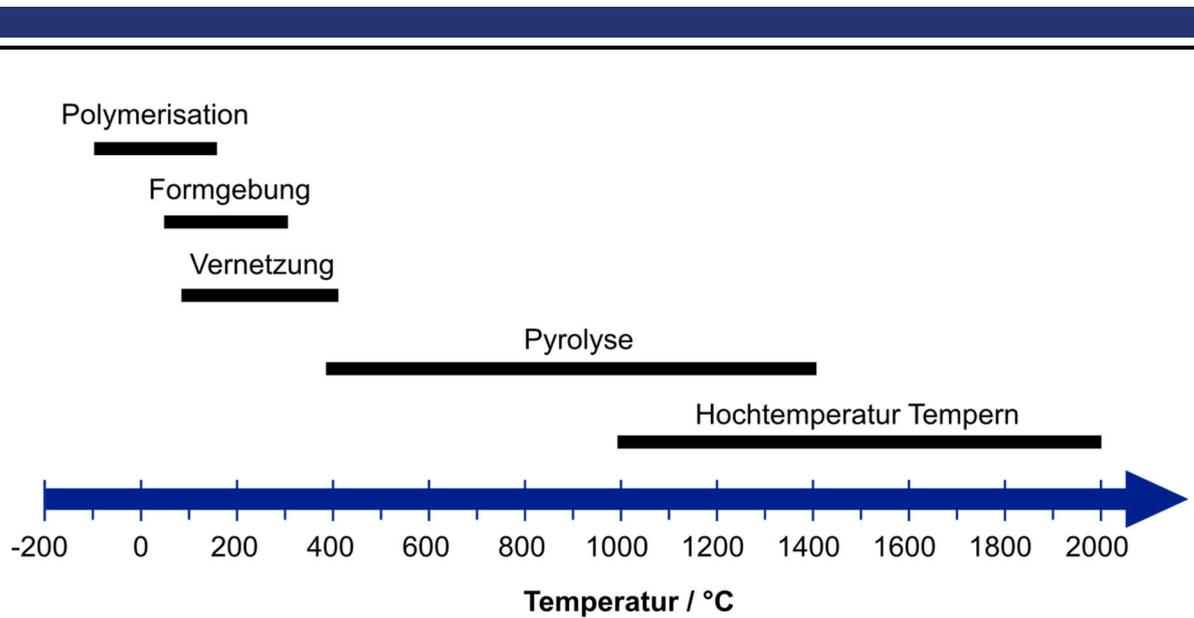


Abbildung 18: Verarbeitungsschritte zur Herstellung von Keramiken ausgehend von präkeramischen Polymeren in Abhängigkeit der Temperatur. Abbildung in Anlehnung an Mera *et al.*^[169]

Der erste Schritt dieser Strategie beinhaltet die Polymerisation und damit die Herstellung des präkeramischen Polymers. Im Anschluss erfolgen die Formgebung sowie die Vernetzung bei Temperaturen bis 400 °C, um den daraus resultierenden Grünkörper in seiner Form zu stabilisieren. Anschließend wird die Präkeramik bei bis zu 1400 °C zu einer Keramik pyrolysiert, wobei die Möglichkeit zu einer Hochtemperatur (HT) Behandlung bei bis zu 2000 °C besteht. Solche Hochtemperatur Temperprozesse sind in der Regel mit einer Kristallisation des Materials verbunden und haben aus diesem Grund signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften des Materials.^[169]

2.7.1. Silizium-haltige präkeramische Polymere

Eine der wichtigsten Klassen präkeramischer Polymere basieren auf Silizium-haltigen Verbindungen. Eine Übersicht über diese Si-basierten präkeramischen Polymere ist in der folgenden Abbildung 19 gezeigt.

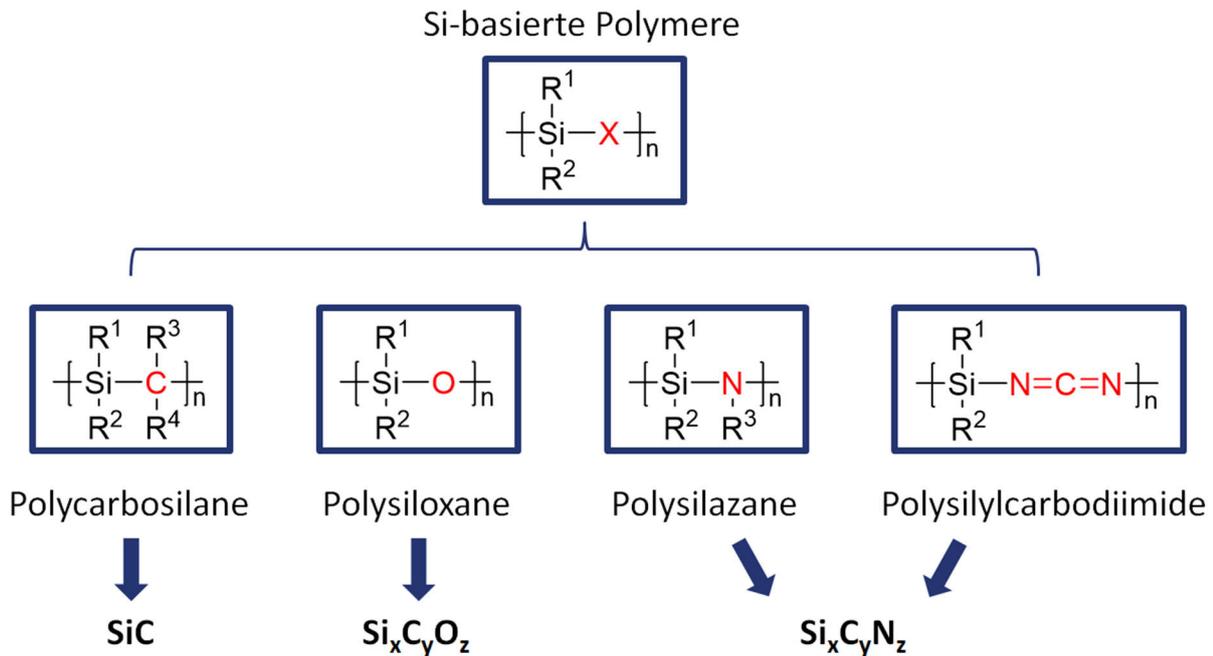


Abbildung 19: Strukturformeln Si-basierter Polymere und die daraus erhaltene Keramik bei thermischer Behandlung. Abbildung in Anlehnung an Colombo *et al.* [173]

Auf Basis dieser präkeramischen Polymere als Ausgangsstoffe kann durch eine thermische Behandlung die Herstellung von SiC, SiOC oder SiCN Keramiken erfolgen. Solche Si-basierten keramischen Materialien eignen sich als Fasern oder Beschichtungen und bieten eine hohe chemische, physikalische und thermische Resistenz. Sie werden deshalb im Bereich von Gas- und Diffusionsbarrieren, Membranen oder als Beschichtungen in elektronischen oder medizinischen Anwendungen eingesetzt. [174]

Durch die Integration des Kohlenstoffs in den Seitenketten (R¹-R⁴) kann das Verhältnis zwischen Silizium und Kohlenstoff für die spätere Keramik eingestellt werden. Kohlenstoffreiche Materialien können beispielsweise eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen und damit für Batterieanwendungen eingesetzt werden. [175, 176]

In dieser Arbeit kommen insbesondere Polycarbosilane (PCS) zum Einsatz, worauf sich der folgende Abschnitt fokussiert. Polycarbosilane lassen sich über verschiedene Synthesestrategien herstellen. Mögliche Reaktionspfade beinhalten eine von Kumada *et al.* beschriebene Umlagerungsreaktion ausgehend von Polysilanen, [177] einer Grignard-Reaktion

ausgehend von Chlorsilanen^[178] oder einer ringöffnenden Polymerisation ausgehend von 1,3-Disilacyclobutan.^[179]

Die Vernetzung der Polycarbosilane vor der Pyrolyse erhöht die keramische Ausbeute des Materials und kann über eine thermische Behandlung unter Luft erreicht werden. In Anwesenheit von Sauerstoff kommt es zur Bildung von Si-OH, Si-O-Si und C=O Gruppen. Diese oxidative Vernetzung führt zu SiC-Keramiken mit einem Sauerstoffanteil von 5 wt% - 18 wt%.^[180] Zur Reduzierung des Sauerstoffanteils kann alternativ eine Vernetzung durch eine Bestrahlung mit Elektronen (*electron beam irradiation*) oder durch eine thermische Behandlung unter inerter Atmosphäre erfolgen.^[172]

Das in dieser Arbeit eingesetzte Allylhydridopolycarbosilan ist kommerziell unter dem Namen SMP-10 erhältlich. Ein repräsentativer Strukturausschnitt des SMP-10 ist in Abbildung 20 gezeigt.

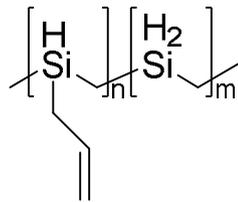


Abbildung 20: Strukturausschnitt des SMP-10 mit $n = 0,1$ und $m = 0,9$.

Die Allylgruppe des SMP-10 bietet die Möglichkeit der Funktionalisierung beispielsweise über eine Hydrosilylierung. In der Arbeit von Yu *et al.* wurde über diese Methode Vinylferrocen an das SMP-10 Präpolymer angebunden, um anschließend ein SiC/C/Fe Nanokomposit mit magnetischen Eigenschaften herstellen zu können.^[181] Außerdem ist die Allylgruppe über verschiedene Polymerisationsreaktionen wie z.B. radikalische oder kontrolliert radikalische Polymerisationen ansprechbar und ermöglicht damit gleichzeitig die Vernetzung des Präpolymers für eine höhere keramische Ausbeute bei der Pyrolyse.

Das SMP-10 wird in der Regel bei Temperaturen von 180 °C – 400 °C vernetzt und bildet bei anschließender Pyrolyse bei 800 °C – 1000 °C amorphes SiC, welches bei einer weiteren Hochtemperaturbehandlung oberhalb von 1300 °C in nanokristallines β -SiC umgewandelt werden kann.^[172, 173, 182]

3. Aufgabenstellung

Wie in den vorangehenden Kapiteln gezeigt, bietet das gezielte Design von Partikelarchitekturen und insbesondere Kern-Schale-Partikeln eine hervorragende Möglichkeit zur Generierung hochgeordneter kolloidal kristalliner Filme. Darauf aufbauend bieten Templat-Strategien die Möglichkeit, poröse Architekturen ausgehend von kolloidalen Kristallen mit einstellbaren Porengrößen herzustellen. Potentielle Anwendungsgebiete solcher porösen Materialien, z.B. aus Kohlenstoff oder Keramiken, sind Gegenstand aktuellster Forschung für hochtechnologische Anwendungen und können in der Sensorik, als Batteriematerial oder als Trägermaterial für Katalysatoren eingesetzt werden.

Aus diesem Grund besteht die große Herausforderung dieser Arbeit in der Entwicklung von neuen und effizienten Syntheserouten für maßgeschneiderte Kern-Schale-Partikel, welche im Anschluss zur Generierung von Partikel-basierten Filmen und daraus abgeleiteten hybriden und anorganischen porösen Architekturen geeignet sind.

Die Grundlage hierfür bietet zum einen die *starved-feed* Emulsionspolymerisation als bewährte Methode zur Herstellung monodisperser Kern-Schale-Partikel mit gezielt einstellbarer Polymerzusammensetzung und definierten Kern-Schale-Verhältnissen. Zum anderen soll das Verfahren der Schmelze-Scher-Organisation zur effizienten Herstellung freitragender kolloidal kristalliner Strukturen eingesetzt werden. Darüber hinaus soll eine selektive Entfernung des kolloidalen Kristalls als Templat gewährleistet werden, um hybride und anorganische poröse Architekturen zu generieren. Diese Strategie ist in Abbildung 21 dargestellt.

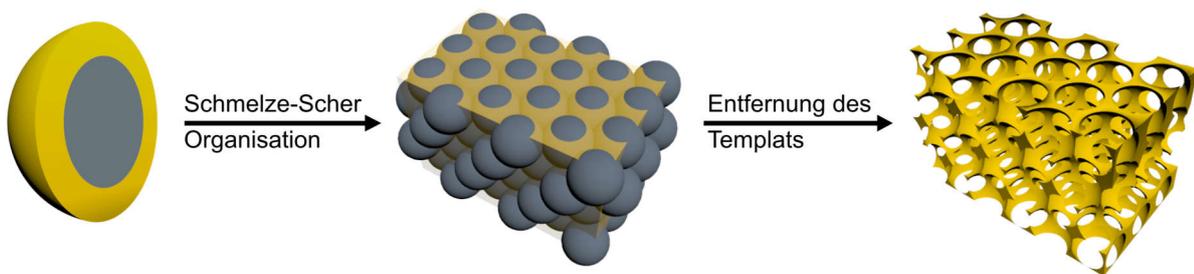


Abbildung 21: Strategie ausgehend von Kern-Schale-Partikeln mit anschließender Verarbeitung zu einem kolloidalen Kristall und nachfolgender Entfernung des Templats.

In diesem Zusammenhang soll die beschriebene Strategie auf drei verschiedene neuartige Materialsysteme angewendet werden.

Im Auftaktschritt dieser Arbeit steht die Etablierung einer neuen Synthese von Kern-Schale-Partikeln unter der Verwendung bifunktioneller Silane. Diese bieten die Möglichkeit während der Verarbeitung in der Schmelze-Scher-Organisation selbstvernetzende Filme zu bilden. Die erhaltenen Filme dienen folgend als Ausgangspunkt zur Herstellung hybrider

Siliziumoxycarbid (SiOC) basierender poröser Architekturen. Dazu gilt es, die Synthese Silanhaltiger Kern-Schale-Partikel gezielt einzustellen, sodass eine vorzeitige Vernetzung durch die Bildung von Siloxanen verhindert wird.

Nach erfolgreicher Etablierung der Syntheseroute können diese maßgeschneiderten und neuartigen Partikel im Prozess der Schmelze-Scher-Organisation zu hochgeordneten kolloidal kristallinen Filmen verarbeitet werden. Hierfür ist es essentiell das für weiche Polymermaterialien gut untersuchte Verfahren der Schmelze-Scher-Organisation erstmalig an die Herausforderungen hybrider und härterer Materialien anzupassen. Der als Templat fungierende kolloidale Kristall muss anschließend für die Konvertierung in eine poröse Struktur über eine selektive Methode entfernt werden.

Aufgrund des hohen Anwendungspotentials wie z.B. in Brennstoffzellen oder Li-Ionen-Akkus sollen im zweiten Teil der Arbeit analog zur zuvor beschriebenen Route poröse Kohlenstoffmaterialien, basierend auf Acrylnitril-haltigen Kern-Schale-Partikeln, hergestellt werden. Acrylnitril ist als Kohlenstoffpräkursor weit verbreitet und eignet sich hervorragend zur Herstellung leitfähiger Kohlenstoffmaterialien, welche z.B. als Elektrodenmaterial eingesetzt werden können. Zusätzlich zur Entwicklung dieser neuen Synthese und der Untersuchung der Verarbeitungsparameter in der Schmelze-Scher-Organisation sollte anschließend die thermische Stabilisierung und Carbonisierung sowie die Überführung in poröse Kohlenstoffstrukturen eruiert werden.

Im letzten Teil der Arbeit sollen poröse Siliziumcarbid (SiC)-Keramiken auf der Basis von Allylhydridopolycarbosilanen, in der Form eines kommerziell erhältlichen Präkursors (SMP-10), generiert werden. Hierfür gilt es zunächst eine neue, bisher literaturunbekannte, Synthese zur Herstellung von Kern-Schale-Partikeln zu entwickeln, welche für die Verarbeitung in der Schmelze-Scher-Organisation geeignet ist. Die Verwendung des hydrolyseempfindlichen SMP-10 schließt den Einsatz der Emulsionspolymerisation für diesen Schritt aus. Aus diesem Grund soll für die Synthese der Kern-Schale-Partikel eine Kombination aus der Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Kerne und anderer kontrolliert radikalischer Polymerisationsarten zur Funktionalisierung mit einer SMP-10 Schale untersucht werden. Nachfolgend gilt es, im Einklang mit den anderen gezeigten Strategien, eine Verarbeitung zu Filmen über die Schmelze-Scher-Organisation sowie in diesem Fall die Überführung in poröse SiC-basierende Keramiken zu etablieren.

Für die gesamte Arbeit ist die gezielte Synthese maßgeschneiderter Kern-Schale-Partikel der wichtigste Aspekt, da sie die Grundlage für die effiziente Strategie zur Herstellung der porösen Architekturen bildet. Neben der Synthese steht ebenfalls die umfassende Charakterisierung aller erhaltenen Materialien im Fokus, wobei spektroskopische Methoden zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung dienen. Weiterhin liefern bildgebende

elektronenmikroskopische Methoden einen detaillierten Einblick in die erhaltenen Strukturen und Überstrukturen, sowohl nach der Präparation des kolloidalen Kristalls als auch nach Erhalt der porösen Struktur. Damit bietet die umfassende Analytik einen Ausgangspunkt zur Evaluation des Anwendungspotentials in der Sensorik, als Batteriematerial oder als Trägermaterial für Katalysatoren.

4. Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Doktorarbeit erhaltenen und in wissenschaftlichen Fachpublikationen veröffentlichten Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Die untersuchten und gezeigten Systeme basieren auf der Synthese von Kern-Schale-Partikeln und einer anschließenden Verarbeitung dieser Partikel in der Schmelze-Scher-Organisation. Die hierbei erhaltenen kolloidalen Kristalle können nachfolgend in poröse Strukturen überführt werden. Ausgehend von diesen Grundprinzipien werden im Folgenden die Ergebnisse zu drei Themenblöcken gezeigt:

- (i) Herstellung von Hybridfilmen auf Basis selbstvernetzender Alkoxysilane in Kern-Schale-Partikeln (Kapitel 4.1. und 4.2.)
- (ii) 3D-geordnete Kohlenstoffmaterialien über die Schmelze-Scher-Organisation auf Basis maßgeschneiderter hybrider Kern-Schale-Partikel Architekturen (Kapitel 4.3.)
- (iii) Präkeramische Kern-Schale-Partikel zur Herstellung kolloidal kristalliner Filme mittels der Schmelze-Scher-Organisation und Umwandlung in poröse Keramiken (Kapitel 4.4.)

4.1. Makroporöse Hybridmaterialien über die Schmelze-Scher-Organisation ausgehend von Kern-Schale-Partikeln

In der hier dargestellten neuartigen Strategie sollen poröse Materialien mit inverser kolloidal kristalliner Ordnungsstruktur über eine Templat-Route, ausgehend von hybriden Kern-Schale-Partikeln, hergestellt werden.

Die Strategie dieser Arbeit basiert auf der Verwendung von vernetzten Poly(methylmethacrylat-co-allylmethacrylat) (P(MMA-co-ALMA)) Partikeln als Kerne, während die Schale aus Polyethylacrylat (PEA) und Poly(3-methacryloxypropyl-trimethoxysilan) (PMEMO) besteht. Die Verwendung von PMEMO als bifunktionelles Silan ermöglicht die Bildung von Polysiloxanen während der Verarbeitung und bildet damit die Grundlage zur Herstellung eines Siliziumoxycarbid (SiOC) basierenden keramischen Materials.

Zur Generierung einer solchen Architektur ist besonders die semikontinuierliche *starved-feed* Emulsionspolymerisation geeignet, die es ermöglicht, monodisperse Kern-Schale-Partikel mit einer wohldefinierten Zusammensetzung herzustellen. Ein wichtiger Aspekt in diesem Zusammenhang besteht darin, die Vernetzung der Kern-Schale-Partikel durch die Bildung von Polysiloxanen vor der Verarbeitung zu verhindern. Hierfür wird die Emulsionspolymerisation bei pH = 7 im neutralen Bereich durchgeführt, um die Kondensationsreaktion der Silanole

effektiv unterdrücken zu können. Weiterhin ist es wichtig, das Kern-Schale-Verhältnis der Partikel in der Emulsionspolymerisation zu optimieren. Ein zu geringer Schalenanteil führt dazu, dass sich das erhaltene Material im nachfolgenden Verfahren der Schmelze-Scher-Organisation nicht verarbeiten lässt. Bei einem zu großen Schalenanteil können aus dem kolloidal kristallinen Film keine porösen Strukturen generiert werden. Ebenso werden unterschiedliche Anteile an MEMO in der Emulsionspolymerisation eingesetzt, um den Einfluss auf das erhaltene Material untersuchen zu können. Die erhaltenen Partikel werden hinsichtlich ihrer Form und Größe mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert.

Um die erhaltenen Partikel aus der Emulsionspolymerisation in wässriger Dispersion anschließend in das Verfahren der Schmelze-Scher-Organisation überführen zu können, müssen die Partikel getrocknet werden. Ein einfacher Trocknungsvorgang in einem Ofen führt jedoch zu Vernetzungsreaktionen der Silane. Aus diesem Grund wurden die erhaltenen Partikel zur Unterdrückung der Vernetzungsreaktion lyophilisiert. Anschließend kann das erhaltene trockene, hybride Polymermaterial in das Schmelze-Scher-Verfahren eingebracht werden. Die Verwendung des PEAs als Weichkomponente in der Schale ermöglicht die Verarbeitung im Schmelze-Scher-Verfahren, wohingegen das PMEMO die *in-situ* Selbstvernetzung während der Verarbeitung gewährleistet. Basierend darauf lassen sich rissfreie, freistehende Filme mit kolloidal kristalliner Ordnung herstellen. Die für das Schmelze-Scher-Verfahren essentiellen Parameter wie Druck, Temperatur und Kern-Schale-Verhältnis werden hinsichtlich einer optimalen Filmbildung untersucht. Bei einer zu niedrigen Verarbeitungstemperatur ist die Polymermasse nicht in der Lage frei zu fließen und ein inhomogener Film wird erhalten. Ist die Temperatur jedoch zu hoch, so kommt es zu einer vorzeitigen Selbstvernetzung. Der Einfluss des Druckes ist im Vergleich wesentlich geringer und beeinflusst ausschließlich die Größe des weißen Randbereichs des Films. Das Kern-Schale-Verhältnis wird so eingestellt, dass es sich in der Nähe des Verhältnisses einer dichtesten Kugelpackung (74:26 vol%) befindet, um eine optimale Filmbildung zu ermöglichen. Die erhaltenen Filme zeigen auf Grund des geringen Brechungsindexkontrastes der zugrundeliegenden Einzelkomponenten keine Farbe, stattdessen weisen die Filme eine hohe Transparenz auf.

Die hybride Vernetzungsstrategie führt zu einer deutlich erhöhten thermischen Stabilität des Matrixmaterials und erlaubt damit eine selektive Entfernung des, als Templat fungierenden, Kernmaterials durch eine thermische Behandlung des erhaltenen hybriden Polymerfilms. Die selektive Entfernung wird daraufhin über TGA-Messungen für verschiedene Kern-Schale-

Verhältnisse analysiert und die Porosität der Materialien mithilfe von REM-Aufnahmen sowohl an der Oberfläche als auch an der Bruchkante nachgewiesen.

Damit konnte gezeigt werden, dass sich ausgehend von maßgeschneiderten Kern-Schale-Partikeln aus der Emulsionspolymerisation und der verwendeten Templat-Strategie erfolgreich poröse Hybridfilme mit einer geordneten Struktur darstellen lassen.

Die Ergebnisse dieses Abschnitt sind veröffentlicht in *Journal of Materials Science*:

S. Vowinkel, F. Malz, K. Rode, M. Gallei „Single-source macroporous hybrid materials by melt-shear organization of core–shell particles”

Journal of Materials Science **2017**, 52, 11179-11190.

Publiziert von Springer und mit Genehmigung übernommen. © 2017

Die *Electronic Supplementary Information* ist nicht abgedruckt und ist in der elektronischen Version dieses Artikels (DOI: 10.1007/s10853-017-0891-2) abrufbar.



Single-source macroporous hybrid materials by melt-shear organization of core–shell particles

Steffen Vowinkel¹, Frank Malz², Karsten Rode², and Markus Gallei^{1,*}

¹ Ernst-Berl-Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, 64287 Darmstadt, Germany

² Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Schlossgartenstr. 6, 64289 Darmstadt, Germany

Received: 15 December 2016

Accepted: 3 February 2017

Published online:
10 February 2017

© Springer Science+Business
Media New York 2017

ABSTRACT

The preparation of porous materials is an interesting field for a huge variety of potential applications. Herein we report an efficient and convenient strategy for the creation of inverse colloidal crystal structures based on soft core/shell polymer particle templating. This single-source strategy is based on starved-feed emulsion polymerization of hybrid core/shell particles consisting of a poly(methyl methacrylate-*co*-allyl methacrylate) (P(MMA-*co*-ALMA)) core and a poly(ethyl acrylate-*co*-(3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane)) (PEA-*co*-PMEMO) shell. The resulting monodisperse particles are analyzed with respect to their size and distribution by transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS) measurements. The hybrid monodisperse core/shell particles can be aligned to a colloidal crystal by using the convenient melt-shear organization technique. As a result, free-standing and crack-free hybrid polymer colloidal crystal films are accessible without the need of any solvent or dispersion medium. The processing step is investigated regarding different parameters comprising temperature and pressure for the influence on the colloidal crystal film formation. Furthermore, resulting core/shell ratio is tailored by starved-feed emulsion polymerization conditions, since the ratio affects the quality of the porous structure after thermal treatment of colloidal crystal films. The incorporation of alkoxy silane-containing monomers offers a unique crosslinking strategy that yields mechanically robust and thermally stable films. Due to the increased stability, a removal of PMMA cores is possible by thermal treatment of the templating colloidal crystal films leading to almost isoporous free-standing hybrid materials as determined by thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM).

Address correspondence to E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de

Introduction

Hierarchically ordered materials with various architectures in the nanometer scale are well known from nature. Over the last decades, scientists have spurred intensive research in order to mimic and produce similar structures [1]. Such materials feature excellent structural control making them interesting for a huge variety of applications in the field of optical, electrical, magnetic and chemical sensors. If these hierarchically structured materials additionally bear functional moieties, they can be triggered by external stimuli [2–5]. In general, multifunctional artificial structures can either be pure organic, inorganic or hybrid, *i.e.*, a combination of inorganic and organic units. Moreover, the fabrication of hierarchically structured (meso)porous materials led to the combination of, *e.g.*, hollow spheres, nanowires, nanorods, nanotubes, fibers, membranes or 3D-ordered porous materials. Some recent strategies focus on guiding the self-assembly of block copolymers [6, 7]. Within this field, there are different approaches for the preparation of ceramic materials, nanocomposites included. For deeper insights, readers are referred to contributions by Orilall and Wiesner [8] and other authors [9–13]. Hierarchical colloidal architectures, especially inverse opals with adjustable dimensions, have gained considerable attention due to their tremendous potential for various applications in catalysis, separation, sensors, optics and biomedicine [14, 15]. Different templating strategies have been applied for controlling shape and size of the final (porous) materials after removal of the sacrificial structure [16–21]. In particular hard templating is a versatile technique for the formation of hollow micro- and nanostructures [22]. In contrast, polymer-based templating strategies for the preparation of advanced ceramics are known as *soft templating*. The self-assembly of preceramic core/shell architectures is a versatile method for the preparation of 3D hierarchically ordered ceramic materials via pyrolysis. This technique is based on tailor-made micro- and nanoparticles with the intrinsic capability of colloidal crystallization, which is particularly interesting for optical applications [23]. In general, colloidal crystals can be prepared by various techniques such as particle deposition or spin coating of respective dispersion [24–26]. Moreover, the precise arrangement of polymer particles can be improved in flow fields by, *e.g.*, combinations of

melting and shear-ordering methods leading to so-called polymer opal films [27, 28]. This technique—also known as melt-shear organization—uses core-shell particles and has the major advantage of solvent- and dispersion-free processing. This technique involves the compression of monodisperse hard core particles covered by a comparably soft shell. These particles are compressed between the plates of a moderately hot press and the hard core particles can merge into the colloidal crystal structure due to softening of the soft polymer shell. In recent years, this technique has been optimized by using a combination of extrusion, rolling and edge-induced rotational shearing steps, providing access to almost perfectly ordered colloidal crystal films on the multi-meter length scale [29–32]. Thus, large-area self-supporting opal films could be obtained. Compared to above mentioned methods for the preparation of polymeric opal films, this strategy is fast yielding polymer films in one single processing step. In more recent studies, optical properties of opal materials addressable by external triggers, *e.g.*, temperature, ionic strength, light, or by applying an electrical field or mechanical stress attracted enormous attention in the scientific community [33–40]. However, this particle organization technique was limited to pure organic core/shell particle architectures. Only recently, the usability of inorganic core particles featuring a soft and meltable shell for the melt-shear organization technique was reported. Exemplarily, smart inverse opal films with unprecedented optical properties or carbonaceous inverse opals were accessible by using silica as core materials [41, 42].

Within the present study, we focus on a convenient single-source precursor route for porous materials based on hybrid core/shell particles. The monodisperse core/shell particles are synthesized via starved-feed emulsion polymerization, which offers excellent control over particle size, core/shell ratio and architecture. The core is made of PMMA, while the hybrid shell consists of poly(ethyl acrylate) (PEA) and poly(3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane) (PMEMO). The soft PEA maintains the melt-shearing capabilities, while PMEMO enables polysiloxanes crosslinking during processing and serves as source for the final SiOC-based ceramic material. The hybrid crosslinking strategy increases stability of the polymer matrix for subsequent removal of PMMA cores by thermal treatment. The essential balance between core/shell ratio, MEMO content and processing steps

is investigated in order to produce hierarchically ordered porous materials in one single step.

Experimental

Materials

Methyl methacrylate (MMA) and allyl methacrylate (ALMA) were obtained from Fisher Scientific, ethyl acrylate (EA) from BASF SE and Dowfax 2A1 from Dow Chemicals. All other chemicals were obtained from Sigma-Aldrich. Prior to use in emulsion polymerization, the inhibitors were removed from the monomers by passing the monomers through a basic alumina column.

Synthesis

Synthesis of PMMA-co-ALMA core particles

Hybrid core/shell particles were synthesized in a 1 L double-wall reactor equipped with stirrer and reflux condenser at 75 °C under argon. Starting with a solution of 440 g water, 3.6 g methyl methacrylate, 0.4 g allyl methacrylate and 30 mg Triton X-405 (or 35 mg SDS), a mixture of 50 mg sodium bisulfite, 150 mg sodium persulfate and 50 mg sodium bisulfate is added in this sequence to initiate seed particle growth. After 15 min, a monomer emulsion is added with a flow rate of 1.2 mL min⁻¹. The monomer emulsion consists of 72 g water, 50.4 g MMA, 5.6 g ALMA, 170 mg sodium dodecyl sulfate (SDS), 200 mg KOH and 120 mg Dowfax 2A1.

Synthesis of PMMA-co-ALMA@PEA-co-PEMO core/shell particles

The previously described polymerization of the core particles was continued for different shell compositions as compiled in Table 1. The core particle dispersion is buffered with 5 mL of 0.1 M phosphate buffer. After 15 min, the monomer emulsion for the shell material is continuously added.

Synthesis of PMEMO-co-PEA particles for TGA investigations

For synthesis of pure PEA-co-PMEMO particles, a solution of 440 g water, 2.6 g MMA, 1.4 g ALMA and 200 mg SDS was added for seed particle synthesis. The polymerization was initiated with a mixture of

Table 1 Composition of monomer emulsions for shell synthesis

Particles for melt-shear processing	30 g water
PMMA-co-ALMA@PEA-co-PMEMO	13.5 g EA
	13.5 g MEMO
	75 mg SDS
	75 mg Dowfax 2A1
	1 mL phosphate buffer (0.1 M) pH 7.1
Particles for evaluation of core/shell ratios	44.36 g water
	26 g EA
PMMA-co-ALMA@PEA-co-PMEMO	14 g MEMO
Throughout the polymerization,	110 mg SDS
samples with different core/shell ratios are taken regularly for further investigations	110 mg Dowfax 2A1
	1.5 mL phosphate buffer (0.1 M) pH 7.1

50 mg sodium bisulfite, 150 mg sodium persulfate and 50 mg sodium bisulfate added in this sequence. After 15 min, a monomer emulsion is added with a flow rate of 1.2 mL min⁻¹. The monomer emulsion consists of 72 g water, 36.4 g EA, 19.6 g MEMO, 170 mg SDS, 120 mg Dowfax 2A1 and 1.5 mL of 0.1 M phosphate buffer (pH 7.1).

General procedure for melt-shear organization

For film preparation, the resulting latex is lyophilized and the resulting powder is used for melt-shear organization. 2 g of the particle powder is given between two polyethylene terephthalate (PET) foils and immediately melt-sheared in a Collin laboratory press (P200 P/M) at different temperatures and pressures with an optimum at 140 °C and 180 bar. After 3 min, the press is opened and the colloidal crystal disk film is removed.

Characterization

Transmission electron microscopy (TEM) investigations were carried out on a Zeiss EM 10 electron microscope operating at 60 kV. All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle) in bright field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS. Ultra-thin sections were prepared out of the bulk colloidal crystal film (overall thickness of 300–500 μm) using a Leica Ultracut UCT ultramicrotome yielding thin slices of 50 nm thickness. Dynamic light scattering (DLS) measurements were taken on a Zetasizer Nano

ZS90 (Malvern). For Scanning electron microscopy (SEM), a FEI/Philips XL30 FEG with accelerating voltages between 10 and 30 kV was used. The SEM samples were coated with gold for 120 s at 30 mA using a Quorum Q300T D sputter coater. For thermogravimetric analysis (TGA), a Mettler TGA2 was used in the temperature range from 35 to 600 °C with a heating rate of 10 K min⁻¹ under oxygen or nitrogen atmosphere. The long-term thermal treatment was performed at 280 °C for 40 h with a heating rate of 10 K min⁻¹. Pyrolysis GC/MS was performed on Shimadzu GCMS-QP2010 Plus with an Ultra-alloy 5 (Frontier Lab) column under helium flow. The samples were pyrolyzed with a Frontier Lab PY-2020iD at 350 and 440 °C.

Results and discussion

Synthesis of MEMO-containing core/shell particles

Starved-feed emulsion polymerization was used for the preparation of hybrid core/shell particles with

poly(methyl methacrylate-*co*-allyl methacrylate) (P(MMA-*co*-ALMA)) as core particles and shell material consisting of either poly(3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane) (PMEMO) or alkoxy silane derivatives and poly(ethyl acrylate) (PEA) (Fig. 1).

In general, the synthesis of MEMO-containing particles has been only partially investigated in literature [43] and mostly miniemulsion polymerization strategies are described [44, 45]. In order to prevent early crosslinking through alkoxy silane moieties during starved-feed emulsion polymerization, the dispersions are buffered to pH = 7. As acidic byproducts during the initiator decomposition were typically formed, usage of a buffer system was mandatory. For this reason, a hydrogenphosphate/dihydrogenphosphate buffer system was used to maintain a constant pH during the polymerization. After particle synthesis, in order to avoid significant crosslinking during drying, the particles were lyophilized. Dried particles can be processed using the melt-shear technique to produce a hybrid core/shell particle film (see Scheme 1).

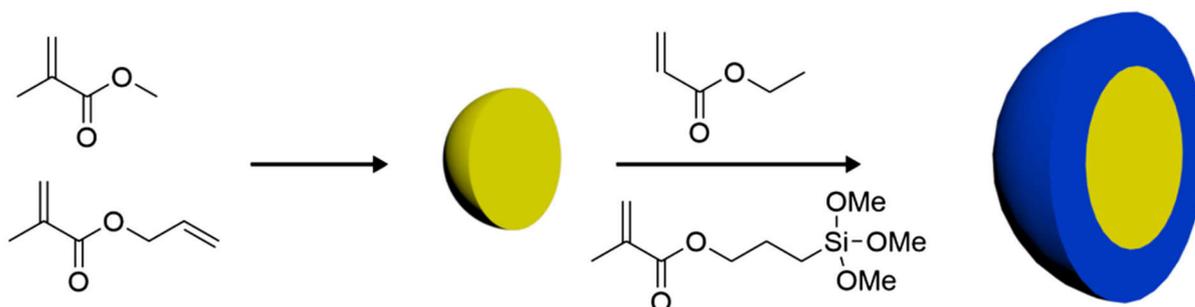
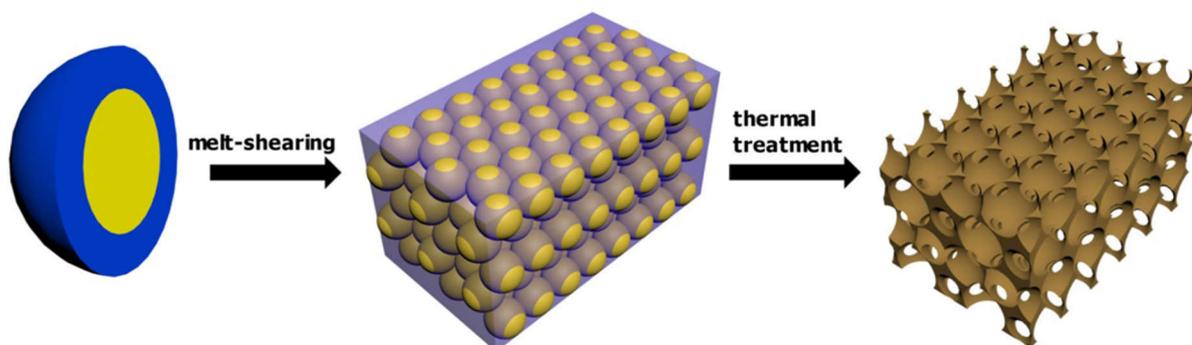


Figure 1 Particle synthesis starting from methyl methacrylate and allyl methacrylate as core material and ethyl acrylate and 3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane as shell material.



Scheme 1 Synthesis starting from core/shell particles to the melt-shear processed colloidal crystal film and subsequent removal of the cores via thermal treatment.

Removal of the template was achieved by thermal treatment of the hybrid films under optimized conditions after thorough investigation. As monodisperse particles are a basic prerequisite for application of the melt-shear organization technique as well as to obtain tailored porous inverse colloidal crystal films, perfectly adjusted particles in terms of size, dispersity and core/shell ratio had to be synthesized. For this purpose, starved-feed emulsion polymerization was conducted. The cores consist of poly(methyl methacrylate-*co*-allyl methacrylate) (P(MMA-*co*-ALMA)), since this copolymer degrades thermally at convenient temperatures [46–48] and the core material is partially crosslinked for the later use in the melt-shear process. Poly(ethyl acrylate) (PEA) copolymerized with MEMO was used as soft shell material [37, 49]. ALMA acts as anchor groups at the PMMA particles due to the different reactivities of the allyl groups compared to the methacrylic groups. Due to the presence of ALMA anchoring groups, a separation of the soft PMEMO-*co*-PEA-containing shell from the core particles was circumvented. The MEMO content was adjusted between 35 and 50 wt% with respect to a good balance of processability and significant ceramic yield after thermal treatment. A lower MEMO content leads to processable materials, but no porous structures were obtained due to high material loss. This can be explained by the decreasing degradation stability of shell material at low MEMO contents leading to unstable porous structures. As investigated by TGA (Figure S1), the thermal stability of the shell material is rather low for a MEMO content 10 wt%. The thermal stability significantly

increases with increasing MEMO content, *i.e.*, for a content of 35 or 50 wt%, respectively. On the other hand, a high content of MEMO as shell material could not be processed via the melt-shear organization technique.

For tailoring the core/shell ratio, starved-feed ratio starved-feed emulsion polymerization was adapted as described in the experimental section. Due to the continuous addition of monomer emulsion in the starved-feed mode, the shell thickness successively increased with time. For investigating the optimal core/shell ratio, particle samples were taken from the reaction vessel and evaluated by TEM imaging and DLS measurements (Figure S2 and Table S1). The calculated core/shell ratios are based on the volume of an ideal sphere depending on the amount of added monomer emulsion and the speed of monomer addition with reaction time. The results of the particle sizes as determined by DLS measurements are in good agreement with the calculated core/shell ratios. In Fig. 2, exemplary TEM images of the PMMA-*co*-ALMA@PEA-*co*-PMEMO particles with a core shell ratio of 61:39 vol% are displayed. Additional TEM images of other samples can be found in the supporting information (Figure S3).

Concluding from these images, monodisperse core/shell particles with adjustable ratio of PMMA-*co*-ALMA core to PMEMO-*co*-PEA shell were accessible by the applied synthetic protocols. As required for melt-shear organization, the shell of the particles connects with each other forming a film due to the presence of soft PEA. Moreover, the obtained core/shell particles were uniform, which is a further

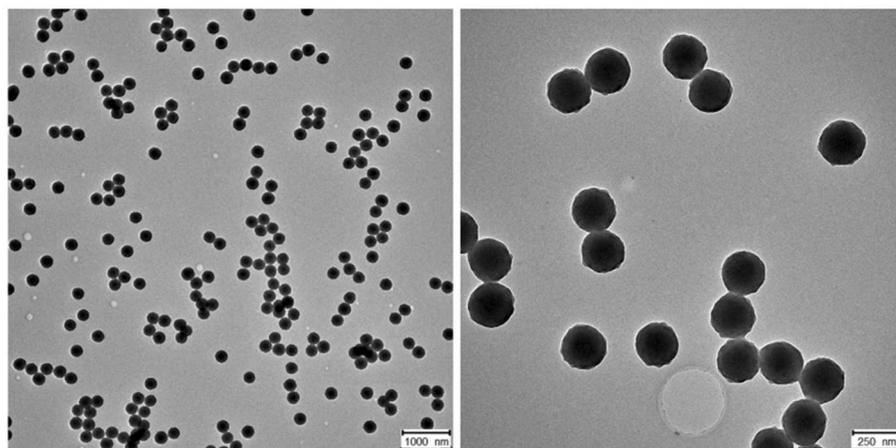


Figure 2 TEM images of monodisperse core/shell particles after synthesis via starved-feed emulsion polymerization.

prerequisite for colloidal crystal film formation as well as for the formation of isoporous structures which will be described in the ensuing sections [50]. The obtained core/shell materials were subsequently introduced into melt-shear processing.

Melt-shear organization for hybrid core/shell particles

The PMEMO-based core/shell particles featuring different core/shell ratios were investigated with respect to their usability in melt-shear organization and for the formation of porous materials. For this purpose, the experimental results regarding particle size and core/shell ratios played a crucial role in optimizing the organization process and the intended porosity of the final ceramic material. Prior to processing, the obtained particle suspension was lyophilized instead of using a more common drying process at elevated temperatures. This lyophilization step was necessary to obtain a dry particle powder featuring only small amounts of crosslinked alkoxy-silanol moieties resulting in a processable material. In previous studies, the particle suspension was aggregated and dried followed by extrusion to enable the intended melt-shear processing. These additional steps ensure a homogenization of the particle powder, and additional additives comprising crosslinkers, radical crosslinking initiators as well as additives for increasing optical performance can be added. The resulting polymer strands were then processed via melt-shearing. Compared to previous studies applying multi-step procedures for colloidal crystal film formation, the herein presented MEMO-containing core/shell particles feature the advantage for direct colloidal crystal film formation due to their

intrinsic capability of crosslinking reactions caused by the alkoxy-silanol moieties. For this purpose, the lyophilized powder was homogeneously distributed between two sheets of PET foil and processed via melt-shearing using a laboratory press. Exemplarily, in Fig. 3, the melt-sheared core/shell particle film of a lyophilized sample (left) and an oven-dried sample (right) are directly compared.

The obvious optical difference with respect to transparency between the two films was a result of the differences in sample preparation and processing. It can be concluded that the lyophilized, non-processed particles enabled the successful formation of transparent colloidal crystal films. In contrast, the film obtained from oven-dried powder was brittle due to unwanted crosslinking prior to melt-shear processing. For further optimization of processing parameters, the synthesized core/shell particles were processed under various conditions. In the following section, the influence of temperature and pressure on melt-shear processing was investigated. Figure 4 shows films processed at different temperatures for 3 min at a constant pressure of 180 bar.

As shown in Fig. 4, a processing temperature of 140 °C resulted in a clear and homogeneously distributed hybrid polymer film. At lower temperatures, the film cannot flow freely and a turbid film was received. For temperatures higher than 140 °C, the fully melted and optically clear parts of the film decreased with increasing temperature and at 200 °C a continuous white film was obtained. A possible explanation for this behavior is the preferred condensation reaction of PMEMO at higher temperatures leading to a crosslinked and no longer processable material. Besides the temperature dependency, the influence of pressure on the resulting films is



Figure 3 Photographs of the melt-sheared core/shell particle film of a lyophilized (left) and oven-dried powder (right). The scalebar corresponds to 1 cm.

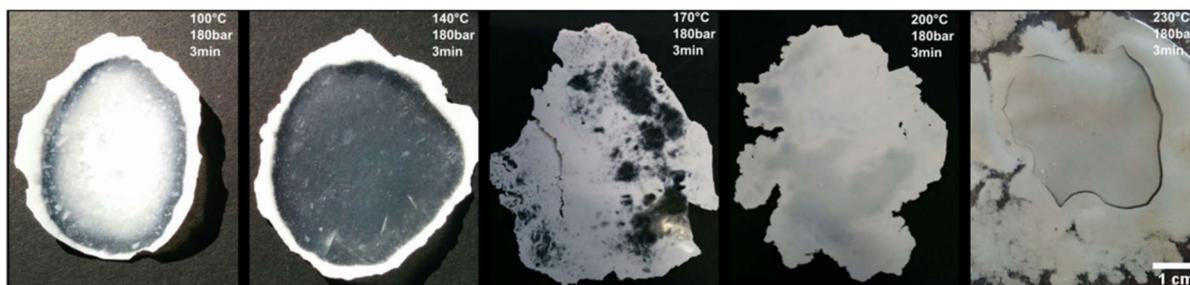


Figure 4 Photographs of the melt-sheared core-shell particle films processed at five different temperatures. The *scalebar* corresponds to 1 cm.

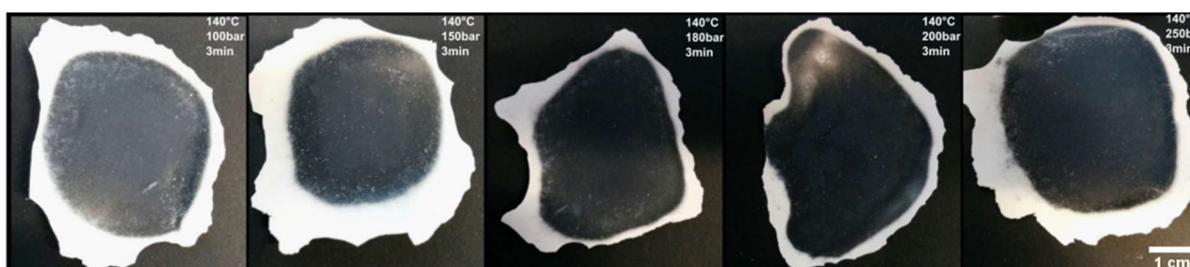


Figure 5 Photographs of the colloidal crystal films after melt-shear processing of core/shell particles under varying pressures. The *scalebar* corresponds to 1 cm.

investigated as well. The obtained films, melt-sheared for 3 min at 140 °C under varying pressures between 100 and 250 bar, are displayed in Fig. 5.

As can be concluded from these images by investigating the optical transparency and uniformity over the whole film with the naked eye, the variation of pressure had a minor influence on transparency and uniformity of the core/shell particle films. In all samples, the center of the film flowed freely becoming transparent because of the low refractive index contrast between core and shell. However, the samples prepared using 100–150 bar revealed a large white and cloudy boundary area of the colloidal crystal film which is reduced with increasing pressure. At pressures higher than 180 bar, the hybrid film became inhomogeneous and lost its smooth surface developing a rippled surface.

Furthermore, the core/shell ratio of the particles dramatically influences the processability: A thick shell is generally preferred for sufficient processability; however, this hinders the gaseous components to leave the interior of the film during thermal treatment bursting them. For this reason, the core/shell ratio had to be adjusted near the packing density of an ideal close-packed lattice (ratio 74 to 26 per

volume). This correlates with the maximum packing fraction of the crosslinked PMMA-co-ALMA spheres, while the voids are filled with the shell material. For direct comparison of the processing capabilities, samples were taken continuously during the emulsion polymerization and then processed via melt-shearing in a subsequent step. Each sample taken at another reaction time correlates with a specific core/shell ratio. Samples from such a series are shown in Fig. 6 after melt-shearing.

The core/shell ratio obtained between 73:27 and 60:40 vol% had only a minor influence on processability leading to the most homogeneous film with a core/shell ratio of 66:34 vol%. Noteworthy, the higher core/shell ratios are in good correlation with the theoretical ratio of 74:26 vol%. Starting with a core/shell ratio of 64:36 vol% and higher shell thicknesses, all sample revealed an opaque boundary area surrounding the clear transparent film in the middle. A possible reason is the inhomogeneous distribution of the polymer due to a low flow rate at the outer edges and therefore loss of sufficient melttable material.

For the films prepared from the particle samples with 71:29 and 60:40 vol%, ultra-thin sections were

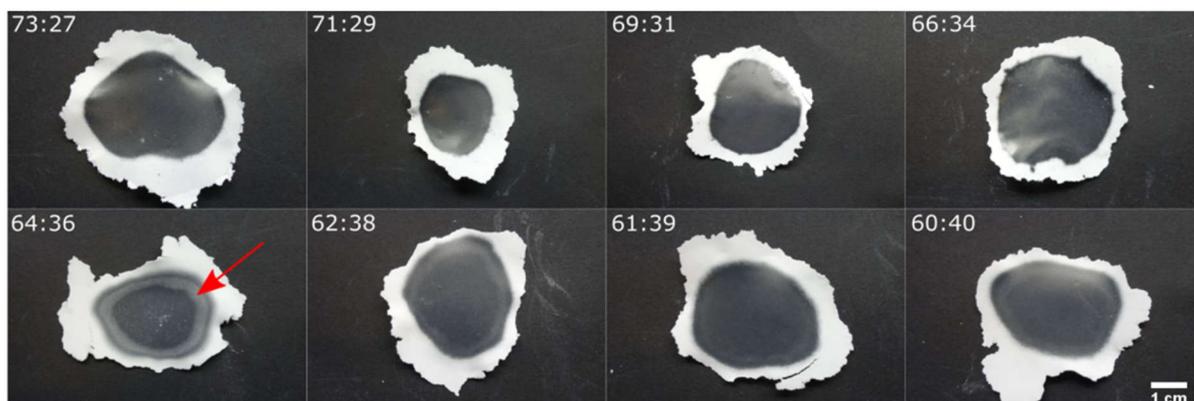


Figure 6 Photographs of the melt-shear processed particles with different core/shell ratios (see text). The scalebar corresponds to 1 cm.

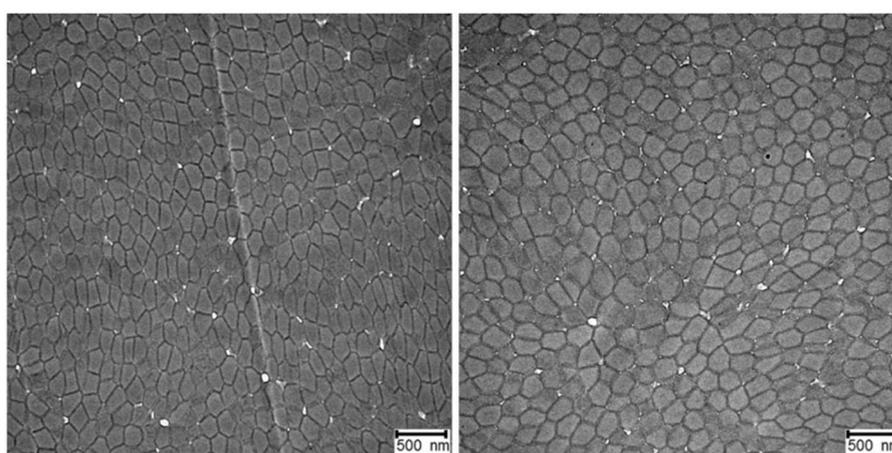


Figure 7 TEM images from ultra-thin sections of the processed films derived from the 71:29 vol% particle sample (left) and 60:40 vol% particle sample (right). Scale bars correspond to 500 nm.

prepared by using an ultramicrotome (see instrumentation section). The samples for ultramicrotomy were taken from the transparent part of the film, and the thin section was taken from the cross section of the particle film. TEM images of the ultra-thin sections are shown in Fig. 7.

The ultra-thin sections revealed a deformation of the particles inside both films. The crosslinked core remained intact but was soft enough to be deformed during melt-shear organization. However, the particles in the film with a thinner shell (left) were more deformed than the particles from the film with the thicker shell (right). The shell material interconnected the particles in order to produce a continuous matrix phase and therefore provides the possibility to create continuous porous networks. This will be further

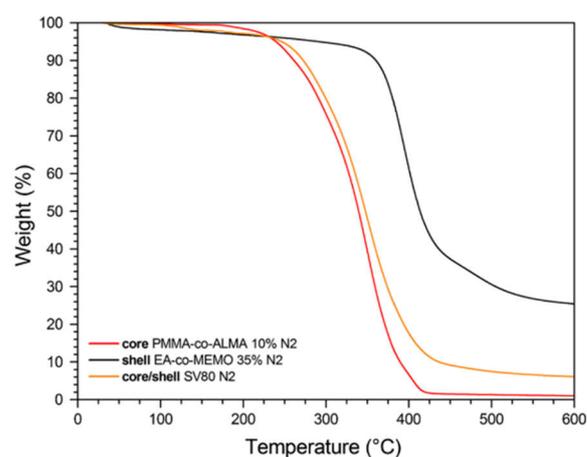


Figure 8 TGA of core (red), shell (black) and hybrid core-shell material (orange) in an atmosphere of nitrogen.

investigated via thermal treatment in the ensuing section.

Thermal degradation

In this section, thermal treatment of particles and colloidal crystal films was investigated in order to evaluate the feasibility of converting obtained hybrid polymer films into porous structures. As already mentioned above, PMMA was used as core material due to its capability for convenient thermal degradation. This feature was advantageously used to avoid the more common dissolution or etching protocols to obtain a porous network. The degradation behavior was investigated by thermogravimetric analysis (TGA). In Fig. 8, the degradation of pure core, complex core/shell and pure shell materials is compared.

As can be drawn from TGA results, the degradation of P(MMA-*co*-ALMA) core material started at considerably lower temperature than the degradation of pure shell material, which was derived from a starved-feed emulsion polymerization with a PMEMO content of 35%. The degradation curve of the hybrid core/shell material was nearly identical to the degradation curve of the core material. Therefore, it is assumed that primarily the core material was removed by thermal treatment. TGA proved the possibility to degrade the core material prior to decomposition of the shell material. Furthermore, the high MEMO content (35–50%) in the particle shell induces crosslinking reaction and, thus, leads to a

significantly higher ceramic yield of around 10–15% compared to low MEMO content (10%). The mechanism of degradation concluded from TGA was additionally supported by pyrolysis gas chromatography/mass (GC/MS) spectrometry measurements (Figure S4 and S5). From these measurements, it can be concluded that the shell material has an increased degradation temperature. Additionally the main degradation products observed were the monomers, ethylene, ethanol, CO₂ and H₂O.

Another interesting aspect is the influence of the core/shell ratio on the degradation and the difference between lyophilized powder and the melt-sheared film. This was investigated by TGA measurements (Fig. 9). The two compared core/shell particles (PMMA-*co*-ALMA@PEA-*co*-PMEMO) samples featured a core shell ratio of 73:27 as thin shell and 61:39 as thick shell.

The difference between the two solid lines that corresponds to the difference in core/shell ratio revealed that the particle powder featuring a thicker shell was slightly shifted to higher degradation temperatures with a difference of approx. 15 °C. Likewise a similar shift was observed for the melt-sheared film in comparison with the lyophilized powder. The difference here was only 5 °C. This leads to the conclusion that the degradation was diffusion limited in the powder, and especially in the melt-sheared film, the decomposed material cannot leave the interior of the particle film. For this reason, thermal treatment protocols for the degradation of PMMA core materials were conducted at low temperatures (280 °C) for a prolonged time (40 h). Exemplary SEM images of the porous hybrid particle film after thermal treatment are shown in Fig. 10. These optimized conditions at low temperatures lead to a partial degradation of the shell material and a significant degradation of the template core material. As a result, the matrix-forming shell material is maintained resulting in a stable uniform porous structure.

The SEM images of the colloidal crystal film made from PMMA-*co*-ALMA@PEA-*co*-PMEMO particles with a core shell ratio of 73:27 revealed homogeneously distributed open pores over a wide area of the film with graphically obtained pore sizes of 53 ± 13 nm. The obtained core/shell ratio is near the expected theoretical ratio of 74:26 of the maximum packing fraction of hard spheres. The mild thermal treatment was therefore a suitable method to create porous structures. The partial degradation has the

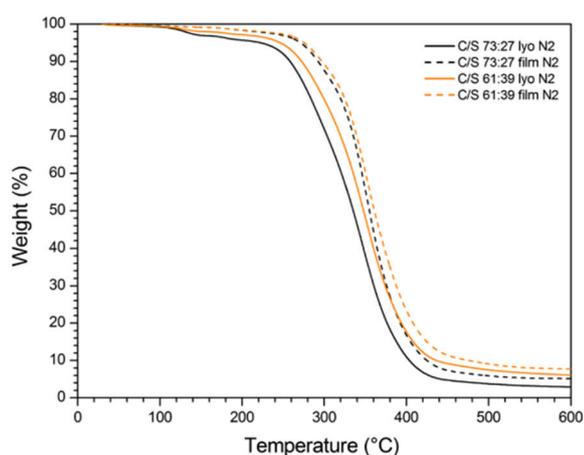


Figure 9 TGA of the lyophilized powder and the melt-sheared film with core/shell ratios of 73:27 and 61:39.

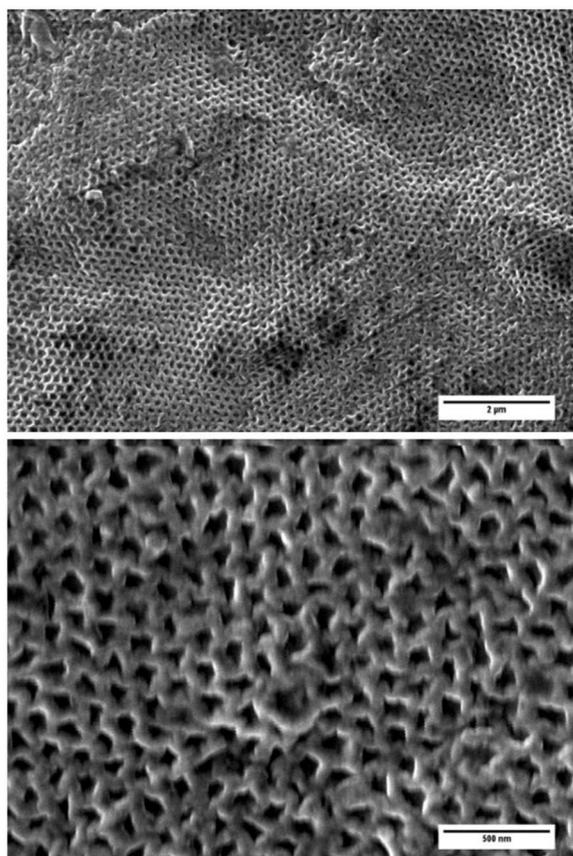


Figure 10 SEM images of the thermally treated film at 280 °C, 40 h under nitrogen. The scalebar corresponds to 2 µm (top) and 500 nm (bottom).

advantage that a porous material is obtained while the mechanical stability of a polymeric material remains.

Conclusions

Starved-feed emulsion polymerization for the preparation of hybrid core/shell particles consisting of poly(methyl methacrylate-*co*-allyl methacrylate) (P(MMA-*co*-ALMA)) core and a poly(ethyl acrylate-*co*-(3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane)) (PEA-*co*-PMEMO) shell was successfully applied. Monodisperse hybrid core/shell particles were obtained providing access to porous materials after thermal treatment. The crosslinking strategy via siloxane moieties as part of the soft copolymer particle shell was investigated. During particle

synthesis, self-crosslinking was avoided by using a suitable pH buffer system. The core/shell particles were investigated by TEM and DLS measurements proving that monodisperse hybrid particles were obtained due to the excellent reaction control. The core/shell particles were processed by the melt-shear organization technique allowing the soft shell for the formation of a hybrid siloxane-containing matrix with embedded and well-distributed PMMA particles. The siloxane crosslinking during this processing step was shown to increase the thermal stability of the matrix material. This offers the capability of the template removal via thermal treatment. To obtain a mechanically stable material featuring a porous structure, thermal treatment had to be performed under comparably mild conditions for a prolonged time (280 °C, 40 h). This convenient strategy based on novel self-crosslinkable core/shell particles and processing by melt-shear organization to colloidal crystal films will pave the way to porous hybrid materials after thermal treatment. These porous free-standing film materials are potential candidates for hybrid membranes and catalyst supports.

Acknowledgements

S.V. thanks the Evangelisches Studienwerk Villigst and the Max-Buchner Foundation for financial support. M.G. would like to thank the Fonds der Chemischen Industrie and the LOEWE project iNAPO by the Hessen State Ministry of Higher Education for partial financial support of this work. M.G. additionally acknowledges the German Research Foundation (DFG GA 2169/5-1) for partial support of this work. This work has been additionally supported in the frame of the Smart Inorganic Polymer EU network (COST CM10302, SIPS).

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

Electronic supplementary material: The online version of this article (doi:10.1007/s10853-017-0891-2) contains supplementary material, which is available to authorized users.

References

- [1] Christodoulou L, Venables JD (2003) Multifunctional material systems: the first generation. *JOM* 55:39–45
- [2] Davis ME (2002) Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* 417:813–821
- [3] Burda C, Chen X, Narayanan R, El-Sayed MA (2005) Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Rev* 105:1025–1102
- [4] Zhao Y, Jiang L (2009) Hollow micro/nanomaterials with multilevel interior structures. *Adv Mater* 21:3621–3638. doi:10.1002/adma.200803645
- [5] Talapin DV, Lee J-S, Kovalenko MV, Shevchenko EV (2010) Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chem Rev* 110:389–458
- [6] Aissou K, Shaver J, Fleury G, Pecastaings G, Brochon C, Navarro C, Grauby S, Rampoux JM, Dilhaire S, Hadziioannou G (2013) Nanoscale block copolymer ordering induced by visible interferometric micropatterning: a route towards large scale block copolymer 2D crystals. *Adv Mater* 25(2):213–217. doi:10.1002/adma.201203254
- [7] Koo K, Ahn H, Kim S-W, Ryu DY, Russell TP (2013) Directed self-assembly of block copolymers in the extreme: guiding microdomains from the small to the large. *Soft Matter* 9(38):9059. doi:10.1039/c3sm51083b
- [8] Orilall MC, Wiesner U (2011) Block copolymer based composition and morphology control in nanostructured hybrid materials for energy conversion and storage: solar cells, batteries, and fuel cells. *Chem Soc Rev* 40:520–535
- [9] She M-S, Lo T-Y, Hsueh H-Y, Ho R-M (2013) Nanostructured thin films of degradable block copolymers and their applications. *NPG Asia Mater* 5:c42
- [10] Ren Y, Ma Z, Bruce PG (2012) Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications. *Chem Soc Rev* 41:4909–4927
- [11] Innocenzi P, Malfatti L (2013) Mesoporous thin films: properties and applications. *Chem Soc Rev* 42:4198–4216
- [12] Petkovich ND, Stein A (2013) Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating. *Chem Soc Rev* 42:3721–3739
- [13] Rawolle M, Niedermeier MA, Kaune G, Perlich J, Lellig P, Memesa M, Cheng YJ, Gutmann JS, Müller-Buschbaum P (2012) Fabrication and characterization of nanostructured titania films with integrated function from inorganic-organic hybrid materials. *Chem Soc Rev* 41:5131–5142
- [14] Whitesides GM (2005) Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. *Small* 1(2):172–179
- [15] Piao Y, Burns A, Kim J, Wiesner U, Hyeon T (2008) Designed fabrication of silica-based nanostructured particle systems for nanomedicine applications. *Adv Funct Mater* 18:3745–3758
- [16] Schüth F, Schmidt W (2002) Microporous and mesoporous materials. *Adv Mater* 14:629–638
- [17] Stein A (2003) Advances in microporous and mesoporous solids—highlights of recent progress. *Adv Mater* 15:763–775
- [18] Thomas A, Goettmann F, Antonietti M (2008) Hard templates for soft materials: creating nanostructured organic materials. *Chem Mater* 20:738–755
- [19] Llusar M, Sanchez C (2008) Inorganic and hybrid nanofibrous materials templated with organogelators. *Chem Mater* 20:782–820
- [20] Joshi RK, Schneider JJ (2012) Assembly of one dimensional inorganic nanostructures into functional 2D and 3D architectures. Synthesis, arrangement and functionality. *Chem Soc Rev* 41:5285–5312. doi:10.1039/c2cs35089k
- [21] Scheid D, Cherkashinin G, Ionescu E, Gallei M (2014) Single-source magnetic nanorattles by using convenient emulsion polymerization protocols. *Langmuir* 30(5):1204–1209
- [22] Lou XW, Archer LA, Yang Z (2008) Hollow micro-/nanostructures: synthesis and applications. *Adv Mater* 20:3987–4019. doi:10.1002/adma.200800854
- [23] Ge J, Yin Y (2011) Responsive photonic crystals. *Angew Chem Int Ed Engl* 50:1492–1522
- [24] Galisteo-López JF, Ibisate M, Sapienza R, Froufe-Pérez LS, Blanco Á, López C (2011) Self-assembled photonic structures. *Adv Mater* 23:30–69
- [25] von Freymann G, Kitaev V, Lotsch BV, Ozin GA (2013) Bottom-up assembly of photonic crystals. *Chem Soc Rev* 42:2528–2554
- [26] Schäfer CG, Vowinkel S, Hellmann GP, Herdt T, Contiu C, Schneider JJ, Gallei M (2014) A polymer based and template-directed approach towards functional multidimensional microstructured organic/inorganic hybrid materials. *J Mater Chem C* 2:7960–7975
- [27] Pursiainen OLJ, Baumberg JJ, Winkler H, Viel B, Spahn P, Ruhl T (2008) Shear-induced organization in flexible polymer opals. *Adv Mater* 20:1484–1487
- [28] Ruhl T, Spahn P, Hellmann GP (2003) Artificial opals prepared by melt compression. *Polymer* 44:7625–7634
- [29] Finlayson CE, Spahn P, Snoswell DR, Yates G, Kontogeorgos A, Haines AI, Hellmann GP, Baumberg JJ (2011) 3D bulk ordering in macroscopic solid opaline films by edge-induced rotational shearing. *Adv Mater* 23:1540–15444
- [30] Kontogeorgos A, Snoswell DRE, Finlayson CE, Baumberg JJ, Spahn P, Hellmann GP (2010) Inducing symmetry breaking in nanostructures: anisotropic stretch-tuning photonic crystals. *Phys Rev Lett* 105:233909
- [31] Wong HS, Mackley M, Butler S, Baumberg J, Snoswell D, Finlayson C, Zhao Q (2014) The rheology and processing of

- “edge sheared” colloidal polymer opals. *J Rheol* 58(2):397–409
- [32] Zhao Q, Finlayson CE, Snoswell DRE, Haines A, Schäfer C, Spahn P, Hellmann GP, Petukhov AV, Herrmann L, Burdet P, Midgley PA, Butler S, Mackley M, Guo Q, Baumberg JJ (2016) Large-scale ordering of nanoparticles using viscoelastic shear processing. *Nat Commun* 7:11661
- [33] Wang J, Zhang Y, Wang S, Song Y, Jiang L (2011) Bio-inspired colloidal photonic crystals with controllable wettability. *Acc Chem Res* 44:405–415
- [34] Yang D, Ye S, Ge J (2014) From metastable colloidal crystalline arrays to fast responsive mechanochromic photonic gels: an organic gel for deformation-based display panels. *Adv Funct Mater* 24:3197–3205
- [35] Schäfer CG, Gallei M, Zahn JT, Engelhardt J, Hellmann GP, Rehahn M (2013) Reversible light-, thermo-, and mechano-responsive elastomeric polymer opal films. *Chem Mater* 25:2309–2318
- [36] Schäfer CG, Smolin DA, Hellmann GP, Gallei M (2013) Fully reversible shape transition of soft spheres in elastomeric polymer opal films. *Langmuir* 29:11275–11283
- [37] Schäfer CG, Viel B, Hellmann GP, Rehahn M, Gallei M (2013) Thermo-cross-linked elastomeric opal films. *ACS Appl Mater Interfaces* 5(21):10623–10632
- [38] Schäfer CG, Lederle C, Zentel K, Stühn B, Gallei M (2014) Utilizing stretch-tunable thermochromic elastomeric opal films as novel reversible switchable photonic materials. *Macromol Rapid Commun* 35(21):1852–1860
- [39] Schäfer CG, Lederle C, Zentel K, Stühn B, Gallei M (2014) Utilising stretch-tunable thermochromic elastomeric opal films as novel reversible switchable photonic materials. *Macromol Rap Commun* 35(21):1852–1860
- [40] Scheid D, Lederle C, Vowinkel S, Schäfer CG, Stühn B, Gallei M (2014) Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films. *J Mater Chem C* 2:2583–2590
- [41] Schäfer CG, Winter T, Heidt S, Dietz C, Ding T, Baumberg JJ, Gallei M (2015) Smart polymer inverse-opal photonic crystal films by melt-shear organization for hybrid core-shell architectures. *J Mater Chem C* 3(10):2204–2214
- [42] Vowinkel S, Schäfer CG, Cherkashinin G, Fasel C, Roth F, Liu N, Dietz C, Lonescu E, Gallei M (2016) 3D-ordered carbon materials by melt-shear organization for tailor-made hybrid core-shell polymer particle architectures. *J Mater Chem C* 4:3976–3986
- [43] Ni K, Shan G, Weng Z, Sheibat-Othman N, Fevotte G, Lefebvre F, Bourgeat-Lami E (2005) Synthesis of hybrid core-shell nanoparticles by emulsion (co) polymerization of styrene and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane. *Macromolecules* 38(17):7321–7329
- [44] Ni K-F, Shan G-R, Weng Z-X (2006) Synthesis of hybrid nanocapsules by miniemulsion (co) polymerization of styrene and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane. *Macromolecules* 39(7):2529–2535
- [45] Zhang S-W, Zhou S-X, Weng Y-M, Wu L-M (2006) Synthesis of silanol-functionalized latex nanoparticles through miniemulsion copolymerization of styrene and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane. *Langmuir* 22(10):4674–4679
- [46] Ferriol M, Gentilhomme A, Cochez M, Oget N, Mieloszynski J (2003) Thermal degradation of poly (methyl methacrylate)(PMMA): modelling of DTG and TG curves. *Polym Degrad Stab* 79(2):271–281
- [47] Manring LE (1988) Thermal degradation of saturated poly (methyl methacrylate). *Macromolecules* 21(2):528–530
- [48] Manring LE, Sogah DY, Cohen GM (1989) Thermal degradation of poly (methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages. *Macromolecules* 22(12):4652–4654
- [49] Schäfer CG, Lederle C, Zentel K, Stühn B, Gallei M (2014) Utilizing stretch-tunable thermochromic elastomeric opal films as novel reversible switchable photonic materials. *Macromol Rapid Commun* 35(21):1852–1860
- [50] Schäfer C, Winter T, Heidt S, Dietz C, Ding T, Baumberg J, Gallei M (2015) Smart polymer inverse-opal photonic crystal films by melt-shear organization for hybrid core-shell architectures. *J Mater Chem C* 3(10):2204–2214

4.2. Freistehende und selbstvernetzende Hybridfilme ausgehend von Kern-Schale-Partikeln und deren Verarbeitung

Im folgenden Abschnitt wird die Herstellung selbstvernetzender Hybridfilme mittels der Schmelze-Scher-Organisation, ausgehend von Kern-Schale-Partikel Architekturen, untersucht. Solche Materialien besitzen potentielle Anwendungsmöglichkeiten z.B. in der optischen Sensorik. Zur Vernetzung werden verschiedene Alkoxysilane eingesetzt, um die Synthese und anschließende Filmbildung zu optimieren. Die Vernetzungsreaktion wird im Detail mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Herstellung von wohldefinierten Kern-Schale-Partikeln mit gezielt einstellbarer Morphologie lässt sich mittels der semikontinuierlichen *starved-feed* Emulsionspolymerisation erreichen. Als Kernpartikel werden vernetzte Polystyrol- bzw. vernetzte PMMA-Partikel eingesetzt. Die Verwendung von Polystyrol ermöglicht hierbei, durch den hohen Brechungsindexkontrast zwischen Kern und Schale, die Herstellung von Filmen mit Reflexionsfarben im sichtbaren Bereich. Der Einsatz von PMMA als Kernmaterial ist bereits aus vorherigen Arbeiten etabliert. Als weiches Schalenmaterial kommen PEA und drei verschiedene Alkoxysilan-basierte Methacrylate zum Einsatz, welche eine Selbstvernetzung durch die Bildung von Polysiloxanen während der Verarbeitung ermöglichen. Ausgehend von einem Ansatz der P(MMA-co-ALMA) Kernpartikel wird jeweils eine Schale aus PEA und den verschiedenen Alkoxysilanen, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan (MPSEt), 3-Methacryloxypropyltriisopropoxysilan (MPSIsoprop) und 3-Methacryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan (MPSMeEt), aufgebracht und mittels TEM- und DLS-Messungen charakterisiert. Wie bereits in der vorangestellten Veröffentlichung makroskopisch gezeigt, können die Partikel durch die Lyophilisierung der Partikeldispersion in einen trockenen Zustand überführt und gleichzeitig die Vernetzung effektiv verhindert werden. Das Einsetzen der Vernetzungsreaktion wird in dieser Arbeit detaillierter analysiert. Durch DSC-Messungen lässt sich im ersten Heizzyklus der Temperaturbereich bestimmen, ab dem ein Einsetzen der Vernetzungsreaktion zu erkennen ist. Mittels ²⁹Si-NMR-Spektroskopie werden die reinen Alkoxysilan-basierten Methacrylate auf ihren Vernetzungsgrad untersucht und mit Festkörper-NMR-Messungen der lyophilisierten Partikelproben verglichen. Die Anwesenheit von sogenannten T_n-Gruppen (n = 0,1,2,3), welches ein Maß für die Anzahl der Verknüpfungspunkte der Silane ist, gibt Aufschluss über die Eignung der verschiedenen Alkoxysilane in den synthetisierten Kern-Schale-Partikeln. Die Verwendung des MPSEt zeigt hier im Vergleich des reinen Linkers und der lyophilisierten Partikelprobe die größten Erfolgsaussichten.

Gleichzeitig wird die Filmbildung über die Schmelze-Scher-Organisation für die hergestellten P(MMA-co-ALMA) Kern-Schale-Partikel mit den verschiedenen Alkoxysilan-basierten

Methacrylaten analysiert. Im Einklang mit den NMR-Experimenten zeigen die MPSEt-haltigen Materialien auch die besten Filmbildungseigenschaften durch die hochtransparente Filme erhalten werden. Wie bereits angedeutet, ermöglicht die Verwendung von Polystyrol als Kernmaterial die Herstellung von Filmen mit Reflexionsfarben in Abhängigkeit der Partikelgröße. In weiteren DSC-Messungen wird anschließend das thermische Verhalten des lyophilisierten Polymermaterials mit den verarbeiteten Filmen verglichen. Analog dazu lassen sich mittels Festkörper-NMR-Messungen das lyophilisierte Pulver, der verarbeitete Film sowie ein thermischer behandelte Film miteinander vergleichen. Hierbei ist deutlich erkennbar, dass mit steigendem Prozessierungsgrad auch der Vernetzungsgrad steigt. Zur Untersuchung der Partikelordnung innerhalb der kolloid-basierten Filme werden REM-Aufnahmen der Oberflächen und Bruchkanten angefertigt.

Insgesamt bietet diese Arbeit damit einen tieferen Einblick in die Herstellung von Hybridfilmen ausgehend von Kern-Schale-Partikeln unter der Verwendung verschiedener Alkoxysilan-haltiger Methacrylate und deren Einfluss auf die Vernetzungseigenschaften.

Die Ergebnisse dieses Abschnitt sind veröffentlicht in *Nanomaterials*:

S. Vowinkel, S. Paul, T. Gutmann, M. Gallei „Free-Standing and Self-Crosslinkable Hybrid Films by Core-Shell Particle Design and Processing”
Nanomaterials **2017**, 7, 390.

Publiziert von der MDPI AG unter der Creative Commons Attribution 4.0 Lizenz (CC BY 4.0).

Die *Electronic Supplementary Information* ist nicht abgedruckt und ist in der elektronischen Version dieses Artikels (DOI: 10.3390/nano7110390) abrufbar.



Article

Free-Standing and Self-Crosslinkable Hybrid Films by Core–Shell Particle Design and Processing

Steffen Vowinkel ¹, Stephen Paul ², Torsten Gutmann ² and Markus Gallei ^{1,*}

¹ Ernst-Berl-Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany; s.vowinkel@mc.tu-darmstadt.de

² Eduard-Zintl Institute for Inorganic and Physical Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 8, D-64287 Darmstadt, Germany; Stephen-paul@t-online.de (S.P.); gutmann@chemie.tu-darmstadt.de (T.G.)

* Correspondence: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de; Tel.: +49-6151-1621583

Received: 29 October 2017; Accepted: 13 November 2017; Published: 15 November 2017

Abstract: The utilization and preparation of functional hybrid films for optical sensing applications and membranes is of utmost importance. In this work, we report the convenient and scalable preparation of self-crosslinking particle-based films derived by directed self-assembly of alkoxy-silane-based cross-linkers as part of a core-shell particle architecture. The synthesis of well-designed monodisperse core-shell particles by emulsion polymerization is the basic prerequisite for subsequent particle processing via the melt-shear organization technique. In more detail, the core particles consist of polystyrene (PS) or poly(methyl methacrylate) (PMMA), while the comparably soft particle shell consists of poly(ethyl acrylate) (PEA) and different alkoxy-silane-based poly(methacrylate)s. For hybrid film formation and convenient self-cross-linking, different alkyl groups at the siloxane moieties were investigated in detail by solid-state Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS, NMR) spectroscopy revealing different crosslinking capabilities, which strongly influence the properties of the core or shell particle films with respect to transparency and iridescent reflection colors. Furthermore, solid-state NMR spectroscopy and investigation of the thermal properties by differential scanning calorimetry (DSC) measurements allow for insights into the cross-linking capabilities prior to and after synthesis, as well as after the thermally and pressure-induced processing steps. Subsequently, free-standing and self-crosslinked particle-based films featuring excellent particle order are obtained by application of the melt-shear organization technique, as shown by microscopy (TEM, SEM).

Keywords: hybrid films; colloidal crystals; self-assembly; colloids; particle processing; emulsion polymerization; cross-linking

1. Introduction

Artificial functional materials derived by self-assembly of tailored particles both reveal fundamental insights into colloidal crystallization and access to organic, inorganic, or hybrid colloidal films. Such highly interesting materials can feature fascinating optical, electrical, or magnetic properties [1–5]. In general, colloidal crystals can be easily obtained by inexpensive and convenient bottom-up approaches leading to materials with sufficient optical performance, i.e., iridescent reflection colors caused by Bragg diffraction of visible light [6–8]. Moreover, such artificially generated colloidal crystals can be equipped with so-called smart functionalities, i.e., stimuli-responsive polymers, leading to reversibly remote-switchable polymer opals for a manifold of optical sensing applications. Recent reviews within the field of switchable opal structures are given by, e.g., Ge et al. [9] or other authors [10–13]. In general, the feasibility of hierarchically structured hybrid materials led to the combination of a plethora of properties within this field [14–16]. Hierarchical colloidal

architectures with tailored domain sizes have attracted attention because of their tremendous potential for applications in fields of catalysis, separation, sensors, optics, and biomedicine [17–20]. One major strategy for the preparation of hybrid particle-based films with ordered structures is polymer templating, which is also referred to as soft templating. So-called polymer opals consist of rather monodisperse submicroscopic particles arranged in a face-centered cubic (fcc) lattice. The particle order can be accomplished in a simple fashion by various techniques of drying, deposition, or by spin coating from the particle dispersions [5,6]. However, the scalable preparation of crack- and defect-free films still remains challenging, as evidenced by the works of Aizenberg et al. [21,22], and the preparation typically involves a multi-step procedure comprising colloidal crystallization, monomer infiltration, and subsequent cross-linking steps [5,6,12]. An alternative approach for particle-based film formation is the so-called melt-shear organization technique [23–25]. By applying moderate pressure to the tacky mass of hard core–soft shell particles and while increasing the temperature, the hard core particles can merge into the colloidal crystal structure inside a continuous matrix of soft shell material in one step. Free-standing polymer opals with iridescent reflection colors can thus be produced. Moreover, for the melt-shear organization, no dispersion medium or solvent for the particles is necessary. In the recent past, this technique has been advantageously applied for the large-scale production of polymer opal films and subsequent particle assembly by bending-induced oscillatory shearing (BIOS) [26]. However, a subsequent cross-linking step is necessary in order to obtain stable opal films due to the following reasons: It has to be mentioned that the uncured particle film—free of any cross-linking sites—is soft as a rubber and behaves like a viscous liquid and therefore lacks robustness [27]. For further mechanical improvements, subsequent cross-linking processes were applied after the melt-shear organization of the core-shell particle films for stabilizing the matrix materials of the particle films. Exemplarily, Viel et al. reported on a UV-induced cross-linking strategy by using benzophenone as radical photo-cross-linker [28]. After this additional step, the final elastomeric opal films could be strained, and the opal film deformation proved to be almost reversible for mechanochromic sensing applications. Schäfer et al. developed a thermally induced cross-linking route as subsequent step after the melt-shear organization process, which proved to be feasible for thicker particle films (above 200 μm) in order to generate a homogeneous cross-linking density [23]. Additionally, the melt-shear organization technique was used for the preparation of opal films consisting of inorganic particles and soft polymer shell materials [29–31]. In order to avoid additional cross-linking steps after particle processing and to overcome issues with cross-linking efficiencies for thicker films (>150 μm), self-cross-linking reactions should be taken into consideration.

In the present study, three different siloxane-containing methacrylate monomers, i.e., 3-methacryloxypropyltriethoxysilane (MPSEt), 3-methacryloxypropyltriisopropoxysilane (MPSiisoprop), and 3-methacryloxypropyltris(methoxyethoxy)silane (MPSMeEt) are studied as soft-shell polymers for hybrid film formation by application of the melt-shear organization technique. The cross-linking kinetics and hybrid film formation are elucidated by investigating thermal properties of the core-shell particles, variation of the processing parameters followed by scanning electron microscopy (SEM) of the obtained films, and by solid-state NMR spectroscopy. The insights into the cross-linking kinetics and comparison of the different hybrid particle architectures offer the possibility to produce hierarchically ordered hybrid film materials in one processing step without use of further subsequent cross-linking strategies.

2. Experimentation

2.1. Materials

Methyl methacrylate (MMA), allyl methacrylate (ALMA) and styrene were obtained from Fisher Scientific (Schwerte, Germany), ethyl acrylate (EA) from BASF SE (Ludwigshafen, Germany), and Dowfax 2A1 from Dow Chemicals (Midland, MI, USA). The siloxane-containing methacrylates were purchased from ABCR (Karlsruhe, Germany). All other chemicals were obtained from

Sigma-Aldrich (Munich, Germany). The inhibitors were removed from the monomers by passing through a basic alumina column. All other substances were used as received.

2.2. Synthesis of PMMA-co-ALMA and PS-co-ALMA Core Particles

The core particles were synthesized in a 1 L double-wall reactor equipped with a stirrer and reflux condenser under argon atmosphere. A dispersion of 440 g water, 3.6 g MMA, 0.4 g ALMA, and 50 mg sodium dodecylsulfate (SDS) was filled into the reactor for seed particles synthesis. For PS particles, MMA was replaced by styrene and the amount of SDS was adjusted to 250 mg (300 mg SDS for smaller-sized PS cores). The emulsion polymerization was initiated by the addition of 50 mg sodium bisulfate, 150 mg sodium persulfate for PMMA particles synthesis (500 mg for PS particle synthesis), and 50 mg sodium bisulfate, each dissolved in 5 mL of water and added in this order. After 15 min, the monomer emulsion consisting of 170 mg SDS, 100 mg KOH, 120 mg Dowfax 2A1 72 g water, 50.4 g MMA, and 5.6 g ALMA was continuously added with a speed of 1.2 mL min⁻¹ using a rotary piston pump. For PS particle synthesis, the monomer emulsion consisted of 230 mg SDS, 200 mg KOH, 230 mg Dowfax 2A1, 90 g water, 70 g styrene, 7 g ALMA, and was continuously added with a speed of 1 mL min⁻¹ utilizing a rotary piston pump Reglo-CPF digital, RH100 (Ismatec, Wertheim, Germany).

2.3. Particle Shell Formation by Copolymerization of Alkoxysilane-Containing Methacrylates with Ethyl Acrylate

Three different alkoxysilane-containing methacrylates were used for particle shell synthesis for the PMMA core particles. For this purpose, in a 250 mL double-wall reactor equipped with a stirrer and reflux condenser under argon atmosphere, the core particle dispersion was added and buffered with 4 mL phosphate buffer (0.1 M) to pH 7. As initiator, 150 mg sodium persulfate was added. After 15 min, the monomer emulsion consisting of 30 mg SDS, 30 mg Dowfax 2A1, 5.82 g water, 180 mg phosphate buffer (0.1 M), and 5.15 g of the respective alkoxy-silane monomers were continuously added with a speed of 0.27 mL min⁻¹ utilizing a rotary piston pump. As monomers, ethyl acrylate with 15 mol % of the alkoxysilane-containing methacrylates 3-methacryloxypropyltriethoxysilane 1 (MPSEt), 3-methacryloxypropyl-triisopropoxysilane 2 (MPSIprop), and 3-methacryloxypropyltris(methoxyethoxy)silane 3 (MPSMeEt) were used.

For the shell synthesis of the two different PS particle batches, the procedure was nearly identical as for the shell synthesis of the PMMA particles. Only the added monomer emulsion was modified, which consisted of 45 mg SDS, 45 mg Dowfax 2A1, 6 g water, 4.79 g ethyl acrylate, 0.53 g MPSEt, and 180 mg phosphate buffer (0.1 M). The ratio of cross-linker to monomer correlates to 3.7 mol %.

2.4. Melt-Shear Organization Procedure

For the preparation of the opal film, the hybrid core-shell particle mass was lyophilized and 750 mg of the obtained powder was enclosed between two polyethylene terephthalate (PET) foils. The powder between the foils was inserted into a Collin laboratory press P200 P/M (Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Germany) and the particle films were prepared by using the melt-shear organization technique at different temperatures, ranging from 115 °C to 140 °C, and pressures ranging from 140 bar to 180 bar for 3 min.

2.5. Characterization

Transmission electron microscopy (TEM) measurements were carried out on a Zeiss EM109 (Oberkochen, Germany) electron microscope operating at 80 kV. The shown images were obtained with a Gatan BioScan camera (Gatan, Pleasanton, CA, USA). For dynamic light scattering (DLS) measurements, a Zetasizer ZS90 (Malvern Instruments, Malvern, UK) was used. Differential scanning calorimetry (DSC) was performed with a Mettler Toledo DSC-1 (Columbus, OH, USA) with a heating rate of 5 K min⁻¹. For scanning electron microscopy (SEM), a FEI/Philips XL30 FEG (Hillsboro, OR, USA) with accelerating voltages between 5 and 20 kV was used. The SEM samples

were coated with gold for 100 s at 30 mA using a Quorum Q300T D (Laughton, UK) sputter coater. For UV/Vis measurements, a vis-NIR fiber spectrophotometer USB 4000 (Ocean Optics, Dunedin, FL, USA) with a deuterium/tungsten halogen lamp (HL-2000, Ocean Optics, Dunedin, FL, USA) was used. All solid-state NMR spectra were measured on a Bruker Avance III HD 600 spectrometer (Rheinstetten, Germany) employing a 4 mm broad band H/X probe. Spectra were recorded at 14 T, corresponding to a frequency of 119.23 MHz for ^{29}Si and 150.90 MHz for ^{13}C , at 8 kHz and 10 kHz spinning, respectively, at room temperature. Spectra were referenced to tetramethylsilane (TMS), employing kaolinite (-92.5 ppm) for ^{29}Si and adamantane ($+38.5$ ppm) for ^{13}C as external standards. The ramped CP-MAS sequence [32] was utilized with a contact time of 3.5 ms for ^{29}Si and 5 ms for ^{13}C . The recycle delay was set to 4 s and tppm decoupling [33] employing a 15° phase jump, was applied during data acquisition. ^{29}Si and ^{13}C static measurements were performed employing single pulse excitation with a 30° pulse and a recycle delay of 4 s.

3. Results and Discussion

3.1. Synthesis Hybrid Particles with Alkoxysilane-Containing Methacrylates

Starved-feed emulsion polymerization was carried out for the preparation of monodisperse hybrid core-shell particles. The chemical structure of the particles is given in Figure 1: poly(methyl methacrylate) (PMMA) or polystyrene (PS) core particles having a comparably soft shell material of copolymerized ethyl acrylate (EA) with different alkoxysilane-containing methacrylates, i.e., either 3-methacryloxypropyltriethoxysilane **1** (MPSEt), 3-methacryloxypropyltriisopropoxysilane **2** (MPSIsoprop), or 3-methacryloxypropyltris(methoxyethoxy)silane **3** (MPSMeEt).

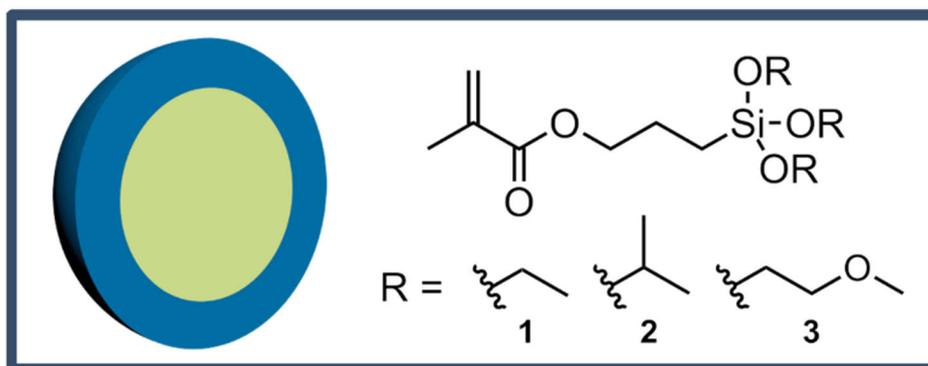


Figure 1. Particle architecture consisting of either P(MMA-co-ALMA) or P(S-co-ALMA) cores and a shell of poly(ethyl acrylate) with different alkoxysilanes as comonomers, i.e., MPSEt **1**, MPSIsoprop **2**, MPSMeEt **3**.

Starting from the same core particle batch of PMMA, the hybrid shell was prepared with an amount of 15 mol % of the respective alkoxysilane-containing methacrylate with EA. The calculated amount of monomers (EA and alkoxysilane-methacrylate **1–3**) was the same in order to maintain the ratio between core and shell material. The adjustment of the core to shell ratio is one critical parameter for the intended melt-shear organization: too little shell material will lead to a rather hard material that is not capable of merging into the colloidal crystal structure during processing. A large amount of shell material enables better flowing and thus processing ability of the particles, but it will cause less order because of gradation of the particle stacks [26,29,34]. Therefore, an exact control over the particle architecture is mandatory for the melt-shear organization. In order to determine the core-shell ratio and the monodispersity of the particles, transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering experiments (DLS) were carried out for each particle synthesis step. Exemplarily, TEM images of the P(MMA-co-ALMA) core particles and P(MMA-co-ALMA)@P(EA-co-MPSEt)

are given as Figure 2, while TEM images of all other samples are given as Figures S1–S4 in the Supporting Information.

The TEM images in Figure 2 for PMMA-based particles (and Figures S1–S4 for PS-based particles) prove the excellent control over the applied emulsion polymerization for the preparation of monodisperse particles. A crucial aspect during emulsion polymerization was the control over the pH value of the dispersion during the radical polymerization in order to avoid a self-crosslinking reaction of the reactive siloxane moieties. For this purpose, a phosphate buffer was used during polymerization. Another critical point to be mentioned is the applied drying protocol for the obtained particle mass after agglomeration or precipitation: in first attempts, moderate thermal treatment for drying the particle mass in an oven led—again—to cross-linking reactions, impeding the processing capabilities of the particle mass. Therefore, lyophilization of the particle dispersion after synthesis was carried out. Additionally to TEM investigations, the particle size was determined by DLS measurements (Figure 3).

The average particle sizes were determined to be 209 ± 14 nm for the core particles and 234 ± 13 nm for the MPSEt containing core–shell particles, as well as 244 ± 16 nm (MPSI_{isoprop}) and 230 ± 16 nm (MPSMeEt), respectively (additional DLS measurements for PS-based particles in Figure S5). In summary, from the results derived by TEM and DLS measurements, it can be concluded that the particle sizes were similar and hence comparable to each other. This will allow for direct comparison of the different alkoxy-silane methacrylates used with respect to processing and hybrid film formation, which will be described in detail in the following sections.

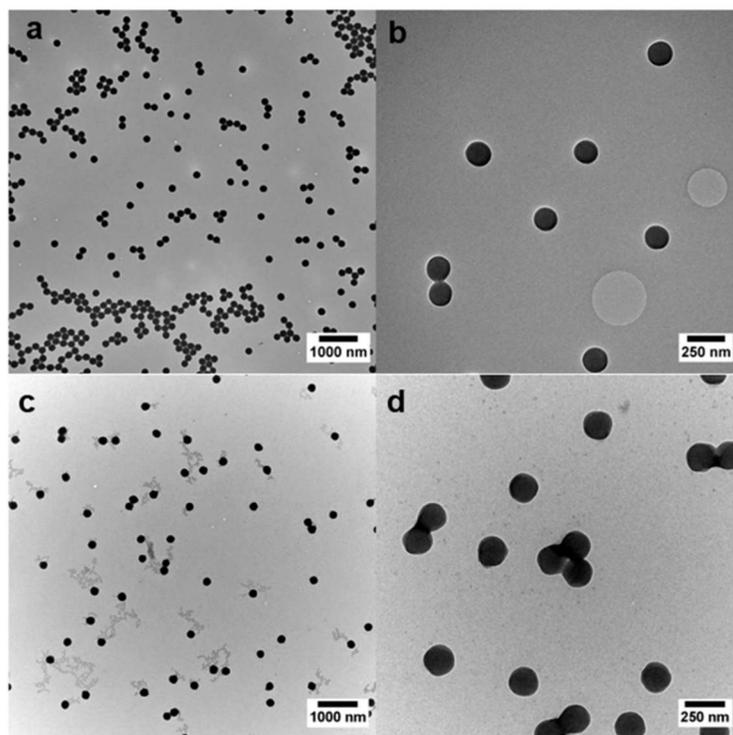


Figure 2. TEM Images of the P(MMA-*co*-ALMA) core particles (a,b) and the corresponding P(MMA-*co*-ALMA)@P(EA-*co*-MPSEt) core–shell particles (c,d). Scale bars correspond to 1000 nm (left) and 250 nm (right), respectively.

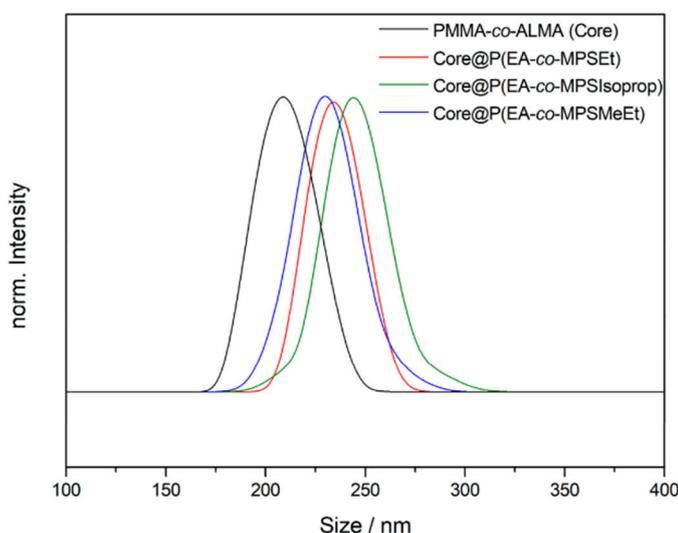


Figure 3. DLS measurement of the PMMA-*co*-ALMA core particles and subsequent steps of the core-shell particle synthesis with different poly(alkoxysilane methacrylate) copolymers with PEA as shell material.

3.2. Investigation of the Cross-Linking Capabilities of the Poly(alkoxysilane-methacrylate)s

As both the features of the core and shell material and the cross-linking behavior of the different alkoxysilane-methacrylates are very important for processing of the particles by melt-shear organization, differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out. Besides the determination of the corresponding glass transition temperatures, T_g , exothermic cross-linking reactions could be elucidated. At higher temperatures, however, the incipient degradation signals of the PMMA core overlapped with the exothermic cross-linking reaction, as shown in the corresponding thermogram (Figure S6). In order to further study the heat of cross-linking reaction, PS particles as core material were used for DSC measurements in order to unravel the cross-linking reactions of the hybrid shell materials. The intrinsically higher thermal stability of the decorated PS particle system as well as the heat of cross-linking were investigated in the DSC thermogram in Figure 4.

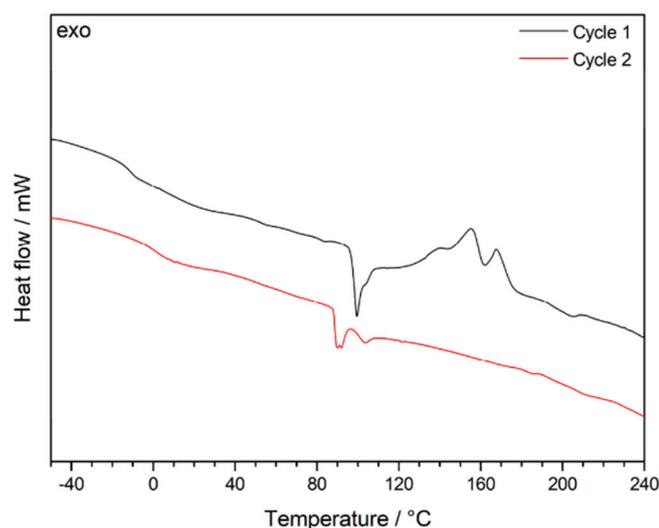


Figure 4. Differential Scanning Calorimetry (DSC) thermograms of PS-*co*-PALMA@P(EA-*co*-MPSEt) lyophilized particle powder with a heating rate of 5 K min⁻¹ under nitrogen atmosphere.

Comparing the first (black) and the second (red) cycle of DSC measurements for the lyophilized powder revealed significant exothermic signals for the first run, which can be assigned to the cross-linking reaction. It is worthy to mention that the cross-linking reaction of the siloxanes seemed to be already complete after the first DSC measurement, as there were no exothermic peaks for the second DSC run. The amount of siloxane-based cross-linker for the PS-core model system was 3.7 mol %. Therefore, a shift of the T_g before and after thermal cross-linking reaction could be observed, i.e., from $-12\text{ }^\circ\text{C}$ to $5\text{ }^\circ\text{C}$. This finding is within the expectation for the still soft, but after thermal treatment slightly cross-linked matrix material. Compared to this, the PMMA core particle film feature a high amount of siloxane cross-linkers of 15 mol %. Therefore, the T_g of the siloxane-containing segments completely disappeared after thermal treatment up to $240\text{ }^\circ\text{C}$ due to the loss of segmental dynamics for the matrix material (Figure S6). One additional important insight into the system was that only the lyophilization of the particle dispersion provided a thermally cross-linkable material. For DSC measurements of oven-ried particle samples (12 h, $40\text{ }^\circ\text{C}$), no exothermic peaks could be observed in the corresponding thermograms (not shown). As a result, the lyophilization step as method itself is therefore capable of efficiently inhibiting such siloxane crosslinking reactions.

In order to investigate the three different alkoxy silane-methacrylates MPSEt, MPSIprop, and MPSMeEt cross-linked siloxane sites after lyophilization, solid-state NMR measurements were performed. While TEM and DLS measurements allow for the identification of the shape and the average size of the core and core-shell particles, the analysis of the cross-linking sites of siloxane moieties necessitates a characterization at the molecular level. In principle, vibrational spectroscopy techniques such as IR and Raman spectroscopy allow such analysis. However, these techniques suffer from resolution, which makes their interpretation challenging, especially when complex hybrid material containing inorganic and organic components are involved. As an alternative to solve this structural puzzle, solid-state NMR has been evaluated to characterize inorganic-organic hybrid materials, and the interactions of organic components with inorganic ones [35–45]. This technique has the advantage that the nuclei of the inorganic component, i.e., ^{29}Si , and the nuclei of the organic component, i.e., ^{13}C , have specific chemical shift ranges that allow a precise analysis of their chemical environment and thus the clear identification of functional groups and their connectivity. Many examples of silica hybrid materials containing organic polymers are found in the literature [30,46–52], where the potential of ^{29}Si and ^{13}C solid-state NMR techniques were demonstrated to obtain detailed structural information. Figure 5 shows the ^{29}Si static spectra of the three linker systems and the corresponding ^{29}Si CP MAS spectra of the lyophilized powder samples for comparison. All ^{29}Si CP MAS spectra show typical signals in the range of T_n groups ($n = 0, 1, 2, 3$) (between ca. -40 and -75 ppm) where n represents the number of $-\text{O}-\text{Si}-$ bonds at the silicon atom of the linker molecule. This number n is a measure for the degree of cross-linking via silicon of the linker molecules [53,54]. With increasing n , the cross-linking character via silica increases. Possible structures for the MPSEt linker system assigning T_n groups are shown in Figure S7. Although ^{29}Si CP MAS NMR is not quantitative, the progress of cross-linking can be approximated by analyzing the spectra line shape. Comparing the T_n group patterns for the different linker systems in Figure 5, it is clearly visible that in the lyophilization step the cross-linking degree varies in the order MPSEt < MPSIprop < MPSMeEt. This means that MPSMeEt has the highest probability to cross-link in the lyophilization step.

Interestingly, the ^{29}Si CP MAS spectra also show signals in the range of Q_n groups ($n = 1, 2, 3$) (between ca. -80 and -105 ppm) [55] illustrated in Figure S7 which refer to “bulk silica”—that is, derived from $\text{Si}(\text{OH})_4$ by cross-linking. The origin of this “bulk silica” is not completely clear but it can be assumed that its formation refers to side products that appeared in the synthesis of the linker systems. For the sake of completeness, the comparison of ^{13}C static spectra of the three linker systems and the corresponding ^{13}C CP MAS spectra of the lyophilized powder samples are shown in Figures S8–S10. These spectra in principle provide information on the linking moieties of the organic component. Comparison of the three linker systems reveals no significant differences in the line shape of the ^{13}C CP MAS spectra obtained for the lyophilized powder samples. This is not

very surprising, since these spectra are dominated by ^{13}C signals referring to the polymer core of the particles. According to the results from DLS measurements (see above) the diameter of the shell is only 10% of the diameter of the particles. Thus, linker-dependent differences of the shell structure of the particles are not clearly visible in the ^{13}C CP MAS spectra.

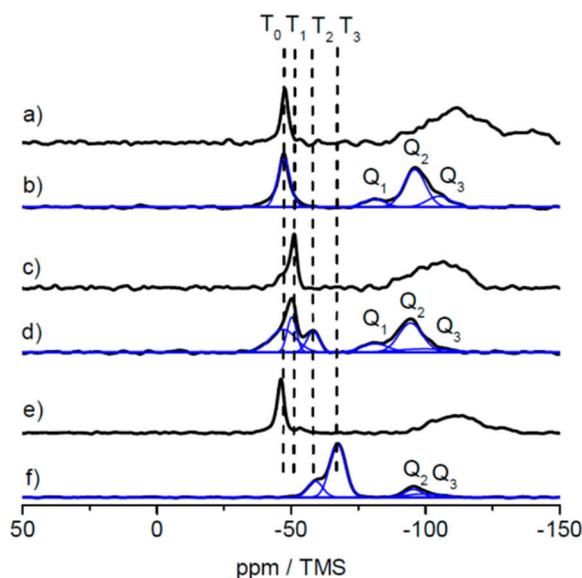


Figure 5. ^{29}Si static spectra of the free linkers MPSEt (a), MPSIisoprop (c) and MPSEt (e), and corresponding ^{29}Si CP MAS spectra of the lyophilized powder samples prepared with these linkers (b,d,f). Note: the broad signal in the high field region of the static spectra refers to the rotor insert that was employed to handle the liquid linkers for static measurements with the solid-state NMR probe. The spectra of the lyophilized powder samples were deconvoluted to ease the signal assignment to different structural elements.

3.3. Hybrid Film Formation by Melt-Shear Organization

As concluded from the results in the previous section, the particle dispersion obtained after emulsion polymerization had to be lyophilized for the ensuing processing steps. The obtained particle powder was subjected to the melt-shear organization. For this purpose, the particle powder was transferred between the plates of a moderately hot press sandwiched with a PET foil (see Experimentation Section). The optimized processing conditions to obtain homogeneous hybrid particle films were determined to be 140 °C processing temperature and 180 bar pressure for 180 s. In the case of P(MMA-co-ALMA) core particles, the particle films feature a high transparency because of the low refractive index (cf. $n_{\text{PMMA}} = 1.4906$; $n_{\text{PEA}} = 1.4685$) contrast between the core and the hybrid poly(methacrylate) shell material. The influence of the different siloxane-containing poly(methacrylate) copolymers with PEA were investigated with respect to their optical features (transparency, size of molten transparent film). The obtained particle films having the three different siloxane-polymethacrylates incorporated in the shell after melt-shear organization are displayed in Figure 6.

From the optical impressions in Figure 6, the quality of the obtained particle films can be evaluated by comparing the transparency of the inner area of the film and the width of the white areas surrounding the film. The white particle powder surrounding the transparent inner film area indicated the incapacity of particle merging during the melt-shear organization. In brief, the best result was obtained for the hybrid particle film having 3-methacryloxypropyltriethoxysilane (MPSEt) as part of the soft shell material. The obtained particle films (Figure 6a,b) clearly exhibited the smallest white border and additionally featured the highest film transparency. The other films containing the

alkoxy-silane poly(methacrylates) MPSPisoprop (c) and MPSPMeEt (d) featured a significantly larger white powder area as well as a decreased transparency of the inner particle film area.

As further proof for the ability of 3-methacryloxypropyltriethoxysilane-containing (MPSEt) shell particles, these findings were transferred to core-shell particles with P(S-co-ALMA) cores having a shell of P(EA-co-MPSEt). The resulting hybrid particle films after melt-shear organization are shown in Figure 7.

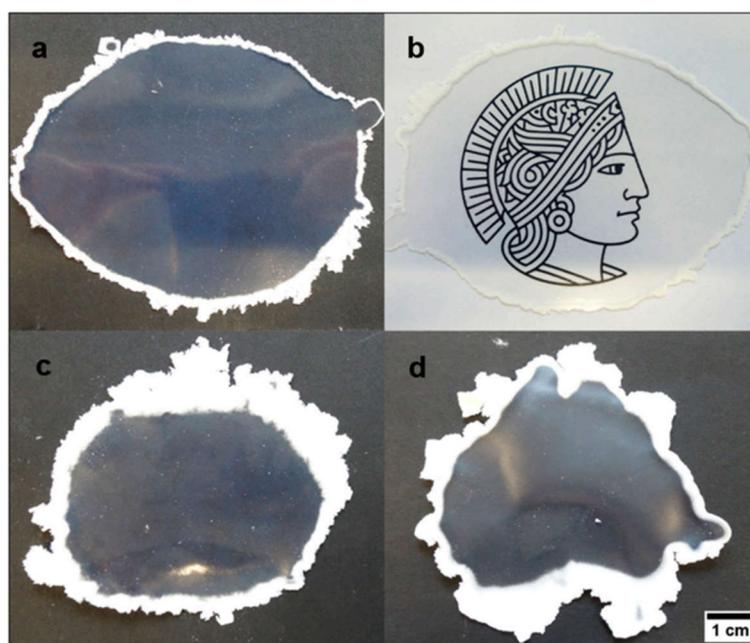


Figure 6. Photos for the particle-based films obtained after melt-shear organization at 140 °C, 180 bar, for 180 s. In detail, the core-shell particles consisted of a P(MMA-co-ALMA) core and a shell material consisting of the investigated siloxane-containing polymers, i.e., P(EA-co-MPSEt) (a,b), P(EA-co-MPSIsoprop) (c), and P(EA-co-MPSPMeEt) (d). The scale bar corresponds to 1 cm.



Figure 7. Opal film after melt-shear organization (140 °C, 160 bar, 180 s) of the PS-co-PALMA@P(EA-co-MPSEt) particles with a particle size of 289 nm (left) and 230 nm (right).

Compared to the particle films derived from polymethacrylate core-shell particles, PS has higher refractive index ($n_{\text{PS}} = 1.5916$) causing a higher net refractive index contrast between the shell and the core material in the processed particle film. Consequently, the obtained hybrid particle films featured a weak iridescent reflection color (Figure 7). As a first result after application of

the melt-shear organization technique, the optical impressions clearly pointed out that MPSEt is a suitable monomer for enabling the preparation of a hybrid and meltable shell for PS or PMMA core particles. This approach led to the formation of free-standing hybrid particles films with high transparency (in the case of PMMA as core material) or iridescent reflection color (in the case of PS as core material) after particle processing. The cross-linking reactions of the hybrid particle films after particle processing based on P(S-co-ALMA)@P(EA-co-MPSEt) will be elucidated in the following section, while morphological aspects and film properties will be investigated by SEM in Section 3.5.

3.4. Investigation of the Cross-Linked Siloxane Moieties after Film Formation

For investigation of the cross-linked sites after melt-shear organization of P(S-co-ALMA)@P(EA-co-MPSEt) particles, DSC measurements were performed from the obtained film samples. Comparison of the corresponding DSC thermograms are given in Figure 8. There, the lyophilized powder of P(S-co-ALMA)@P(EA-co-MPSEt) and the hybrid particle film after melt-shear organization are shown giving additional insights into the cross-linking state of the hybrid materials.

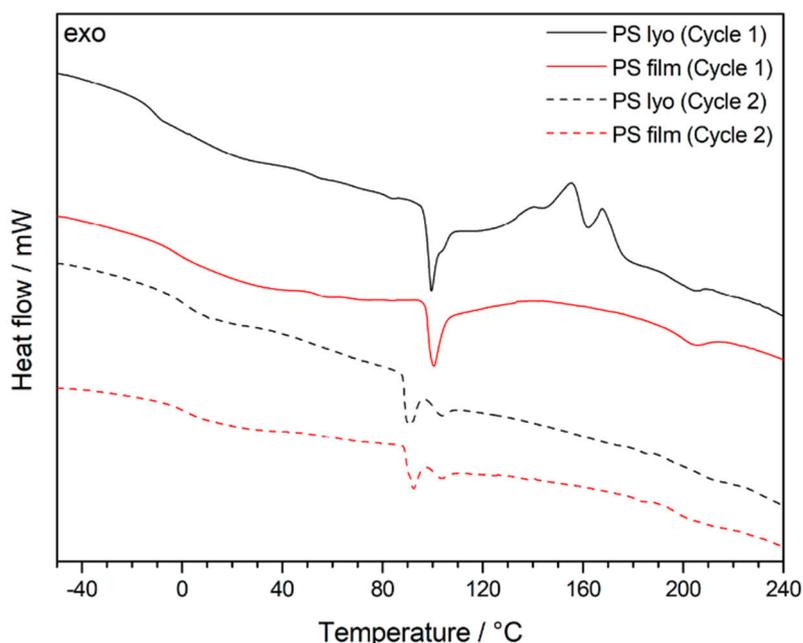


Figure 8. DSC thermograms of P(S-co-ALMA)@P(EA-co-MPSEt) lyophilized particle powder in comparison with the hybrid particle film after melt-shear organization. DSC measurements were performed with a heating rate of 5 K min⁻¹ in nitrogen atmosphere.

As explained in Section 3.2, the cross-linking reaction of the lyophilized powder revealed exothermic peaks because of the cross-linking reaction during the DSC measurements in the temperature range between 140 °C and 180 °C. The comparison of the results for the pristine particle powder with the results for the processed particles after melt-shear organization revealed a significant change for the intensity of the exothermic peaks. The decreasing signal intensities for the hybrid film materials compared to the particle material clearly pointed towards a partial in-situ cross-linking during particle processing. However, by comparing the first and second cycle of the DSC measurements, the hybrid particle film after melt-shearing clearly indicated that the siloxane cross-linking reaction was still incomplete after this short time of particle processing (3 min).

As solid-state NMR spectroscopy was the method of choice for investigating the cross-linking capabilities at a molecular level, an additional hybrid film sample was prepared by prolonged thermal treatment at 180 °C for 4 h. The results of the ²⁹Si CP MAS measurements for the lyophilized sample,

the film sample and the film sample after additional heat treatment are shown in Figure 9 for the samples based on the MPSEt linker system.

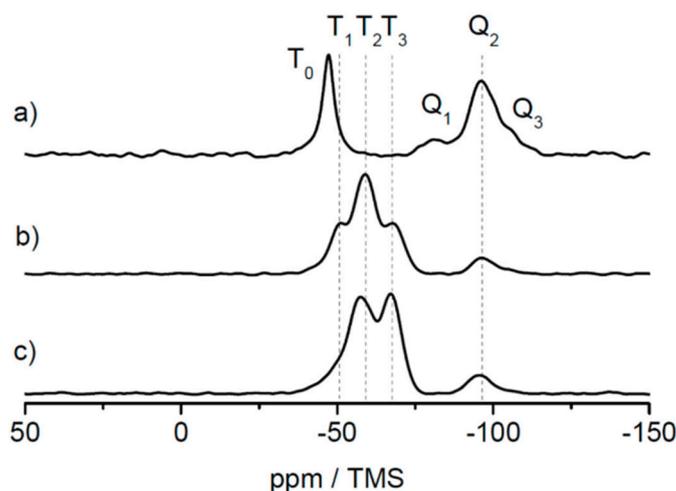


Figure 9. ^{29}Si CP MAS spectra of samples based on the MPSEt linker system in three different states: (a) lyophilized powder, (b) hybrid film, and (c) hybrid film after heat treatment, and signal assignment of T_n groups ($n = 0, 1, 2, 3$) and Q_n groups ($n = 1, 2, 3$). Spectra were measured at 14 T at a spinning rate of 8 kHz.

As clearly visible in Figure 9, T_0 groups obtained in the lyophilized sample (Figure 9a) have disappeared in the hybrid film sample (Figure 9b) while T_1 , T_2 , and T_3 groups have appeared in this sample. This clearly indicates the induced cross-linking via silica during formation of the hybrid film, as described above for the lyophilized samples. Finally, after heat treatment of the hybrid film (Figure 9c), also the signal of the T_1 group has vanished while the signal of the T_3 group increased in intensity. This observation is in line with the proceeding cross-linking, which is induced by heat treatment. Similarly, also for the MPSiisoprop- and MPSMeEt-based systems, the hybrid film as well as the hybrid film after heat treatment were investigated by ^{29}Si CP MAS NMR, as shown in Figures S11 and S12. Also for both these linker systems, the change of the T_n groups indicates a proceeding of the cross-linking, however this process starts at a higher progress of cross-linking compared to the MPSEt linker system, which is most probably related to different hydrolysis kinetics of the linker molecules.

3.5. Morphological Studies on the Hybrid Particle Films

As mentioned in the introduction, core-shell particle processing by using the melt-shear organization enables the possibility to create hybrid particle films without the necessity of a dispersion medium for the particles. As a major drawback of previous investigations for core-shell particle processing by this method, subsequent cross-linking strategies had to be applied after film formation, i.e., either by the application of UV-induced cross-linking chemistry or thermal treatment [23,24,56–59]. In all cases, cross-linking moieties had to be introduced by extrusion of the core-shell particles mass in order to assure a homogeneous mixing of the cross-linking species. Here, we present a route for avoiding the additional steps by introducing self-cross-linkable siloxane moieties, which enable cross-linking reactions in the last particle processing step based on a novel particle architecture. Finally, the obtained hybrid particle films were investigated by SEM measurements. In Figure 10, the surface and cross-section of obtained hybrid particle films consisting of P(S-co-ALMA)@P(EA-co-MPSEt) core-shell particles processed at 140 °C are given. Additional SEM images of PMMA-based films with the three different cross-linkers are displayed in Figures S13–S15.

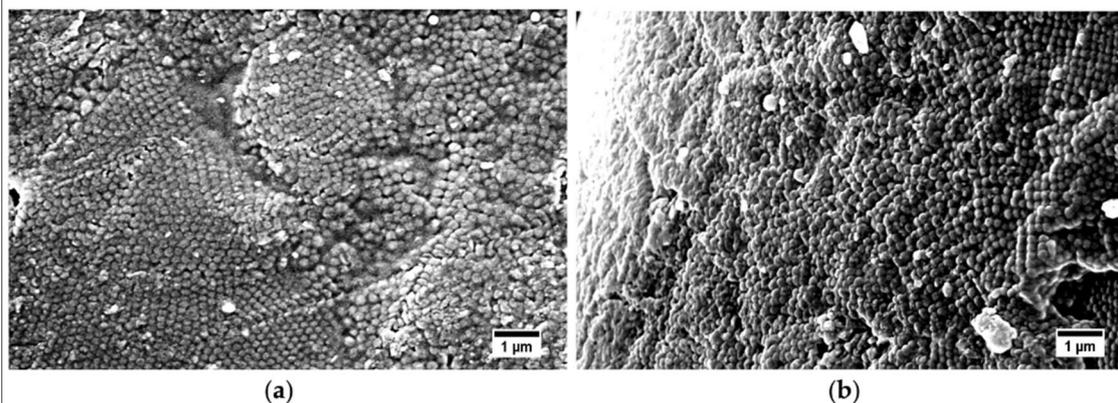


Figure 10. SEM images of the surface (a) and cross-section (b) of the P(S-co-ALMA)@P(EA-co-MPSEt) film after processing at 140 °C. The scale bars correspond to 1 µm.

The SEM images of the topography of the hybrid particle film revealed that the material was not ordered throughout the whole material. Some parts of the surface exhibited a sufficient particle order, while some areas featured a significant amount of defects. As a result of the previous sections, particle processing at 140 °C, i.e., in the temperature range of siloxane-cross-linking, led to less ordered particle films. It is assumed that cross-linking reaction competes with particle merging, impeding the preparation of ordered particle films.

Therefore, the same core-shell particle material was processed at 115 °C, i.e., significantly below the determined cross-linking reaction temperature for the alkoxy-silane polymethacrylates shell as determined by DSC measurements. For comparison to the particle films processed at 140 °C (Figure 10), the hybrid particle film processed at 115 °C is given in Figure 11. As a result, by processing of the core-shell particles below the identified cross-linking temperature, hybrid core-shell particle films with an increased particle order were obtained. An estimation of the particle to particle distances out of the SEM images given in Figures 10 and 11 revealed a value of about 198 ± 15 nm.

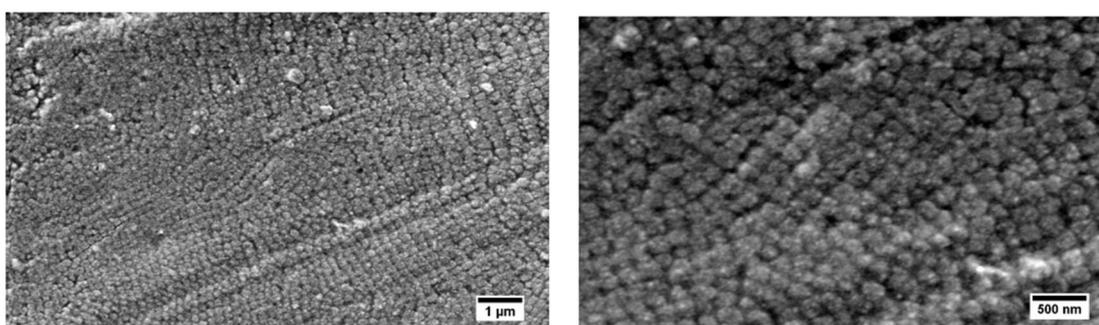


Figure 11. SEM images of the surface from the P(S-co-ALMA)@P(EA-co-MPSEt) film after processing at 115 °C below the crosslinking temperature.

4. Conclusions

In the present study, the capability of a novel hybrid cross-linking strategy for the preparation of colloidal crystal films from tailored core-shell particles was examined. The controlled synthesis of core-shell particles was accomplished by starved-feed emulsion polymerization for different alkoxy-silane cross-linkers, i.e., 3-methacryloxypropyltriethoxysilane (MPSEt), 3-methacryloxypropyl-triisopropoxysilane (MPSI_{isoprop}), and 3-methacryloxypropyl-tris(methoxyethoxy)silane (MPSMeEt) in the shell of the particle architecture. The hybrid core-shell particles were studied by DLS measurements and TEM, proving the success and excellent control over the polymerization.

After lyophilization of the obtained particle dispersions, the particle powder was processed by the melt-shear organization process and colloidal crystal films were obtained in one step. As proven by DSC and MAS NMR experiments, the cross-linking reaction was self-induced during this processing step at around 115 °C. Further thermal treatment increased the crosslinking density within the material. The shell composition of ethyl acrylate and 3-methacryloxypropyltriethoxysilane revealed the optimum results with respect to film formation, processing capabilities, as well as intrinsic order of the underlying particle domains. Finally, the hard core material was varied from PMMA to PS in order to influence the refractive index contrast and hence to gain access to hybrid particle films with iridescent colors in one step. The herein reported insights into self-crosslinking properties and convenient particle order strategy will be extended to functional polymer systems. This will pave the way to applications in the fields of smart stimuli-responsive colloidal crystal films as optical sensors.

Supplementary Materials: The following are available online at www.mdpi.com/2079-4991/7/11/390/s1, Figures S1–S4: TEM images of the synthesized core-shell particles; Figure S5: DLS measurement of P(S-co-ALMA) particles and core-shell particles; Figure S6: DSC measurement of P(MMA-co-ALMA)@P(EA-co-MPSEt) lyophilized particle powder; Figure S7: Structural possibilities of cross-linking revealed by ²⁹Si solid-state NMR; Figures S8–S10: ¹³C static NMR spectra of the neat linkers with signal assignment, and comparison with ¹³C CP MAS spectra of lyophilized powder samples; Figures S11 and S12: ²⁹Si CP MAS spectra of MPSEt and MPSEt-based samples; Figures S13–S15: SEM images of the films from the P(MMA-co-ALMA) particles with different alkoxy silanes.

Acknowledgments: S.V. thanks the Evangelisches Studienwerk Villigst. The authors thank Brigitte Hertel and the working group of Gerhard Thiel for TEM support. Gerd Buntkowsky is gratefully acknowledged for generous allocations of measurement time at his 600 MHz Avance III HD spectrometer. The authors acknowledge support in the frame of the Smart Inorganic Polymer EU network (COST CM10302, SIPS).

Author Contributions: S.V. and M.G. conceived the idea and designed the experiments. S.V. performed the experiments and measurements for core-shell particle and hybrid film analytics. S.P. and T.G. measured and analyzed the solid-state NMR data. The manuscript was written through contributions of all authors, and all authors have given approval to the final version of the manuscript.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Li, F.; Josephson, D.P.; Stein, A. Colloidal assembly: The road from particles to colloidal molecules and crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 360–388. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Vutukuri, H.R.; Stiefelhagen, J.; Vissers, T.; Imhof, A.; van Blaaderen, A. Bonding assembled colloids without loss of colloidal stability. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 412–416. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Gasser, U. Crystallization in three- and two-dimensional colloidal suspensions. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Lee, S.Y.; Gradon, L.; Janeczko, S.; Iskandar, F.; Okuyama, K. Formation of highly ordered nanostructures by drying micrometer colloidal droplets. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4717–4724. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Galisteo-Lopez, J.F.; Ibisate, M.; Sapienza, R.; Froufe-Perez, L.S.; Blanco, A.; Lopez, C. Self-assembled photonic structures. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30–69. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Von Freymann, G.; Kitaev, V.; Lotsch, B.V.; Ozin, G.A. Bottom-up assembly of photonic crystals. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2528–2554. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. John, S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486–2489. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Yablonovitch, E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059–2062. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Ge, J.; Yin, Y. Responsive photonic crystals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 1492–1522. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Lee, J.H.; Koh, C.Y.; Singer, J.P.; Jeon, S.J.; Maldovan, M.; Stein, O.; Thomas, E.L. 25th anniversary article: Ordered polymer structures for the engineering of photons and phonons. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 532–569. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Paquet, C.; Kumacheva, E. Nanostructured polymers for photonics. *Mater. Today* **2008**, *11*, 48–56. [[CrossRef](#)]

12. Gallei, M. Functional polymer opals and porous materials by shear-induced assembly of tailor-made particles. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**. [[CrossRef](#)]
13. Zhang, Y.-N.; Zhao, Y.; Lv, R.-Q. A review for optical sensors based on photonic crystal cavities. *Sens. Act. A* **2015**, *233*, 374–389. [[CrossRef](#)]
14. Innocenzi, P.; Malfatti, L. Mesoporous thin films: Properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4198–4216. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Petkovich, N.D.; Stein, A. Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3721–3739. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Orilall, M.C.; Wiesner, U. Block copolymer based composition and morphology control in nanostructured hybrid materials for energy conversion and storage: Solar cells, batteries, and fuel cells. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 520–535. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Whitesides, G.M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. *Small* **2005**, *1*, 172–179. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Piao, Y.; Burns, A.; Kim, J.; Wiesner, U.; Hyeon, T. Designed fabrication of silica-based nanostructured particle systems for nanomedicine applications. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3745–3758. [[CrossRef](#)]
19. Mera, G.; Gallei, M.; Bernard, S.; Ionescu, E. Ceramic nanocomposites from tailor-made preceramic polymers. *Nanomaterials* **2015**, *5*, 468–540. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Kaur, S.; Gallei, M.; Ionescu, E. Polymer–ceramic nanohybrid materials. *Adv. Polym. Sci.* **2015**, *267*, 143–185.
21. Hatton, B.; Mishchenko, L.; Davis, S.; Sandhage, K.H.; Aizenberg, J. Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 10354–10359. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
22. Vasquez, Y.; Kolle, M.; Mishchenko, L.; Hatton, B.D.; Aizenberg, J. Three-phase co-assembly: In situ incorporation of nanoparticles into tunable, highly ordered, porous silica films. *ACS Photon.* **2014**, *1*, 53–60. [[CrossRef](#)]
23. Schäfer, C.G.; Viel, B.; Hellmann, G.P.; Rehahn, M.; Gallei, M. Thermo-cross-linked elastomeric opal films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 10623–10632. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
24. Schäfer, C.G.; Lederle, C.; Zentel, K.; Stuhn, B.; Gallei, M. Utilizing stretch-tunable thermochromic elastomeric opal films as novel reversible switchable photonic materials. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1852–1860. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Schäfer, C.G.; Gallei, M.; Zahn, J.T.; Engelhardt, J.; Hellmann, G.P.; Rehahn, M. Reversible light-, thermo-, and mechano-responsive elastomeric polymer opal films. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309–2318. [[CrossRef](#)]
26. Zhao, Q.; Finlayson, C.E.; Snoswell, D.R.E.; Haines, A.; Schäfer, C.; Spahn, P.; Hellmann, G.P.; Petukhov, A.V.; Herrmann, L.; Burdet, P.; et al. Large-scale ordering of nanoparticles using viscoelastic shear processing. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11661. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Ruhl, T.; Spahn, P.; Hellmann, G.P. Artificial opals prepared by melt compression. *Polymer* **2003**, *44*, 7625–7634. [[CrossRef](#)]
28. Viel, B.; Ruhl, T.; Hellmann, G.P. Reversible deformation of opal elastomers. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5673–5679. [[CrossRef](#)]
29. Schäfer, C.G.; Winter, T.; Heidt, S.; Dietz, C.; Ding, T.; Baumberg, J.J.; Gallei, M. Smart polymer inverse-opal photonic crystal films by melt-shear organization for hybrid core–shell architectures. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2204–2214. [[CrossRef](#)]
30. Scheid, D.; Stock, D.; Winter, T.; Gutmann, T.; Dietz, C.; Gallei, M. The pivotal step of nanoparticle functionalization for the preparation of functional and magnetic hybrid opal films. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2187–2196. [[CrossRef](#)]
31. Vowinkel, S.; Schäfer, C.G.; Cherkashinin, G.; Fasel, C.; Roth, F.; Liu, N.; Dietz, C.; Ionescu, E.; Gallei, M. 3d-ordered carbon materials by melt-shear organization for tailor-made hybrid core–shell polymer particle architectures. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3976–3986. [[CrossRef](#)]
32. Metz, G.; Wu, X.; Smith, S.O. Ramped-amplitude cross polarization in magic-angle-spinning NMR. *J. Magn. Reson.* **1994**, *110*, 219–227. [[CrossRef](#)]
33. Bennett, A.E.; Rienstra, C.M.; Auger, M.; Lakshmi, K.V.; Griffin, R.G. Heteronuclear decoupling in rotating solids. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6951–6958. [[CrossRef](#)]
34. Vowinkel, S.; Malz, F.; Rode, K.; Gallei, M. Single-source macroporous hybrid materials by melt-shear organization of core–shell particles. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 11179–11190. [[CrossRef](#)]

35. Grünberg, A.; Breitzke, H.; Buntkowsky, G. Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds: Techniques, materials and applications. In *Solid State Nmr of Immobilized Catalysts and Nanocatalysts*; The Royal Chemical Society: Cambridge, UK, 2012; Volume 43, pp. 289–323.
36. Gutmann, T.; Gruenberg, A.; Rothermel, N.; Werner, M.; Srouf, M.; Abdhussain, S.; Tan, S.; Xu, Y.; Breitzke, H.; Buntkowsky, G. Solid-state NMR concepts for the investigation of supported transition metal catalysts and nanoparticles. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2013**, *55–56*, 1–11. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Gutmann, T.; Buntkowsky, G. Solid-state nmr studies of supported transition metal catalysts and nanoparticles. In *Modern Magnetic Resonance*; Webb, G.A., Ed.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2017; pp. 1–21.
38. Lesage, A. Recent advances in solid-state NMR spectroscopy of spin $I = 1/2$ nuclei. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6876–6891. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
39. Bonhomme, C.; Gervais, C.; Laurencin, D. Recent NMR developments applied to organic-inorganic materials. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2014**, *77*, 1–48. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
40. Moran, R.F.; Dawson, D.M.; Ashbrook, S.E. Exploiting NMR spectroscopy for the study of disorder in solids. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2017**, *36*, 39–115. [[CrossRef](#)]
41. Marchetti, A.; Chen, J.E.; Pang, Z.F.; Li, S.H.; Ling, D.S.; Deng, F.; Kong, X.Q. Understanding surface and interfacial chemistry in functional nanomaterials via solid-state NMR. *Adv. Mater.* **2017**, *29*. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
42. Geppi, M.; Borsacchi, S.; Mollica, G.; Veracini, C.A. Applications of solid-state NMR to the study of organic/inorganic multicomponent materials. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2009**, *44*, 1–89. [[CrossRef](#)]
43. Roehrich, A.; Drobny, G. Solid-state NMR studies of biomineralization peptides and proteins. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2136–2144. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Albert, K.; Bayer, E. Characterization of bonded phases by solid-state NMR-spectroscopy. *J. Chromat.* **1991**, *544*, 345–370. [[CrossRef](#)]
45. Bluemel, J. Linkers and catalysts immobilized on oxide supports: New insights by solid-state NMR spectroscopy. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2410–2423. [[CrossRef](#)]
46. Zhou, Z.; Franz, A.W.; Hartmann, M.; Seifert, A.; Mueller, T.J.J.; Thiel, W.R. Novel organic/inorganic hybrid materials by covalent anchoring of phenothiazines on MCM-41. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4986–4992. [[CrossRef](#)]
47. Simon, P.F.W.; Ulrich, R.; Spiess, H.W.; Wiesner, U. Block copolymer-ceramic hybrid materials from organically modified ceramic precursors. *Chem. Mat.* **2001**, *13*, 3464–3486. [[CrossRef](#)]
48. Davis, S.R.; Brough, A.R.; Atkinson, A. Formation of silica/epoxy hybrid network polymers. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *315*, 197–205. [[CrossRef](#)]
49. Bourgeat-Lami, E.; Tissot, I.; Lefebvre, F. Synthesis and characterization of SiOH-functionalized polymer latexes using methacryloxy propyl trimethoxysilane in emulsion polymerization. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6185–6191. [[CrossRef](#)]
50. Renker, S.; Mahajan, S.; Babski, D.T.; Schnell, I.; Jain, A.; Gutmann, J.; Zhang, Y.M.; Gruner, S.M.; Spiess, H.W.; Wiesner, U. Nanostructure and shape control in polymer-ceramic hybrids from poly(ethylene oxide)-block-poly(hexyl methacrylate) and aluminosilicates derived from them. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1021–1030. [[CrossRef](#)]
51. Ravarian, R.; Wei, H.; Rawal, A.; Hook, J.; Chrzanowski, W.; Dehghani, F. Molecular interactions in coupled PMMA-bioglass hybrid networks. *J. Mat. Chem. B* **2013**, *1*, 1835–1845. [[CrossRef](#)]
52. Dubois, C.; Herzog, N.; Ruettiger, C.; Geissler, A.; Grange, E.; Kunz, U.; Kleebe, H.J.; Biesalski, M.; Meckel, T.; Gutmann, T.; et al. Fluid flow programming in paper-derived silica-polymer hybrids. *Langmuir* **2017**, *33*, 332–339. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
53. Ni, K.F.; Shan, G.R.; Weng, Z.X.; Sheibat-Othman, N.; Fevotte, G.; Lefebvre, F.; Bourgeat-Lami, E. Synthesis of hybrid core-shell nanoparticles by emulsion (co)polymerization of styrene and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7321–7329. [[CrossRef](#)]
54. Cao, Z.H.; Shan, G.R.; Fevotte, G.; Sheibat-Othman, N.; Bourgeat-Lami, E. Miniemulsion copolymerization of styrene and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane: Kinetics and mechanism. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5166–5173. [[CrossRef](#)]
55. Bounor-Legaré, V.; Angelloz, C.; Blanc, P.; Cassagnau, P.; Michel, A. A new route for organic-inorganic hybrid material synthesis through reactive processing without solvent. *Polymer* **2004**, *45*, 1485–1493. [[CrossRef](#)]

56. Ding, T.; Cao, G.; Schäfer, C.G.; Zhao, Q.; Gallei, M.; Smoukov, S.K.; Baumberg, J.J. Revealing invisible photonic inscriptions: Images from strain. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13497–13502. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
57. Schäfer, C.G.; Vowinkel, S.; Hellmann, G.P.; Herdt, T.; Contiu, C.; Schneider, J.J.; Gallei, M. A polymer based and template-directed approach towards functional multidimensional microstructured organic/inorganic hybrid materials. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7960–7975. [[CrossRef](#)]
58. Schäfer, C.G.; Biesalski, M.; Hellmann, G.P.; Rehahn, M.; Gallei, M. Paper-supported elastomeric opal films for enhanced and reversible solvatochromic response. *J. Nanophot.* **2013**, *7*. [[CrossRef](#)]
59. Schäfer, C.G.; Smolin, D.A.; Hellmann, G.P.; Gallei, M. Fully reversible shape transition of soft spheres in elastomeric polymer opal films. *Langmuir* **2013**, *29*, 11275–11283. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



© 2017 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

4.3. 3D-geordnete Kohlenstoffmaterialien mittels der Schmelze-Scher-Organisation auf Basis maßgeschneiderter hybrider Kern-Schale-Partikel Architekturen

Im folgenden Abschnitt wird die Synthese von Poly(styrol-co-acrylnitril) (PSAN) basierten Kern-Schale-Partikeln und die nachfolgende Verarbeitungsstrategie zu porösen Kohlenstoffmaterialien unter Verwendung der Schmelze-Scher-Organisation untersucht. Solche Materialien besitzen potentielle Anwendungsmöglichkeiten als Elektrodenmaterialien, in Batterien oder in der Sensorik.

Die Synthese der Kern-Schale-Partikel erfolgt über drei Stufen. Im ersten Schritt werden monodisperse Silika-Partikel ausgehend von Tetraethoxysilan (TEOS) in einem modifizierten Stöber-Prozess hergestellt. Daraufhin werden die erhaltenen Silika-Partikel mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) funktionalisiert, um anschließend eine Polymerschale aufbringen zu können. Mittels der *starved-feed* Emulsionspolymerisation lässt sich im Anschluss eine Schale aus PSAN, welches für seine Eigenschaften als Kohlenstoffpräkursor bekannt ist, aufbringen. Die erhaltenen Kern-Schale-Partikel werden nachfolgend mittels TEM- und DLS-Messungen charakterisiert.

Um die Verarbeitung in der Schmelze-Scher-Organisation zu ermöglichen, wird 1-Dodecanthiol in die Partikelsynthese hinzugegeben, welches zum einen als Kettenüberträger in der radikalischen Polymerisation wirkt und zum anderen einen Effekt als Weichmacher aufweist. Nachfolgend können die erhaltenen Kern-Schale-Partikel in den Prozess der Schmelze-Scher-Organisation eingebracht werden, wodurch Filme mit einer blauen Reflexionsfarbe erhalten werden, deren gute Ordnung mittels Ultradünnschnitten im TEM- sowie in REM-Aufnahmen nachgewiesen werden kann.

Der so erhaltene kolloidale Kristall aus Silika-Partikeln dient als anorganisches Templat und kann anschließend durch Ätzen mit Flusssäure wieder entfernt werden. Dadurch wird eine dreidimensional poröse Polymerstruktur auf Basis des PSANs erhalten.

Zur Herstellung 3D-geordneter poröser Kohlenstoffmaterialien wird vor dem Entfernen des Silika-Templats eine thermische Stabilisierung des PSAN bei 240 °C durchgeführt, um ein Auseinanderfließen der porösen Strukturen bei der weiteren thermischen Behandlung zu verhindern. Nach diesem Stabilisierungsschritt kann das Silika-Templat durch Behandlung mit Flusssäure entfernt werden. Die weitere thermische Behandlung bei 400 °C und bis zu 1500 °C führt zu einem Schrumpf der Poren bis zu einer Porengröße von 60 ± 10 nm und es wird ein leitfähiges, teilgraphitisches Kohlenstoffmaterial erhalten. Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Kohlenstoffspezies nach der thermischen Behandlung bei 1500 °C wird mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Analog dazu lässt sich mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) die Entwicklung der Zusammensetzung der Kohlenstoff- und Stickstoffspezies über die verschiedenen untersuchten Temperaturstufen

analysieren. Zur Charakterisierung der Leitfähigkeit der Materialien wird eine spezielle Variante der Rasterkraftmikroskopie (*conductive atomic force microscopy, C-AFM*), bei der eine Messung der Leitfähigkeit möglich ist, eingesetzt. Mit diesen Messungen lässt sich eine hohe lokale Leitfähigkeit nachvollziehen.

Die hier dargestellte Route auf Basis der Synthese von Kern-Schale-Partikeln und die Verarbeitung mittels der Schmelze-Scher-Organisation ist somit hervorragend für die Herstellung poröser Kohlenstoffmaterialien geeignet.

Die Ergebnisse dieses Abschnitt sind veröffentlicht in *Journal of Materials Chemistry C*:

S. Vowinkel, C. G. Schäfer, G. Cherkashinin, C. Fasel, F. Roth, N. Liu, C. Dietz, E. Ionescu, M. Gallei „3D-ordered carbon materials by melt-shear organization for tailor-made hybrid core-shell polymer particle architectures”

Journal of Materials Chemistry C **2016**, 4, 3976-3986.

Publiziert von der Royal Society of Chemistry unter der Creative Commons Attribution 3.0 Unported Lizenz (CC BY 3.0).

Die *Electronic Supplementary Information* ist nicht abgedruckt und ist in der elektronischen Version dieses Artikels (DOI: 10.1039/C5TC03483C) abrufbar.

Teile der in dieser Veröffentlichung publizierten Ergebnisse sind bereits in der Master-Thesis aus dem Jahr 2014 enthalten.^[183]

Cite this: *J. Mater. Chem. C*, 2016,
4, 3976

3D-ordered carbon materials by melt-shear organization for tailor-made hybrid core-shell polymer particle architectures†

S. Vowinkel,^a C. G. Schäfer,^a G. Cherkashinin,^b C. Fasel,^b F. Roth,^b N. Liu,^c C. Dietz,^c E. Ionescu^b and M. Gallei^{*a}

The melt-shear organization technique for tailor-made polystyrene-co-polyacrylonitrile (PSAN) shell and silica core particles is investigated yielding easy-scalable carbonaceous porous films after etching and appropriate thermal treatment. Monodisperse silica core particles are surface modified and transduced to a seeded emulsion polymerization for the preparation of processable well-defined core-shell PSAN particles. Melt-shear organization for particle alignment into a colloidal crystal structure is applied prior to the thermally induced crosslinking of the PSAN shell material, followed by etching and carbonization of the porous polymeric opal film. It is shown that polymer processing and applied thermal treatment protocols are crucial and capable of maintaining the pristine particle order in the free-standing carbonaceous films. The obtained films reveal hexagonally aligned pores as part of a conductive carbonaceous matrix. Conductivity and adjustable porosity are evidenced by conductive atomic force microscopy (C-AFM) and scanning electron microscopy (SEM) measurements, respectively. The herein developed melt-shear organization technique for a novel polymer-based carbonaceous particle precursor material is shown to be a potential platform for the preparation of scalable conductive materials. The route described here will be feasible for the preparation of doped and tailor-made conductive materials with a wide range of applications in the fields of electrodes, batteries, as well as sensing and photonic band gap materials.

Received 24th October 2015,
Accepted 9th November 2015

DOI: 10.1039/c5tc03483c

www.rsc.org/MaterialsC

1. Introduction

The preparation of ordered porous materials has attracted significant attention due to tremendous potential for various applications, e.g. separation technologies, sensors, catalysis or photonic structures.^{1–8} Within this scientific field, control over hierarchical structures and location of chemical functionalities can be achieved by using convenient and efficient synthetic concepts for the synthesis and processing of well-defined polymer-templated precursors featuring 0D, 1D, 2D and 3D nano- and microstructures. Different templating strategies have been applied comprising of so-called hard and soft

templating routes for controlling the shape and the size of the final materials after the removal of the template structure.^{9–19} Silica-based particles as hard templates have been used for nearly 15 years, but also in very recent studies.^{20–24} Especially Ozin and coworkers reported on tremendous efforts in this field of colloidal crystal templating.^{25,26} Compared to these hard templating methods, polymer-grafted particles have been shown to be excellent candidates for the preparation of well-defined and ordered nanocomposite materials.^{27–30} Carbon-based (nano)materials have attracted enormous attention due to their exciting properties and widespread potential in the fields of lithium- and sodium-ion batteries, catalysis, water purification, optoelectronic materials, and hydrogen storage.^{31–37} However, many approaches towards industrial scale porous carbon materials are emerging with issues as typically fragile structures featuring defects are obtained during required multi-step procedures.³⁸ As a result, material properties are strongly and often negatively affected which therefore limit their technological potential. Compared to previously described investigations, we report here on a novel route for the preparation of carbonaceous materials based on a single-source precursor material avoiding additional infiltration steps after particle alignment. As a general promising

^a Ernst-Berl-Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany. E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de

^b Materials Science Department, Technische Universität Darmstadt, Jovanka-Bontschits-Str. 2, D-64287 Darmstadt, Germany

^c Center of Smart Interfaces and Department of Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 16, D 64287 Darmstadt, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: TGA, DLS measurements, XPS survey spectra, XPS photoelectron spectra, and AFM topography measurements. See DOI: 10.1039/c5tc03483c



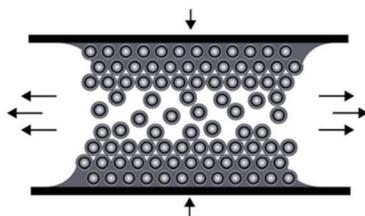


Fig. 1 Scheme for the melt-shear organization technique for hard core soft shell particles applying a moderate pressure and temperature to a coagulated mass of tailor-made particles.

technique for the preparation of ordered porous materials, we recently reported on the preparation of polymer-based inverse opal films for hybrid core-shell particles by using the so-called melt-shear organization technique.³⁹ This technique has not been reported for the preparation of carbonaceous films and by this powerful technique easy-scalable and free-standing films with diameters larger than 10 cm can be obtained. In general, the basic prerequisite for the preparation of highly ordered and free-standing films using the melt-shear organization technique is the synthesis of tailor-made hard core soft shell particles featuring uniform diameters capable of undergoing colloidal crystallization. The advantages of the melt-shear technique can be summarized as follows: colloidal crystal films can be easily obtained by heating the soft polymer shell material above the glass transition temperature, T_g , while the hard core material remains unaffected, *i.e.* particle ordering can be carried out without the presence of solvents and dispersion media. Upon compression of the coagulated core-shell particle mass in a warm press, particles start to merge into a highly ordered colloidal crystal structure (Fig. 1).

The resulting polymer films have been used for a manifold of applications, *e.g.* as optical sensing materials due to their highly ordered domains in the range of visible light caused by (switchable) Bragg diffraction.^{40–46} Compared to other techniques for polymeric particle ordering, this method is extremely fast and yields ordered films in one single step. Moreover, precursor materials can be introduced into this polymer processing step avoiding additional subsequent infiltration steps. Until recently, this technique was established for pure polymer core-shell particle systems only, but it could be advantageously applied for thermo-responsive soft shell polymers having silica core particles.³⁹ In the present study, the melt-shear organization technique for monodisperse particles consisting

of polyacrylonitrile (PAN) as a copolymer with polystyrene (PS) as a shell material is investigated for the preparation of easy-scalable porous carbonaceous films. In general, PAN was reported as a suitable carbon precursor material.^{47–54} Tailor-made core-shell particles are prepared by Stöber synthesis protocols prior to efficient surface functionalization using bifunctional monomers followed by seeded emulsion polymerization of styrene (S) and the acrylonitrile (AN) monomers as a meltable shell material. The hybrid polymer core-shell composition is adjusted in order to improve film stability and melt shear organization processing conditions. After a moderate thermal treatment of the highly ordered opalescent films and subsequent etching of the silica core materials, carbonization is carried out by thermal treatment. It is shown that by tailoring the core-shell architecture, processing steps and applied temperature protocols, the final carbonaceous material can be tuned with respect to porosity, order and entire electrically conductive properties. The convenient scalability and the possibility of tailoring the properties by adding additional precursor materials to the carbonaceous or polymer precursor films are expected to provide a powerful platform for the generation of porous functional materials in the fields of electrodes, batteries, photonic and sensing applications.

2. Results and discussion

3D-ordered carbonaceous materials were prepared by subsequent synthesis and processing steps comprising tailor-made preparation of silica core poly(styrene-*co*-acrylonitrile) particles (silica@PSAN) featuring appropriate core-shell composition followed by directed particle assembly in order to produce a hybrid colloidal crystal (CC) film by using the melt-shear organization technique. Thus obtained films were thermally crosslinked (xlink) at a moderate temperature *via* the reactions of the acrylonitrile moieties. After silica removal by etching with hydrofluoric acid (HF) and thermal treatment at higher temperatures, the conversion to 3D-ordered carbonaceous materials was achieved. The overall process is schematically depicted in Fig. 2.

The following chapter is divided into different sections with the focus on introducing the typical methodology for the generation of 3D-ordered carbon-based materials. Firstly, the basic synthesis strategy for novel tailor-made silica@PSAN core-shell particles is discussed, followed by introducing the melt-shear organization towards ordered and mechanically stable hybrid silica@PSAN colloidal crystal films, which are

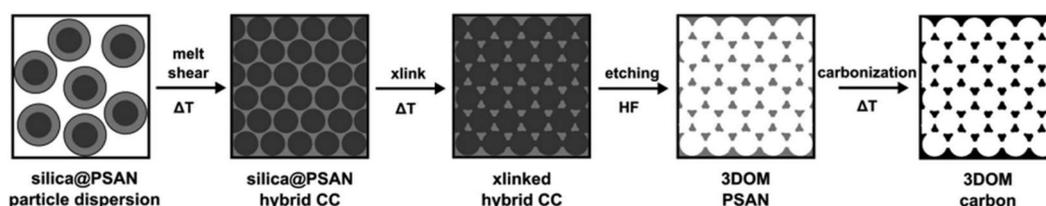


Fig. 2 Overview scheme for the fabrication of 3D-ordered porous carbonaceous materials within this study.



subsequently converted into carbon materials. After extensive characterization of the obtained materials during and after the individual processing step, the evolution of the carbonization process and the associated properties of the final 3D-ordered porous carbonaceous materials are investigated in more detail.

2.1. Synthesis and characterization of silica@PSAN core-shell particles

Well-defined silica@poly(styrene-*co*-acrylonitrile) (PSAN) core-shell particles (Fig. 3a) were obtained *via* a stepwise synthesis. For this purpose, silica core particles featuring a diameter of 169 ± 4 nm as determined using TEM measurements were prepared by using tetraethoxysilane (TEOS) in ethanol through a slightly modified Stöber process as described by van Blaaderen *et al.*⁵⁵ A crucial step for transducing silica particles into emulsion polymerization is the surface functionalization with 3-methacryloxypropyl-trimethoxysilane (MEMO), which acts as a grafting anchor for the polymer shell growth. The MEMO functionalization was evidenced by thermogravimetric analysis (TGA, Fig. S1 of the ESI†) and found to be 1.12 wt% for the silica particles. MEMO functionalized particles were capable of transferring into water without agglomeration or precipitation of the pristine particles by adding sodium dodecylsulfate (SDS) as a stabilizing agent. An emulsion polymerization of acrylonitrile and styrene (70 : 30 by weight) was carried out as described in the Experimental section, yielding silica@PSAN hybrid particles.

In order to achieve processable materials for melt-shear organization, the particle synthesis was carried out in the presence of 1-dodecanthiol, which served both as a chain transfer agent during radical polymerization as well as a plasticizer for the coagulated particle mass. The controlled build-up of the silica@PSAN core-shell particle architecture was verified by transmission electron microscopy (TEM). In Fig. 3b, a TEM image of the final particles featuring a PSAN-shell is given. TEM images of the final PSAN-grafted particles clearly reveal the formation of a brighter shell due to less contrast of polymers compared to silica core particles during TEM measurements.

In addition to the TEM investigations, the average hydrodynamic diameter and size distributions of the particles after

each step of the applied synthetic protocol were determined using dynamic light scattering (DLS). From Fig. S2 (ESI†) it can be concluded that the step of emulsion polymerization induced successively increasing hydrodynamic diameter, thus indicating the successful stepwise synthesis of silica-core PSAN-shell particles. The average diameters of the core-shell particles were determined by using TEM and DLS measurements after each synthetic step and these obtained values are in good agreement with expectations. As a result, the polymerization of styrene and acrylonitrile is evidenced to proceed quantitatively. The content of PSAN as a shell material was determined to be 60.5 vol%. It is worth mentioning that this amount was found to be the optimum for the PSAN volume fraction as a lower content of PSAN did not lead to carbonaceous films with pore interconnections. On the other side, a higher content of PSAN larger than 60.5 vol% was not suitable for the melt-shear organization technique and leads to a loss of particle order. The average diameter of the particles obtained by TEM (d_{TEM}) and hydrodynamic diameters (d_{DLS}) obtained by DLS measurements are compiled in Table S1 (ESI†). Noteworthy, the inhomogeneous and crumpled shell of the silica@PSAN particles can be attributed to the presence of nanocrystals during the SAN copolymerization as reported by Landfester and Antonietti.⁵⁶

It can be concluded that well-defined silica@PSAN particles featuring core-shell architecture were obtained *via* the applied synthetic protocol. The melt-shear organization technique as well as the thermal crosslinking protocols for these novel hybrid silica@PSAN core-shell particles is discussed in the ensuing section.

2.2. Preparation and characterization of silica@PSAN films by melt-shear organization

Hybrid film disks were prepared starting from the coagulated mass of silica@PSAN particles consisting of rigid silica cores and surface-anchored PSAN shells. A full description of the process, which combines coagulation, extrusion and melt-shear organization, can be found in the Experimental section. Melt-shearing of the core-shell particles formed opal disks with an average diameter of 12 cm and a thickness of around 200 μm (Fig. 4a). The strong blue reflection color due to Bragg's law already indicated the high order of the entire material.

During uniaxial compression with a radial flow profile for the particles at a temperature of 180 °C, the PSAN shells merge into a continuous molten matrix and the silica cores self-assemble in the flowing melt into hexagonally packed particle layers. Using this technique, PSAN-based particles were continuously deposited along the plates of the press, forming crystalline (111) layers resulting from a precise fcc arrangement of the hard silica cores embedded in the PSAN matrix.

Hence, (111) planes of the fcc lattice were parallelly aligned to the prepared film surfaces. This could be evidenced by ultrathin cross-sections of the corresponding film samples using TEM measurements (Fig. 4b). Well-ordered silica cores (dark) embedded in the PSAN matrix (brighter) are clearly visible. The main obstacle for the subsequent conversion into 3D-ordered carbon materials of PSAN-based materials is that

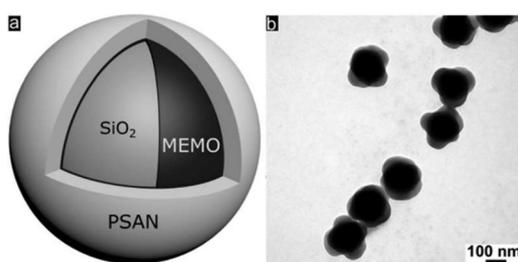


Fig. 3 (a) Scheme of the final particle architecture of hybrid silica@PSAN core-shell particles prepared by the stepwise synthesis of silica particles *via* the Stöber process and subsequent functionalization with MEMO, followed by emulsion polymerization of styrene and acrylonitrile. (b) TEM image of silica@PSAN core-shell particles.



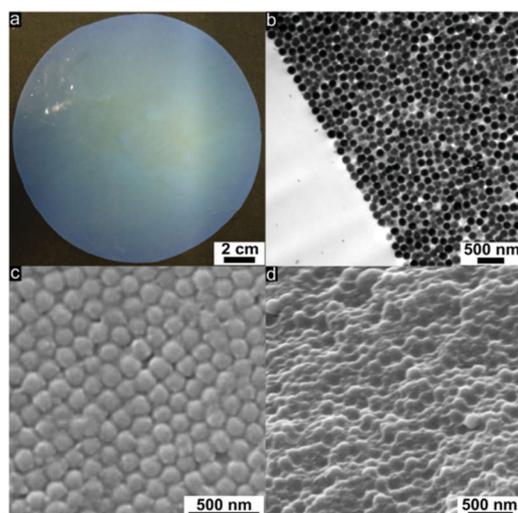


Fig. 4 (a) Photograph of a silica@PSAN-based film disk (12 cm diameter) showing the strong blue reflection color. (b) TEM image of an ultrathin cross-section of the prepared film showing the highly ordered top layers and transition to disordered deeper lying polycrystalline layers. (c) SEM image of the surface of silica@PSAN film after cross-linking at 240 °C showing the hexagonally arranged (111) plane of the silica spheres. (d) SEM image of a cross-section of silica@PSAN film after crosslinking at 240 °C showing the silica spheres embedded in the crosslinked PSAN matrix.

softening and flowing of the silica@PSAN particles inside the film must be prevented both during etching of the silica cores and pyrolysis of the PSAN matrix. Therefore, the formation of a mechanically stable colloidal crystal film was achieved after melt-shear organization by subsequent crosslinking reaction of the PSAN matrix *via* thermal treatment at 240 °C under ambient air.^{57,58} During the thermal treatment, acrylonitrile moieties undergo inter- and intramolecular crosslinking reactions in the presence of oxygen, forming conjugated unsaturated carbon-rich polymers and hence a continuous crosslinked polymer phase is formed.^{47–51}

In order to prove that thermal treatment did not affect the crystalline order of the PSAN-based particles in the opal films, ultrathin-sections of the samples were prepared revealing exactly the same results of particle order as given in Fig. 4b. As can be concluded from SEM images of the film topography (Fig. 4c), hexagonally arranged silica cores are still clearly visible. The spherical silica cores embedded in the polymer matrix can also be evidenced by SEM images of a corresponding cross-section (Fig. 4d).

As can be finally concluded from SEM and TEM characterizations, the melt-shear organization of herein investigated novel hybrid silica@PSAN core-shell particles led to regularly ordered colloidal crystal films, while a subsequent crosslinking reaction provided inherently stable films without the loss of the colloidal crystal order. All obtained films prepared by the melt-shear organization technique featured Bragg reflection

colors evidencing the homogeneously distributed domains. In the following, the conversion of the produced colloidal crystal films into 3D-ordered carbonaceous materials will be investigated.

2.3. Preparation of 3D-ordered carbon materials

As described above, PSAN is an excellent precursor for carbon-based materials. In order to obtain a 3D-ordered carbonaceous material following the melt-shear organization strategy, the silica cores from the crosslinked and stabilized silica@PSAN sample (Fig. 4c and d) were removed by etching with HF. Silica is well-known to be easily removed by etching with hydrofluoric acid (HF) using hard templating methodologies. From SEM topography (Fig. 5a) and cross-section (Fig. 5b) it is evidenced that etching of the melt-sheared particle films did not affect the pristine particle, and respectively the pore order.

In order to consider the decomposition behaviour of the pre-oxidized and stabilized PSAN matrix material after removal of silica cores, thermogravimetric analysis (TGA) was conducted.

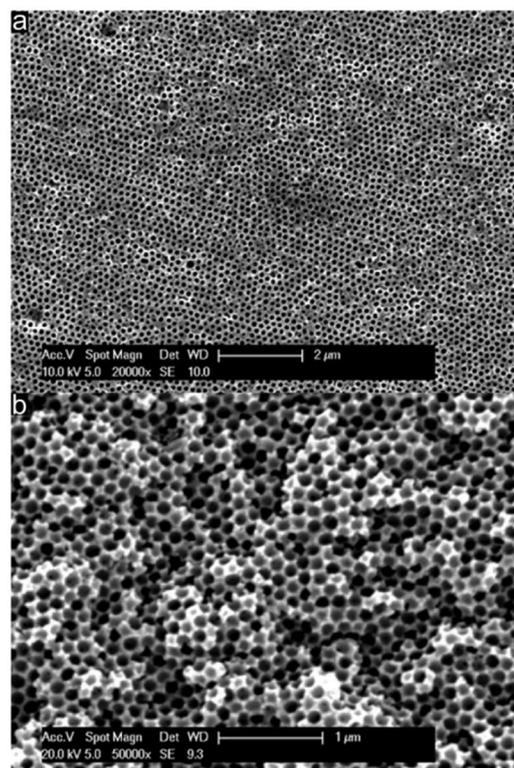


Fig. 5 SEM images of a crosslinked and stabilized PSAN colloidal crystal film after silica removal by etching with HF. (a) Surface topography (scale bar corresponds to 2 μm) and (b) cross-section (scale bar corresponds to 1 μm).



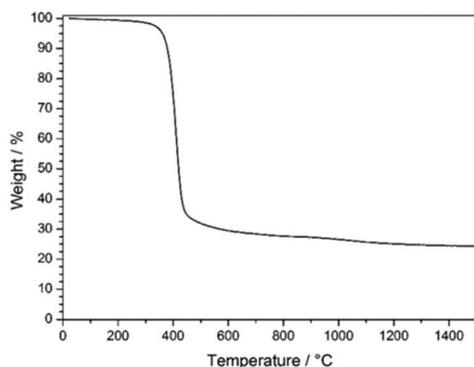


Fig. 6 TGA of stabilized PSAN colloidal crystal film after etching with HF under argon in the temperature range of 30–1500 °C with a heating rate of 10 K min⁻¹.

As can be seen from TGA in Fig. 6, the decomposition of the stabilized PSAN started at about 300 °C and the loss of the majority of the material occurred at 400 °C (~70 wt%), while a minor weight loss could be observed above 1000 °C (approximately 5 wt%). The residual weight reached a constant value at a temperature over about 1200 °C. In general, PS decomposes completely at temperatures of about 400 °C and no carbonaceous material remains, while PAN can be completely carbonized by further heat treatment to 1500 °C. These results coincided with SEM images of the 3D-ordered carbon, in which no significant shrinkage of the structure was observed above 400 °C. This supports the suggestion that PS decomposed and PAN remained to undergo conversion to carbon. In the following section carbonization for different samples at different temperatures was investigated with respect to the overall porous structure.

TGA measurements (Fig. 6) revealed that an additional mass loss at approximately 1100 °C could be observed. Before this conversion being elucidated by using XPS and Raman spectroscopy, the change of the pore structure was investigated by using SEM.

Direct comparison of the porous material which was thermally treated at 240 °C followed by etching with HF (Fig. 7a), porous films treated at 400 °C (Fig. 7b) and films treated at 1500 °C (Fig. 7c) under an Ar atmosphere was investigated with respect to their topography by using SEM. Direct comparison of the compiled SEM images in Fig. 7 featuring the same magnification leads to the conclusion that pore evolution was accompanied by a shrinkage of the porous structure while maintaining the order.

Therefore, from the image of the stabilized and etched sample in Fig. 7a it can be concluded that an inverted 3D-ordered structure could remarkably reproduce the pristine fcc lattice of the initial colloidal crystal structure (Fig. 4c). The sample revealed homogeneously distributed domains featuring interconnected close-packed spherical voids with average diameters of 170 ± 20 nm as determined by SEM measurements. Additionally, the former contact points between adjacent silica spheres appeared as pores between the spherical voids.

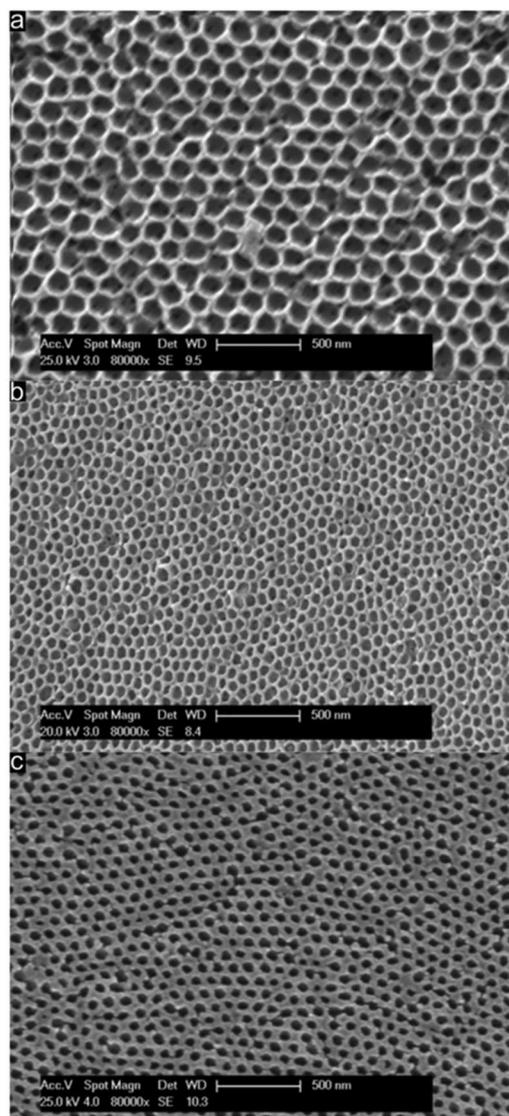


Fig. 7 SEM images of the surface of (a) stabilized PSAN colloidal crystal film after thermal treatment at 240 °C and etching with HF, (b) after carbonization at 400 °C and (c) after graphitization at 1500 °C, showing the surface-parallel hexagonally arranged (111) plane of air voids in the matrix material.

SEM analysis of the 3D-ordered structure after carbonization at 400 °C (Fig. 7b) demonstrated continuous and homogenous phase shrinkage due to PSAN carbonization. However, the walls of the pores appeared to be uniform and the colloidal crystalline structure remained intact. The overall average diameter of the resulting spherical pores in the as-prepared 3D-ordered carbon



was determined to be 60 ± 10 nm as estimated from SEM images (Fig. 7b), which was significantly smaller than diameters of the silica spheres. This again indicates a significant shrinkage of the carbon precursors during PSAN decomposition in the carbonization stage but without losing the overall pore order. SEM investigations on the final 3D-ordered carbon after thermal treatment at 1500°C under an Ar atmosphere (Fig. 7c) again reveal arrays of pores. Remarkably, the pristine porous precursor structure featuring a highly ordered structure was still observed, proving again the high potential of the applied processing protocols for the melt-shear organized particles and subsequent treatment. The SEM image (Fig. 7c) additionally indicates that no further shrinkage of the 3D-ordered structure took place during graphitization and the average diameters of the air voids remain at 60 ± 10 nm.

In Fig. 7c, some pore connections of the sample can be observed, which may be caused by internal tensions during the graphitization step. Nevertheless, the overall morphology of the material remained fully intact.

As can be concluded from SEM investigations compiled in Fig. 7, particle design followed by melt-shearing and appropriate thermal treatment protocols was shown to produce periodically 3D-ordered carbon structures, even though a large amount of shrinkage was observed during carbonization and graphitization of the PSAN matrix polymer. Centimeter-sized 3D-ordered carbon monoliths with regular arrays of interconnected macropores could be obtained.

2.4. Studies on the chemical structure evolution during carbonization

In order to gain more insights into the structure formation and chemical composition of the 3D-ordered precursor and final carbonaceous materials, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) as well as Raman spectroscopy was carried out.

XPS was used to follow the carbonization process and to determine the chemical composition, which provided relevant information regarding the binding energies of carbon and nitrogen of the synthesized materials at different thermal treatment steps. XPS measurements were performed for the original PSAN sample after etching with HF and after cross-linking under ambient air at 240°C as well as on carbonized (at 400°C) and graphitized samples (1500°C). The evolution of the N1s photoelectron spectra as a function of thermal treatment is shown in Fig. 8. The corresponding XPS survey spectra, as well as the C1s and O1s photoelectron spectra are given in the ESI† (Fig. S3, S5 and S6, respectively). Exemplarily, the N1s photoemission spectrum (Fig. 8) of the sample to which SEM images in Fig. 7 corresponds is narrow and can be well fitted by using one component with $E_{\text{bin}} = 399.3$ eV assigned to pyrrolic nitrogen (Fig. 8, red curve).⁵⁹ The shape of the N1s photoemission spectrum evolved upon thermal treatment. The N1s photoelectron spectrum of the sample treated at 240°C is broader and can be fitted by two components with $E_{\text{bin}} = 399.1$ eV and $E_{\text{bin}} = 400.4$ eV assigned to pyrrole and pyridone groups, respectively.^{59,60} Higher temperature promotes the formation of additional chemical species like pyridine with

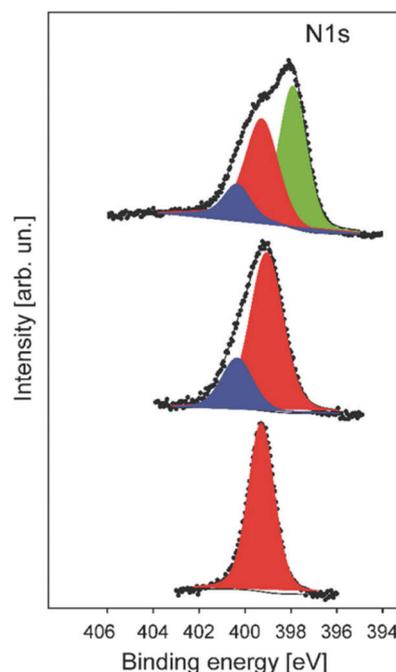


Fig. 8 The evolution of the N1s photoelectron spectrum as a function of thermal treatment of the precursor materials: original melt-sheared particle film without thermal treatment (bottom), particle film after thermal treatment at 240°C and etching (middle), and particle films after thermal treatment at 400°C (top). The peak areas of pyrrolic-, pyridonic- and pyridinic nitrogen are shown by red, blue and green, respectively.

$E_{\text{bin}} = 397.8$ eV, as evidenced from the N1s photoelectron spectrum of the porous sample thermally treated at 400°C (Fig. 7b).⁹ The complete disappearance of the nitrogen functional groups takes place at temperatures higher than 1500°C (see ESI† Fig. S4 for the binding energy region of N1s photoemission).

The shape of the C1s photoelectron spectra (Fig. S5, ESI†) of the functional carbon materials heated in the temperature range of 1500°C evidences the presence of different carbon functional groups which can be ascribed to C–C, C=C and C–H bonds with the binding energies of $E_{\text{bin}} = 284.4\text{--}284.7$ eV.^{61–63} The C=N double bond with $E_{\text{bin}} = 286$ eV and some amount of C=O groups with $E_{\text{bin}} = 287.2$ eV argue the incorporation of nitrogen and oxygen atoms. The increase of temperature leads to the further evolution of the aromatic rings and the appearance of carboxyl groups (COOH) with $E_{\text{bin}} = 288.4\text{--}289.9$ eV.⁵⁹ The conversion of aromatic rings to a graphite-like structure is completed at $T \geq 1200^\circ\text{C}$. The C1s photoelectron spectrum of the porous carbonaceous sample thermally treated at 1500°C with $E_{\text{bin}} = 284.5$ eV was significantly narrower compared to the spectra of the functional carbon materials treated at low temperatures.

The pronounced asymmetry of the C1s photoelectron line to higher binding energies is inherent for graphite-like structures.⁶¹



In summary, XPS measurements clearly revealed the conversion of the pristine PSAN shell/matrix polymer into a crosslinked and therefore stabilized film. Finally, by following the evolution of N1s photoemission spectra, the signal for the N content significantly diminished evidencing full conversion of PSAN into unsaturated carbon materials.

Raman spectroscopy was additionally used to characterize the nature of the final graphitized 3D-ordered carbonaceous material. Raman spectroscopy is a powerful (and non-destructive) technique which allows for studying lattice dynamics and vibrational spectroscopy of carbon-based materials *e.g.*, amorphous carbons,^{64–66} carbon nanotubes,^{67,68} graphenes,^{69,70} graphites,^{70,71} diamond like carbon materials.^{72,73} Raman spectra of carbon-based materials are very sensitive to their nano/microstructure and consequently provide valuable information about their ordering, hybridization, defect state, *etc.* The first order Raman spectrum of sp^2 carbon exhibits a band of E_{2g} symmetry which relates to bond stretching of sp^2 carbon pairs contained in rings or chains. This band is called the G band and appears at around 1575–1595 cm^{-1} . Disordered or nano-structured carbon-based materials, which might contain also some amount of sp^3 hybridization, exhibit additional bands in their first order Raman spectrum, such as a band of A_{1g} symmetry which relates to breathing modes of sp^2 carbon atoms within rings (the so-called D band; its position depends on the laser wavelength; *ca.* 1350 cm^{-1} at 514.5 nm), a band related to C–C sp^3 vibrations (*ca.* 1150–1200 cm^{-1} ; A_{1g} symmetry, T band), a D' band (*ca.* 1500 cm^{-1} , related to amorphous carbon), as well as a D' band (E_{2g} symmetry, *ca.* 1620 cm^{-1} , disordered graphitic lattice related to surface graphene layers). There have been numerous spectral indicators being proposed in order to characterize and describe the nature, hybridization, crystallinity/degree of ordering in carbonaceous materials.⁷⁴ The structure of poly-/nanocrystalline graphites or disordered carbons are usually characterized by the average in-plane length (L_a , also called the lateral cluster size), the average height (so called L_c) and the average interplanar distance (*i.e.* in the 002 direction).

Additionally, the presence of tortuosity in disordered carbons (*i.e.*, curvature of the graphene planes) as well as the type and density of various defects has been taken into account when describing their structure. Raman spectroscopy is able to estimate the L_a values for carbonaceous materials from the first-order modes.^{75,76} For values smaller than 2 nm, the equation proposed by Ferarri and Robertson was shown to be valid, *i.e.* $L_a^2 \times 0.0055 \text{ \AA}^{-2} = I(D)/I(G)$.⁷⁵ An average continuous graphene length (L_{eq}) parameter has been defined, which consider both L_a and the so-called tortuosity ratio (R_{tor}), being defined as the ratio between the number of phonons generated at the K point by the second-order Raman process, and the number of phonons generated at the C point in the Brillouin zone by the first-order Raman process, *i.e.* the ratio between the 2D band and the G band) and might be considered as an estimate of the equivalent phonon mean free path in disordered carbons.⁷⁴ The Raman spectra of the graphitized 3D-ordered carbonaceous sample thermally treated at 1200 °C prepared within the present study are shown in

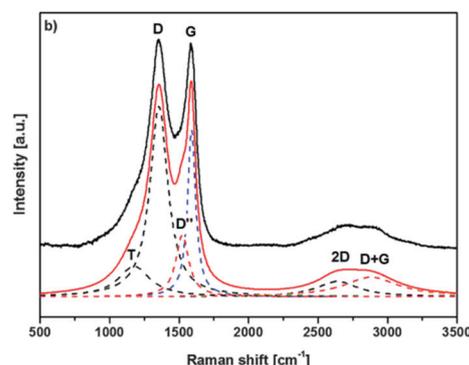


Fig. 9 Raman spectrum of porous carbonaceous films after graphitization at 1500 °C.

Table 1 Summary of the spectral indicator of the Raman spectrum of the graphitized 3D-ordered carbon sample

Raman mode	Raman shift ω [cm^{-1}]	FWHM ^a $\Delta\omega$ [cm^{-1}]	Peak area ^b [a.u.]	Peak height ^b [a.u.]
T (A_{1g})	1176.5	275.2	28.1	16.0
D (A_{1g})	1354.6	157.0	100	100
D'	1522.8	112.3	23.2	32.5
G (E_{2g})	1589.9	70.3	39.2	87.5
2D	2639.2	357.9	18.3	8.0
D + G	2881.2	475.9	31.1	10.3

Raman indicator

L_a [nm]	1.48
$R_{tortuosity}$	0.48
L_{eq} [nm]	2.12

^a FWHM – full width at half maximum. ^b Normalized to the area/height of the D band.

Fig. 9. The spectral indicators of the Raman spectrum mentioned above (L_a , R_{tor} , and L_{eq}) are compiled in Table 1.

As can be concluded, the XPS and Raman measurements show a continuous degradation of nitrile groups during the stabilization and carbonization steps indicating cyclization and graphitization of the final 3D-ordered carbon material.

2.5. 3D-ordered carbon conductivity characterization using conductive atomic force microscopy

In order to gain insights into the conductivity of the final carbonaceous sample after melt-shearing of PSAN-based hybrid particles followed by etching and thermal treatment protocols as described above, conductive atomic force microscopy (C-AFM) measurements were carried out. Fig. 10 shows the current maps (a and b) of the final carbonaceous film, which was prepared by melt-shearing of silica@PSAN particles followed by etching and thermal treatment at 1500 °C under an Ar atmosphere, at sample potentials $V_{sp} = +1.0$ V (a) and $V_{sp} = -1.0$ V (b) in combination with a grounded tip, the corresponding topography image (c), an example of a locally measured current *versus* time and voltage *versus* time graph (d),



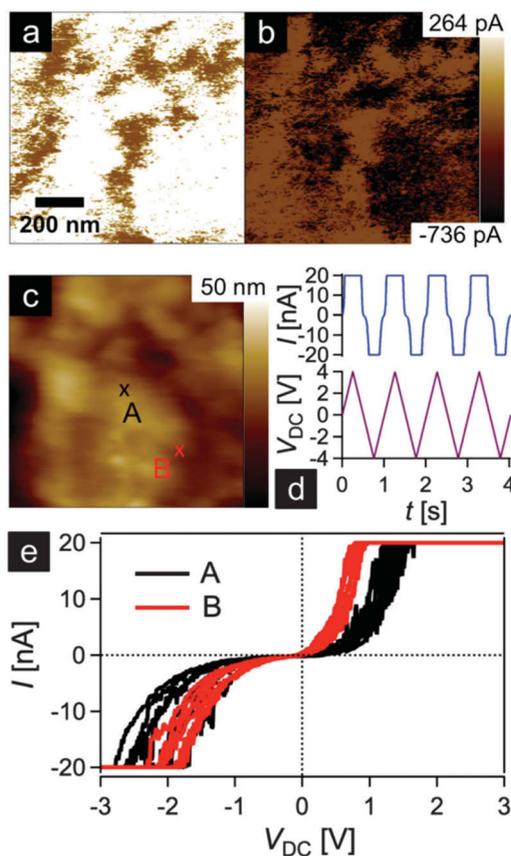


Fig. 10 Conductive AFM experiment performed on a melt-shear organized particle film thermally treated at 1500 °C. (a and b) Current maps applying +1 V (a) and -1 V (b) to the sample surface, respectively, and the corresponding topography image (c). (d) Current measured during four triangular voltage cycles at position A marked in (c). (e) Current–voltage spectroscopy curves conducted at two different sample positions marked by A (black curve) and B (red curve) in the topography image of (c). Each curve consists of four consecutive cycles as shown by the current versus time and voltage versus time graphs (d).

as well as the current–voltage (I - V) spectroscopy curves (e) measured at two different sample spots marked by A (black curve) and B (red curve) in Fig. 10c. The current maps and the spectroscopy curves prove a high local conductivity of the carbon films. A clear contrast is visible within the current maps that inverts upon the change of the sign of the sample potential (cf. Fig. 10a and b). The I - V curves exhibit a strong increase/decrease in the current when increasing/decreasing the sample potential continued by saturation regimes ($V_{sp} > 0.8$ V and $V_{sp} < -1.8$ V for the red curve and $V_{sp} > 1.2$ V and $V_{sp} < -1.8$ V for the black curve) because the cantilever holder with its current amplification electronics is at the detection limit of 20 nA. Note the voltage offset of approx. -180 mV due to a device inherent electronic shift. The difference in the slope

at the two sample locations originate from the contrast visible in the current maps at the sample voltages of $V_{sp} = \pm 1.0$ V. The sample surface roughness leads to variations in the contact area between the conductive tip and the sample causing different current flows. The contact technique used for C-AFM is restricted in the lateral resolution, hence the highly ordered colloidal crystal film structure is hardly visible in the topography image Fig. 10c. A surface root-mean-square roughness of approximately 7 nm irrespective of the applied tip-sample voltage was observed on $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ areas (see ESI,† Fig. S7 and S8). In summary, C-AFM measurements of the 3D-ordered porous carbonaceous material prove a high local conductivity at the sample surface.

3. Experimental section

Materials

All chemicals and solvents were purchased from VWR, Fisher Scientific, Sigma-Aldrich and Alfa Aesar and used as received if not otherwise mentioned. Styrene (S) was obtained from BASF SE, acrylonitrile (AN) from Acros Organics. Prior to use in emulsion polymerization, the inhibitors were removed from the monomers. Therefore, S and AN were purified by passing through a column filled with basic alumina.

Instrumentation

Transmission electron microscopy (TEM) measurements were performed on a Zeiss EM10 with an operating voltage of 60 kV. For investigation of the single particles, diluted dispersions were drop-casted on carbon-coated copper grids (Plano GmbH, Germany) followed by drying at room temperature. For the preparation of ultrathin sections of the colloidal films, pieces of the films were embedded in an epoxy resin (UHU endfest) and cut into slices of approximately 50 nm by using an ultramicrotome Ultracut UTC (Leica) equipped with a diamond knife. A mixture of dimethyl sulfoxide and water (50:50 by volume) was used as a floating liquid. TEM images were recorded using a slow-scan CCD camera TRS (Tröndle). Dynamic light scattering (DLS) measurements of the particles were performed on a Nanophox photon cross-correlation spectrometer (Sympatec). The experiments on diluted dispersions of the particles after each step of the particle synthesis were carried out at an angle of 90° at 25 °C. TGA was measured using a Mettler Toledo TGA1 at a heating rate of 10 K min⁻¹. Micro-Raman spectra (10 scans, each scan lasting 3 s) were recorded using a Horiba HR800 micro-Raman spectrometer (Horiba Jobin Yvon, Bensheim, Germany) equipped with an Ar laser (wavelength 514.5 nm). The excitation line has its own interference filter (to filter out the plasma emission) and a Raman notch filter (for laser light rejection). The measurements were performed by using a grating of 1800 g mm⁻¹ and a confocal microscope (magnification 100×, NA 0.5) with a 100 μm aperture, giving a resolution of 2–4 μm. The laser power (20 mW) was attenuated by using neutral density (ND) filters; thus, the power on the sample was in the range of 2 mW to 20 μW. SEM/EDS measurements were



performed on a Philips XL30 FEG at an operating voltage of 20 kV. The samples were coated with 2 nm Cr and 14 nm Au using a Quorum Q300T D Sputtercoater. TGA was measured using a STA429 (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb/Bavaria). The experiments were carried out in TG/DTA mode with an Argon flow of 75 mL min⁻¹ at a heating rate of 10 K min⁻¹. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies were carried out by using a PHI VersaProbe 5000 spectrometer equipped with the monochromatic Al-K_α radiation ($h\nu = 1486.6$ eV). The diameter of the X-ray beam spot was 200 μm. High resolution photoelectron spectra were collected at a pass energy of $E_{\text{pas}} = 23.5$ eV and an electron escape angle of $\theta = 45^\circ$. The binding energies were calibrated with respect to the Ag3d_{5/2} photoelectron line and the Fermi level of a sputtered Ag foil. For the XPS measurements, the corresponding melt-sheared core-shell particles were pressed in a separate indium foils or fixed to a PHI sample holder by using a double sided tape (3 M). In the last case, the sample has no electrical contact with the spectrometer and, therefore, a dual beam charge neutralization system was used to compensate a positive charge on the surface of the sample. The measured photoelectron spectra were referred to the binding energy of the C1s photoelectron emission of the C-C bond ($E_{\text{bin}} = 284.5$ eV). The background of the XPS spectra was subtracted by using a Shirley-type function. The C1s and N1s photoelectron spectra were decomposed and fitted to different chemical states of carbon-nitrogen functional groups. The peak positions and areas were obtained by a weighed least-square fitting of model curves (70% Gaussian, 30% Lorentzian) to the experimental data. Conductive atomic force microscopy (C-AFM) measurements were performed using the ORCA system of a MFP-3D microscope from Asylum Research (Santa Barbara, USA) and PPP-EFM conductive cantilevers (nominal force constant $k = 2.8$ Nm⁻¹) from Nanosensors (Neuchâtel, Switzerland) on the melt-shear organized carbon films. Tip-sample voltages in the range of -10 V to +10 V were applied while measuring the respective current through the C-AFM tip scanning in the contact mode. Tip-sample surface forces during scanning were approximately 160 nN and the tip velocity was set to 1.5 μms⁻¹. The sensitivity of the transimpedance amplifier was 2 nAV⁻¹. For the locally conducted current-voltage curves, a triangular-shaped voltage between -3 V and +3 V (6 V peak-to-peak) with a periodicity of 1 s in four cycles was applied to the surface at two different spots (*cf.* Fig. 10d).

Synthesis and functionalization of silica particles

The silica core particles (180 nm) were prepared following the procedure used by van Blaaderen *et al.*⁵⁵ In brief, 1.3 L of the resulting ethanolic dispersion with a silica content of 2.5 wt% was treated with 1.6 mL 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MEMO). The mixture was heated to 60 °C and stirred for 1 h, subsequently ethanol and ammonia were removed under reduced pressure and replaced with a solution of 100 mg sodium dodecyl sulfate (SDS) in 400 mL water. The volume of the dispersion was then reduced to 300 mL. The obtained

MEMO-functionalized silica dispersion revealed a solid content of 8.5 wt%.

Synthesis of silica@PSAN core-shell particles

Under argon, a 250 mL flask equipped with a stirrer and a reflux condenser was filled with 170 mL of the MEMO-functionalized silica dispersion and heated to 75 °C. Then a solution of 30 mg SDS in 5 mL water was added. The polymerization was initiated by adding a solution of 150 mg of sodium persulfate in 5 mL of water. After 10 min a monomer emulsion consisting of 68 mg of SDS, 130 mg of KOH, 113 mg of Triton X-405 (solution 70%), 34 g of water, 15.47 g of acrylonitrile (AN), 6.63 g of styrene (St) and 2.21 g of 1-dodecanethiol was added continuously over a period of 4 h. After addition, the reaction was stirred for another 60 min.

Silica@PSAN hybrid film preparation

For the preparation of hybrid colloidal crystal films, the latex was dried at 40 °C. The powder was then extruded at 180 °C using a lab microextruder (micro1, DSM Research). In order to produce thin films, the resulting polymer material was covered with PET foil (Mylar A 75, DuPont) and heated to 180 °C within the press plates of a laboratory press (300E, Dr Collin). Then, by applying a pressure of 250 bar for 3 min, melt flow was induced and a hybrid colloidal crystal film was received.

3D-ordered carbon film preparation

For the preparation of 3D carbon materials, the samples were calcined at 240 °C to induce a stabilization of polyacrylonitrile. After stabilization of the matrix material, the silica cores were removed by etching with hydrofluoric acid (10% in water). After etching, the samples were washed with water several times and then dried. Samples of these pre-stabilized materials were further thermally treated under Ar at 400 °C and 1500 °C.

4. Conclusion

In conclusion, we have fabricated porous carbonaceous films by using the melt-shear organization technique for novel tailor-made core-shell particles. As a precursor material, poly(styrene-co-acrylonitrile) (PSAN) shell silica core particles were prepared using Stöber protocols and seeded emulsion polymerization. Transduction of inorganic particles into an emulsion polymerization succeeded by adding an appropriate amount of the bifunctional reagent, *i.e.* methacryloxypropyltrimethoxysilane (MEMO), which enabled further reaction of styrene and acrylonitrile monomers. The prepared hybrid core-shell particles were capable of forming highly ordered colloidal crystal films by applying melt-shear organization. No additional infiltration steps were necessary as the core-shell particles were used as single-source precursors. Thermal treatment protocols for efficient crosslinking and film stabilization at moderate temperatures due to the intramolecular ring formation of the nitrile moieties was carried out, followed by etching of the core particles. The evolution of the pore shrinkage was shown



without the loss of the pore order after subsequent thermal treatment as evidenced through microscopy (SEM, TEM) studies. XPS measurements clearly revealed the successive conversion of PSAN into carbonaceous materials. The final material was proven to be conductive by using conductive atomic force microscopy (C-AFM) whereas from results obtained by Raman spectroscopy it could be concluded that a significant content of the graphitic material was obtained. With this convenient particle synthesis and processing of easy-scalable films, these porous carbonaceous materials are well-suited for the application in fields of batteries and sensing. Moreover, it is expected that this feasible approach can be used as an excellent platform for doping of such carbonaceous materials (during porous precursor preparation or for the final carbonaceous material) in order to fine-tune electrical, chemical, and mechanical properties of the carbon material.

Acknowledgements

M. G. and S. V. thank the Evangelisches Studienwerk Villigst and Max-Buchner-Foundation for financial support of this work.

Notes and references

- M. E. Davis, *Nature*, 2002, **417**, 813–821.
- G. M. Whitesides, *Small*, 2005, **1**, 172–179.
- C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1025–1102.
- Y. Piao, A. Burns, J. Kim, U. Wiesner and T. Hyeon, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 3745–3758.
- Y. Zhao and L. Jiang, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 3621–3638.
- D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko and E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 389–458.
- K. R. Phillips, G. T. England, S. Sunny, E. Shirman, T. Shirman, N. Vogel and J. Aizenberg, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, DOI: 10.1039/c5cs00533g.
- N. Fechner and M. Antonietti, *Nano Today*, 2015, DOI: 10.1016/j.nantod.2015.07.003.
- F. Schüth and W. Schmidt, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 629–638.
- A. Stein, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 763–775.
- T. Shimizu, M. Masuda and H. Minamikawa, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1401–1443.
- A. Thomas, F. Goettmann and M. Antonietti, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 738–755.
- M. Llusar and C. Sanchez, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 782–820.
- J. K. Sahoo, M. N. Tahir, A. Yella, T. D. Schladt, S. Pfeiffer, B. Nakhjavan, E. Mugnaioli, U. Kolb and W. Tremel, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 3534–3539.
- R. K. Joshi and J. J. Schneider, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5285–5312.
- A. Stein, B. E. Wilson and S. G. Rudisill, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2763–2803.
- L. Yang, Z. Wang, Y. Ji, J. Wang and G. Xue, *Macromolecules*, 2014, **47**, 1749–1756.
- D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu and M. Gallei, *Langmuir*, 2014, **30**, 1204–1209.
- C. G. Schäfer, S. Vowinkel, G. P. Hellmann, T. Herdt, C. Contiu, J. J. Schneider and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 7960.
- Z. Li and M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 9208–9209.
- J.-S. Yu, S. Kang, S. B. Yoon and G. Chai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9382–9383.
- S. Kang, J.-S. Yu, M. Kruk and M. Jaroniec, *Chem. Commun.*, 2002, 1670–1671.
- S. B. Yoon, G. S. Chai, S. K. Kang, J.-S. Yu, K. P. Gierszal and M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4188–4189.
- S. Zhang, H.-M. Kwon, Z. Li, A. Ikoma, K. Dokko and M. Watanabe, *ChemElectroChem*, 2015, **2**, 1080–1085.
- S. Wong, V. Kitaev and G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 15589–15598.
- A. Esmanski and G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1999–2010.
- P. Akcora, S. K. Kumar, V. García Sakai, Y. Li, B. C. Benicewicz and L. S. Schadler, *Macromolecules*, 2010, **43**, 8275–8281.
- V. Goel, J. Pietrasik, H. Dong, J. Sharma, K. Matyjaszewski and R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, 2011, **44**, 8129–8135.
- R. Mangal, S. Srivastava and L. A. Archer, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 7198.
- L. Cao and M. Kruk, *Polymer*, 2015, **72**, 356–360.
- S. Wenzel, T. Hara, J. Janek and P. Adelhelm, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3342.
- M. Oschatz, L. Borchardt, M. Thommes, K. A. Cychoz, I. Senkowska, N. Klein, R. Frind, M. Leistner, V. Presser, Y. Gogotsi and S. Kaskel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 7577–7580.
- B. Fang, J. H. Kim, M.-S. Kim and J.-S. Yu, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 1397–1406.
- S. Porada, L. Borchardt, M. Oschatz, M. Bryjak, J. S. Atchison, K. J. Keesman, S. Kaskel, P. M. Biesheuvel and V. Presser, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 3700.
- L. Ma, A. H. C. Hart, S. Ozden, R. Vajtai and P. M. Ajayan, *Faraday Discuss.*, 2014, **173**, 9–46.
- A. Morelos-Gómez, P. G. Mani-González, A. E. Aliev, E. Muñoz-Sandoval, A. Herrera-Gómez, A. A. Zakhidov, H. Terrones, M. Endo and M. Terrones, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 2612–2619.
- K. Sakaushi and M. Antonietti, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 1591–1600.
- R. Ciriminna, N. Zhang, M.-Q. Yang, F. Meneguzzo, Y.-J. Xu and M. Pagliaro, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 7090–7095.
- C. G. Schäfer, T. Winter, S. Heidt, C. Dietz, T. Ding, J. J. Baumberg and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 2204–2214.
- D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 2583–2590.
- C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn and M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.*, 2014, **35**, 1852–1860.
- C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn and M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 10623–10632.
- C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann and M. Rehahn, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 2309–2318.



- 44 C. G. Schäfer, M. Biesalski, G. P. Hellmann, M. Rehahn and M. Gallei, *J. Nanophotonics*, 2013, **7**, 070599.
- 45 T. Ding, G. Cao, C. G. Schäfer, Q. Zhao, M. Gallei, S. K. Smoukov and J. J. Baumberg, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 13497–13502.
- 46 C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann and M. Gallei, *Langmuir*, 2013, **29**, 11275–11283.
- 47 C. L. Renschler, A. P. Sylwester and L. V. Salgado, *J. Mater. Res.*, 1989, **4**, 452–457.
- 48 J. Pospisil, M. Samoc and J. Zieba, *Eur. Polym. J.*, 1998, **34**, 899–904.
- 49 M. Peng, D. Li, L. Shen, Y. Chen, Q. Zheng and H. Wang, *Langmuir*, 2006, **22**, 9368–9374.
- 50 M. Zhong, C. Tang, E. K. Kim, M. Kruk, E. B. Celer, M. Jaroniec, K. Matyjaszewski and T. Kowalewski, *Mater. Horiz.*, 2014, **1**, 121–124.
- 51 M. Einert, C. Wessel, F. Badaczewski, T. Leichtweiß, C. Eufinger, J. Janek, J. Yuan, M. Antonietti and B. M. Smarsly, *Macromol. Chem. Phys.*, 2015, **216**, 1930–1944.
- 52 M. Kruk, B. Dufour, E. B. Celer, T. Kowalewski, M. Jaroniec and K. Matyjaszewski, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109.
- 53 A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt and F. Schüth, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 100–103.
- 54 T. Kowalewski, N. V. Tsarevsky and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10632–10633.
- 55 C. Graf and A. van Blaaderen, *Langmuir*, 2002, **18**, 524–534.
- 56 K. Landfester and M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, **21**, 820–824.
- 57 S. Dalton, F. Heatley and P. M. Budd, *Polymer*, 1999, **40**, 5531–5543.
- 58 M. Rahaman, A. F. Ismail and A. Mustafa, *Polym. Degrad. Stab.*, 2007, **92**, 1421–1432.
- 59 C. Weidenthaler, A.-H. Lu, W. Schmidt and F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **88**, 238–243.
- 60 J. R. Pels, F. Kaptejn, J. A. Moulijn, Q. Zhu and K. M. Thomas, *Carbon*, 1995, **33**, 1641–1653.
- 61 H. Estrade-Szwarczkopf, *Carbon*, 2004, **42**, 1713–1721.
- 62 H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, S. J. Choi and R. Ryoo, *Carbon*, 2002, **40**, 2673–2683.
- 63 A. Stein, Z. Wang and M. A. Fierke, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 265–293.
- 64 A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **61**, 14095–14107.
- 65 J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt and S. R. P. Silva, *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**, 440–447.
- 66 A. C. Ferrari and J. Robertson, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 2004, **362**, 2477–2512.
- 67 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito and A. Jorio, *Phys. Rep.*, 2005, **409**, 47–99.
- 68 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. S. Filho and R. Saito, *Carbon*, 2002, **40**, 2043–2061.
- 69 L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.*, 2009, **473**, 51–88.
- 70 A. C. Ferrari, *Solid State Commun.*, 2007, **143**, 47–57.
- 71 F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 1126–1130.
- 72 A. C. Ferrari, *Diamond Relat. Mater.*, 2002, **11**, 1053–1061.
- 73 G. Irmer and A. Dorner-Reisel, *Adv. Eng. Mater.*, 2005, **7**, 694–705.
- 74 N. Larouche and B. L. Stansfield, *Carbon*, 2010, **48**, 620–629.
- 75 A. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **61**, 14095–14107.
- 76 G. A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik and O. Paris, *Carbon*, 2000, **44**, 3239–3246.



4.4. Präkeramische Kern-Schale-Partikel zur Herstellung kolloidal kristalliner Filme mittels der Schmelze-Scher-Organisation und Umwandlung in poröse Keramiken

Im Folgenden wird die Synthese von Kern-Schale-Partikeln auf Basis des präkeramischen Polycarbosilans SMP-10 zur Herstellung von porösen Keramiken mittels der Schmelze-Scher-Organisation untersucht.

Die eingesetzte Strategie zur Herstellung der präkeramischen Kern-Schale-Partikel basiert auf der Kombination von zwei unterschiedlichen Polymerisationsmethoden. Im ersten Schritt werden mittels der *starved-feed* Emulsionspolymerisation monodisperse Kern-Partikel aus P(MMA-co-ALMA) hergestellt. Die anschließende Funktionalisierung in der Emulsionspolymerisation mit 2-(2-Bromoisobutyryloxy)ethylmethacrylat, einem ATRP-Inimer, ermöglicht den Zugang zu einem ATRP-Initiator an der Partikeloberfläche. Hiervon ausgehend lässt sich mittels einer oberflächeninitiierten ATRP eine Schale aus dem präkeramischen Allyhydridopolycarbosilan (SMP-10) aufbringen. Die Charakterisierung der hergestellten Partikel erfolgt zum einen mit TEM- und DLS-Messungen und zum anderen wird zusätzlich zum Nachweis des ATRP-Inimers eine Elementaranalyse vorgenommen. Die erfolgreiche Funktionalisierung der Kern-Partikel mit SMP-10 lässt sich zudem über die IR-Spektroskopie, bei der die Si-H und Si-Alkyl Gruppen eindeutig nachweisbar sind, bestätigen. Durch STEM (*scanning transmission electron microscopy*) Aufnahmen werden hochaufgelöste Bilder erhalten, deren Kombination mit EDX-Messungen zudem die Lokalisation des SMP-10 in der äußeren Partikelhülle ermöglicht, wie es aus der Synthese zu erwarten ist. Ein weiterer Teil der Arbeit beruht auf der Analyse der hergestellten Partikel mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie unter Verwendung der DNP (*dynamic nuclear polarization*) Technologie, wobei durch die Verwendung von Mikrowellen Bestrahlung eine selektive Signalverstärkung erreicht werden kann. Dadurch lässt sich nachweisen, dass die Schale aus SMP-10 die Kernpartikel von der DNP-Matrix abschirmt und so eine selektive Signalverstärkung des Kernmaterials unterdrückt wird. Dies bestätigt ebenfalls die erfolgreiche Funktionalisierung der Kernpartikel mit dem präkeramischen SMP-10. Die Anbindung des SMP-10 kann indirekt durch ein Blindexperiment bewiesen werden, bei dem reines SMP-10 mit den Kernpartikeln homogen vermischt und zu einem Film über die Schmelze-Scher-Organisation verarbeitet wird. Durch die nicht vorhandene Anbindung des SMP-10 an die Kernpartikel kommt es hier zu einer Trennung der beiden Komponenten während der Prozessierung.

Die Verarbeitung der Kern-Schale-Partikel mittels der Schmelze-Scher-Organisation führt hingegen zu homogen verteilten Partikeln innerhalb des Hybridfilms, wie aus angefertigten REM-Aufnahmen ersichtlich ist. Die Entfernung der P(MMA-co-ALMA) Kernpartikel erfolgt durch eine thermische Behandlung bei 1000 °C, welche anhand von TGA-Messungen

analysiert worden ist. In Abhängigkeit der Kern-Partikelgröße (135 nm und 84 nm) wird ein poröses Material mit durchgängigen Poren sowohl an der Oberfläche, als auch an der Bruchkante des Films mit einer Porengröße von 60 nm bzw. 29 nm erhalten. Zusätzlich zu den REM-Aufnahmen werden Stickstoffadsorptionsmessungen durchgeführt, um die innere Oberfläche des Materials zu bestimmen. Die chemische Zusammensetzung des erhaltenen porösen Materials wird durch IR- und Raman-Spektroskopie bestimmt. Die IR-Spektren zeigen deutlich, dass ein großer Teil des Materials aus SiC und SiO₂ besteht, jedoch belegen die Raman-Spektren zusätzlich die Existenz verschiedener Kohlenstoffspezies.

Die hier gezeigte Strategie zur Herstellung von porösen Keramiken ausgehend von der gezielten Synthese monodisperser Kern-Schale-Partikel und der Verarbeitung mittels der Schmelze-Scher-Organisation bietet somit einen neuartigen Ansatz zur Herstellung solcher Materialien.

Die Ergebnisse dieses Abschnitt sind veröffentlicht in *Materials and Design*:

S. Vowinkel, A. Boehm, T. Schäfer, T. Gutmann, E. Ionescu, M. Gallei „Pre-ceramic Core-Shell Particles for the Preparation of Hybrid Colloidal Crystal Films by Melt-Shear Organization and Conversion into Porous Ceramics”

Materials and Design **2018**, 160, 926-935.

Publiziert von Elsevier unter der Creative Commons Lizenz (CC BY-NC-ND 4.0)

Die *Electronic Supplementary Information* ist nicht abgedruckt und ist in der elektronischen Version dieses Artikels (DOI: 10.1016/j.matdes.2018.10.032) abrufbar.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials and Design

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matdes

Preceramic core-shell particles for the preparation of hybrid colloidal crystal films by melt-shear organization and conversion into porous ceramics

Steffen Vowinkel^a, Anna Boehm^a, Timmy Schäfer^b, Torsten Gutmann^b, Emanuel Ionescu^c, Markus Gallei^{a,*}

^a Ernst-Berl Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 4, 64287 Darmstadt, Germany

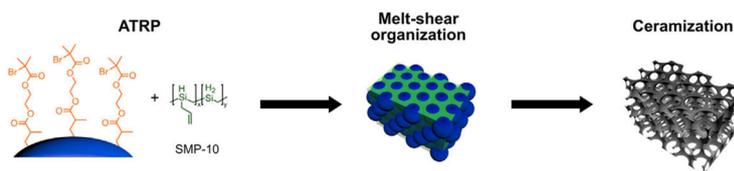
^b Eduard-Zintl Institute for Inorganic and Physical Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 4, 64287 Darmstadt, Germany

^c Institute for Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Otto-Berndt-Straße 3, 64287 Darmstadt, Germany

HIGHLIGHTS

- Preparation of porous hybrid particle-based films by core-shell particle design and conversion to a ceramic material
- Synthesis of preceramic core-shell particles by a combination of emulsion polymerization and ATRP
- Processing by melt-shear organization into colloidal crystal films and removal of the particle template by thermal treatment
- Tailored pore size design of ceramic inverse opals

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 September 2018

Received in revised form 17 October 2018

Accepted 17 October 2018

Available online 18 October 2018

Keywords:

Hybrid film
Emulsion polymerization
ATRP
Self-assembly
Colloidal crystal
Particle processing

ABSTRACT

In this work, the preparation of porous hybrid particle-based films by core-shell particle design and convenient film preparation is reported. Monodisperse core particles consisting of poly(methyl methacrylate *co* allyl methacrylate) (P(MMA *co* ALMA)) were synthesized by starved-feed emulsion polymerization followed by the introduction of an initiator-containing monomer (inimer) for subsequent atom transfer radical polymerization (ATRP). The inimer shell allowed for the introduction of allylhydrido polycarbosilane (SMP-10) under ATRP conditions by grafting to the core particles. The functionalization of the prepared core-shell particles was investigated by IR spectroscopy (FTIR), scanning transmission electron microscopy (STEM) and solid-state NMR combined with dynamic nuclear polarization (DNP). The obtained hard core/soft preceramic shell particles were subjected to the melt-shear organization technique, enabling a convenient alignment into a colloidal crystal structure in *one single step* without the presence of a dispersion medium or solvent for the designed particles. Moreover, the hybrid particle-based films were converted into a porous ceramic structure upon thermal treatment. As a result, freestanding ceramic porous films have been obtained after degradation of the organic template core particles. Noteworthy, the conversion of the matrix material consisting of SMP-10 into the ceramic occurred with preservation of the pristine colloidal crystal template structure. Herein, the first example of core-shell particle preparation by combining different polymerization methodologies and application of the convenient melt-shear organization technique is shown, paving a new way to ceramic materials with tailored morphology and porosity.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author.

E-mail address: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de (M. Gallei).

1. Introduction

The preparation of nanostructured hybrid materials offers high potential for various applications by combining the properties of two structurally diverse components in a synergistic manner. The often bio-inspired nanostructure of such materials has a major impact on the applicability and therefore adds additional features for functionality. Within this field, hybrid polymers have gained significant attention because of their potential for applications in fields of e.g. energy storage, electronics, optics, sensors or membranes [1–7]. Within the same context, particle-based hybrid materials [8–10] have been investigated intensively and can further be used for the preparation of hierarchically ordered colloidal architectures [11–14]. Especially, inverse opal structures with tailored porous domain sizes have attracted considerable attention for various applications as sensors, batteries, optically active materials, or in nanomedicine [15–21]. Size and shape of such inverse opal structures can be controlled by using different templating routes and by the tailored design of a sacrificial template structure. For example, the use of silica as a template has been established for many years [22,23]. In general, templating strategies can be divided into soft templating [24,25] where amphiphilic molecules are capable of forming structure-directing micelles, and hard templating methods [25,26] where rigid components act as sacrificial materials. A well-known hard templating strategy is colloidal crystal templating [27,28] which takes advantage of the self-assembly of almost monodisperse spherical particles. The obtained and ordered particle stacks can be infiltrated with, for example, monomers or polymers followed by a subsequent removal step of the spherical templates leading to the desired inverted (opal) structure.

In order to prepare particles for colloidal crystal templating, surface functionalization is an important aspect. In general, surface modification with polymers featuring a covalent linkage to the substrate can be achieved by two major strategies: (i) the *grafting to* approach describes the immobilization of polymers with pendant moieties for selective attachment to the substrate, and (ii) the *grafting from* strategy, which relies on the initiation of the polymerization from an initiator-functionalized surface [29–32]. Alternatively, surface modification methods without covalent linkages to the substrate are known, such as the well-established layer-by-layer deposition, which relies on multilayer architectures based on alternating electrostatic functionalities [33,34]. An efficient and controlled approach for substrate modification [35] relies on the use of controlled radical polymerization strategies. Here, especially atom transfer radical polymerization (ATRP) [3,36], nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP) [37] or reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization [38,39] have been used for surface modification of polymer or inorganic core particles.

An efficient route for the convenient particle film formation of hard core and soft shell particles is the so-called melt-shear organization technique [40–42]. This technique relies on core-shell particles featuring anchoring sites for the soft shell to the hard core particles. The core-shell particles are compressed between the plates of a hot press and the hard core particles are capable of forming a colloidal crystal architecture in a continuous matrix of the flowing shell material. Noteworthy, the preparation of free-standing colloidal crystals films can be accomplished without the presence of a dispersion medium or solvent for the particles. As a basic prerequisite for this technique, a processable polymer mass of the core-shell architecture, i.e. a suitable core to shell ratio, is necessary to enable the particle ordering in the flow field of the viscous matrix material. Additionally, the spheres have to be monodisperse in size, and the cores must be inherently stable in order to preserve their shape in the flow field of the matrix material during application of shear stress. For that reason the shell material requires covalent linkages at the core material in order to prevent a separation from the core particle during processing. To the best of our knowledge, the convenient melt-shear organization technique has not been used in

combination with soft preceramic polymers, which would enable the preparation of hybrid particle-based films in *one single step*. Due to their polymer-processing capabilities [43], polycarbosilanes are promising candidates in the field of ceramic precursors [44–48] and have been used for important applications in fields of energy storage [49] or catalysis [50,51]. As mentioned before, controlled polymerization strategies can be used for precisely grafting of polymer chains to a surface, which is also important for the melt-shear organization technique and the formation of colloidal crystals embedded in a functional matrix material.

In this study, we investigate the functionalization of organic core particles consisting of poly(methyl methacrylate *co* allyl methacrylate) P (MMA *co* ALMA) featuring an allylhydrido-substituted polycarbosilane (SMP-10) shell as preceramic precursor. For this purpose, functional monomers with ATRP-initiator moieties have been introduced into the core-shell particle architecture by using starved-feed emulsion polymerization. The ATRP-initiators have been investigated with respect to their grafting properties with the reactive moieties of SMP-10. This hard core/soft shell architecture enables the application of the convenient melt-shear organization process for ordering the particles into hybrid films featuring an excellent particle order. As a focus of this work, optimal synthesis and processing conditions for the melt-shear organization technique accompanied with an elaborated core-shell particle design have been investigated. Moreover, the preparation of hybrid porous structures upon thermal treatment is investigated. We envisage that this convenient porous hybrid particle-based films can be used for catalyst support materials, energy or membrane applications [52,53].

2. Experimental

2.1. Materials

Methyl methacrylate (MMA), allyl methacrylate (ALMA) and butyl acrylate (nBA) were obtained from Fisher Scientific (Schwerte, Germany), Dowfax 2A1 from Dow Chemicals (Midland, MI, USA), SMP-10 was purchased from Starfire Systems (Glenville, NY, USA). All other chemicals were obtained from Sigma-Aldrich (Munich, Germany). For polymerization of the monomers the radical inhibitors have to be removed. This was performed by passing the monomers through a basic alumina column. Cu(I)Br was washed five times with glacial acetic acid and ethanol. *N,N,N',N',N''* Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) and anisole, were degassed and stored under argon atmosphere or in a glovebox. The copper complexes were freshly prepared in anisole and handled inside the glovebox. All other substances were used as received.

2.2. Synthesis of inimer-containing core particles

The core particles were synthesized in a 1 L double-wall reactor equipped with a stirrer and a reflux condenser under argon atmosphere. A dispersion of 440 g water, 2.8 g MMA, 1.2 g ALMA and 50 mg (250 mg; for batch 2 with smaller particles) sodium dodecylsulfate (SDS) was filled into the reactor for seed particle synthesis. The emulsion polymerization was initiated by a subsequent addition of 50 mg sodium disulfite, 150 mg sodium persulfate and 50 mg sodium disulfite, each dissolved in 5 mL water. After 15 min a monomer emulsion consisting of 19.6 g MMA, 8.4 g ALMA, 36 g water, 90 mg SDS, 70 mg Dowfax 2A1 and 100 mg KOH was continuously added with 1 mL min⁻¹ using a rotary piston pump reglo-CPF digital, RH00 (Ismatec, Wertheim, Germany). After 10 min a second monomer emulsion was continuously added with 1 mL min⁻¹. The monomer emulsion consisted of 7.9 g (6.64 g) 2 (2 bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate, 1.4 g (1.18 g) ALMA, 25 g (21 g) water, 150 mg (125 mg) SDS and 150 mg (125 mg) Dowfax 2A1.

2.3. Functionalization with SMP-10

1.5 g (2.0 g; for batch 2 with smaller particles) of the previously synthesized and lyophilized P(MMA *co* ALMA) core particles were placed in a Schlenk tube dried in vacuum and refilled with nitrogen. After the addition of 30 mL anisole, 1.5 g (1.65 g) SMP-10 and 0.13 (0.17) mL butyl acrylate the solution was heated to 90 °C. The polymerization was initiated by adding 0.2 mL of a [Cu^I(PMDETA)Br] solution (0.2 M in anisole). After 30 min the solution was placed in an ice bath and precipitated in cooled MeOH. The precipitated P(MMA *co* ALMA)@SMP-10 particles were collected by filtration and dried under vacuum.

2.4. Melt-shear organization procedure

For the preparation of the hybrid film the obtained particle powder was enclosed between two polyethylene terephthalate (PET) foils and inserted into a Collin laboratory press P200 P/M (Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Germany). The particle films were prepared by the application of increased temperatures between 140 °C and 160 °C and pressure in the range of 140 bar to 160 bar for 3 min.

2.5. Characterization

Transmission electron microscopy (TEM) measurements were carried out on a Zeiss EM10 (Oberkochen, Germany) electron microscope operating at 60 kV. The images were obtained with a slow-scan CCD camera from TRS (Tröndle, Moorenweis, Germany) in bright field mode. Additionally, a JEOL JEM-2100F microscope (JEOL, Tokyo, Japan) equipped with a field emission gun operating at a nominal acceleration voltage of 200 kV in scanning TEM (STEM) mode was used. The samples were investigated using a JEOL single tilt holder. The energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) data were collected with an Oxford X-Max 80 TEM Si-drift detector (Oxford Instruments GmbH, Wiesbaden, Germany). For dynamic light scattering (DLS) measurements a Zetasizer ZS90 (Malvern Instruments, Malvern, UK) was used. Scanning electron microscopy (SEM) was performed with a FEI/Philips XL30 FEG (Hillsboro, OR, USA) with accelerating voltages between 15 and 30 kV. The SEM samples are previously coated with gold for 100 s at 30 mA using a Quorum Q300T D (Laughton, UK) sputter coater. FT-IR spectra were recorded with a PerkinElmer (Waltham, MA, USA) Spectrum One equipped with a single reflection UATR (universal attenuated total reflection) unit. Differential scanning calorimetry (DSC) was performed with a Mettler Toledo DSC 1 (Columbus, OH, USA) with a heating rate of 10 K min⁻¹ under nitrogen atmosphere. TGA measurements were conducted with a Mettler Toledo TGA 2. Size exclusion chromatography (SEC) measurements were performed with a system composed of a 1260 IsoPump-G1310B (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), a 1260 VW-detector-G1314F at 254 nm (Agilent Technologies) and a 1260 RI-detector-G1362A at 25 °C, with THF (1 mg mL⁻¹) on a SDV column set from PSS (Polymer Standard Service, Mainz, Germany) (SDV 10³, SDV 10⁵, SDV 10⁶). Calibration was carried out using PS standards. Data evaluation was carried out using PSS WinGPC UniChrom 8.2. NMR spectroscopy was performed on a Bruker DRX 500 NMR spectrometer (Billerica, MA, USA). The porosity and specific surfaces areas were characterized by nitrogen adsorption at 77 K, employing a Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA) Surfer BET analyzer using N₂ gas as adsorbent. The specific surface was obtained by the Brunauer Emmett Teller (BET) method analyzing the curve in the *p/p*₀ range between 0.01 and 0.25. The pore volume was obtained by the Gurvich method [54] and the *p/p*₀ value at 0.95 was used. Elemental analysis was performed by Analytische Laboratorien Prof. Dr. H. Malissa und G. Reuter GmbH according to ASTM D5291 [55] with an Elementar Rapid by Elementar Analysensysteme (Langensfeld, Germany). Argentometric titration was performed on a Mettler Toledo DL70. Micro-Raman spectra (10 scans, each scan lasting 3 s) were recorded on a Horiba HR800 micro-Raman spectrometer (Horiba Jobin

Yvon, Bensheim, Germany) equipped with a He-Ne laser (633 nm). The excitation line has its own interference filter (to filter out the plasma emission) and a Raman notch filter (for laser light rejection). The measurements were performed by using a grating of 600 g mm⁻¹ and a confocal microscope (magnification 50×, NA 0.75) with a 100-μm aperture, giving a resolution of approximately 1 μm. The laser power (20 mW) was attenuated by using neutral density filters to achieve a power on the sample in the range of 20 to 200 μW.

2.6. DNP enhanced solid-state NMR measurements

Samples of P(MMA *co* ALMA) core particles and the functionalized P(MMA *co* ALMA)@SMP-10 core-shell particles were prepared for dynamic nuclear polarization (DNP) enhanced solid-state NMR measurements by impregnation of typically 30 mg of the dry particles with 30 μL of a 15 mM TEKPol/1,1,2,2 tetrachloroethane (TCE) solution according to ref. [56].

DNP enhanced ¹³C CP MAS measurements were performed on a Bruker Avance III 400 spectrometer system equipped with an Ascend 400 DNP magnet, a 9.7 T (263 GHz) Bruker gyrotron and a low-temperature ¹H/X/Y probe. Spectra were recorded at frequencies of 400.02 MHz for ¹H and 100.59 MHz for ¹³C, at nominally 120 K and 8 kHz spinning. ¹³C CP MAS experiments for all samples were performed with a contact time of 2 ms employing a recycle delay of 1.3 T₁ (¹H), where T₁ is the built-up time for ¹H obtained from saturation recovery experiments performed with microwave (MW) on. Dipolar interactions of protons were decoupled during data acquisition employing spin 64 decoupling [57].

The enhancement factors were calculated from the intensities of the signals in the MW on and off spectra measured and processed with the same parameters. Spectra were referenced to TMS employing the C=O signal (176.5 ppm) of a saturated glycine sample (30% ¹⁵N-¹³C labelled) in 20 mM TOTAPOL/glycerol *d*₈/D₂O/H₂O (60:30:10 w:w:w) as external reference.

3. Results and discussion

3.1. General strategy

For the preparation of monodisperse hybrid core-shell particles a combination of emulsion polymerization and subsequent ATRP for functionalization with SMP-10 was applied (Fig. 1). This particle architecture can be used for the directed self-assembly by application of the melt-shear organization technique. The synthesis of monodisperse hard core particles, consisting of P(MMA *co* ALMA) was carried out by semi-continuous starved-feed emulsion polymerization, which allows for the control over size and composition of the core particles. The functionalization of P(MMA *co* ALMA) particles with 2 (2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate, also referred as ATRP-inimer, provides access to an ATRP-initiator layer at the particle surface during emulsion polymerization. In a subsequent step, surface-initiated ATRP was used to graft the preceramic polymer (SMP-10) onto the core particles. The melt-shear organization was applied in order to convert the core-shell architecture into a colloidal crystal structure. Further thermal treatment led to a removal of the core material and a

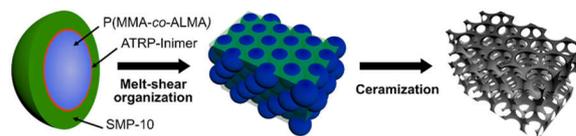


Fig. 1. Synthesis and general processing strategy starting from the synthesis of hybrid core-shell particles. Subsequently by applying the melt-shear organization a colloidal crystal is obtained. The core material can be removed by thermal treatment leading to a porous ceramic material.

ceramization of the SMP-10 into a porous ceramic material. The overall approach is depicted in Fig. 1.

In the following sections, we describe the synthesis and characterization of the core, core-inimer and core-shell particles. Finally, the processing by application of the melt-shear organization is described in detail followed by the investigation of the template removal and simultaneous ceramization.

3.2. Synthesis of core and inimer-containing particles

Starved-feed emulsion polymerization was used for the preparation of monodisperse core-shell particles. This special type of polymerization is run semi-continuously and the polymerization rate is faster than the addition of the monomer emulsion. This enables a very good control over the particle size and composition. Two different particle sizes were prepared in order to vary the distances of the lattice planes of the colloidal crystal, which correlates to the domain sizes of the spheres within the comparably soft matrix. Moreover, the size of the underlying spheres forming the colloidal crystal is intuitively expected to influence the final pore sizes of the ceramic material. After synthesis of the P(MMA-co-ALMA) core particles (TEM in Fig. S1), a thin layer of the ATRP-inimer 2 (2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate was polymerized as shell onto the core particles (Fig. 2, top). For this purpose, the monomer emulsion was continuously added to the particle dispersion in starved-feed mode in order to avoid secondary nucleation [58].

Transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS) were performed for characterization of the particles in regards to their size and monodispersity. TEM images of the two batches with different particle sizes are shown in Fig. 3.

The average particle diameters were determined to be 135 ± 4 nm for batch 1 and 84 ± 5 nm for the smaller particles from batch 2. The comparison of the previously shown inimer-containing particles with the pure P(MMA-co-ALMA) core particles (Fig. S1) provided no measurable difference in particle size. As expected, the hydrodynamic diameter obtained by DLS measurements (Fig. S2) were slightly larger, i.e. 186 ± 17 nm for batch 1 and 102 ± 13 nm for batch 2. Results obtained from TEM images as well as the DLS measurements were in good agreement with each other and proved the control of the reaction reflected by the narrow particle size distribution. The monodispersity of the particles is of utmost importance for the intended processing by the melt-shear organization technique, in order to gain access to (porous) particle films with three-dimensional order.

The successful chemical functionalization of the P(MMA-co-ALMA) core particles with the ATRP-inimer was investigated by ATR-IR spectroscopy (Fig. S3). However, due to the structural similarity between the polymer and inimer, it was not possible to distinguish between

the core and the ATRP-inimer functionalized particles. Therefore, elemental analysis was conducted exemplarily for batch 1 in order to prove the presence of bromine species solely stemming from the inimer layer. For this purpose, the Schöniger oxidation was used, by which the samples were combusted in pure oxygen followed by absorption of the combustion products [59]. The final bromine content was determined by argentometric titration. The obtained results are summarized in Table 1.

The determined amount of bromine was in the range of the theoretical value of 6.7 wt% calculated from the composition of the particle shell after emulsion polymerization. Noteworthy, this value also corresponded to the presence of a multilayer ATRP-shell. As mentioned before, the bromine content in the particle system originated from the ATRP-inimer moieties proves the successful functionalization of the pristine core particles. In the following step, surface-initiated ATRP was used for postmodification, i.e., grafting of the soft preceramic shell on the hard core particles as described in the next section.

3.3. Grafting of SMP-10 on the surface of inimer particles by means of ATRP

The grafting of SMP-10 as a hybrid preceramic polymer on the core particles was essential in order to apply the melt-shear organization, for which a soft shell immobilized on a comparably hard core material was necessary. As a result, the particle-based polymer film consisted of a P(MMA-co-ALMA) colloidal crystal embedded in a matrix of soft and slightly cross-linked preceramic SMP-10 polymer. In Fig. 2 (bottom) the synthesis is schematically given, leading to ATRP-inimer containing core particles featuring a soft SMP-10 shell. For this purpose, the ATRP-inimer core particle dispersion as obtained by emulsion polymerization was lyophilized. The dried particles were transferred to anisole, which is a common solvent for the ATRP. Drying of the particles by lyophilization was advantageous for the transfer into anisole as solvent, while precipitation or drying of the particle lead to undesired agglomeration and cross-linking reactions. ATRP was performed for the lyophilized particles at 90 °C utilizing a $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PMDETA})\text{Br}]$ copper/ligand system. After functionalization reaction with SMP-10 under ATRP conditions, the resulting core-shell particle dispersion was precipitated in methanol, filtrated and dried in vacuum. The pristine core particles changed their color from white to a pale green after modification with SMP-10, which is typical for these preceramic polymers, giving another hint for a successful functionalization with SMP-10 [60]. In order to evaluate the presence of a silicon-containing shell, STEM images of the particles after grafting of SMP-10 and additional EDX measurements of the core and shell are given in Fig. 4.

The STEM images clearly revealed that a soft shell polymer surrounded the core particles. EDX measurements further confirmed

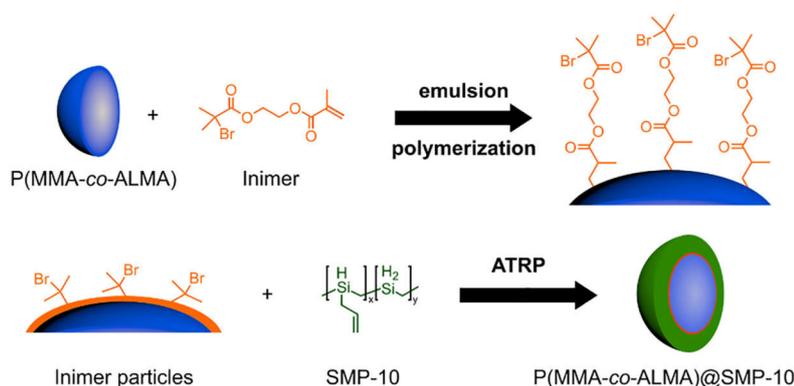


Fig. 2. Functionalization of the P(MMA-co-ALMA) core particles with an ATRP-inimer by emulsion polymerization and grafting of SMP-10 onto the ATRP-inimer containing core particles using surface-initiated ATRP for functionalization (the content of the silane moieties has been indicated by the supplier to be ca. $x = 0.1$, $y = 0.9$).

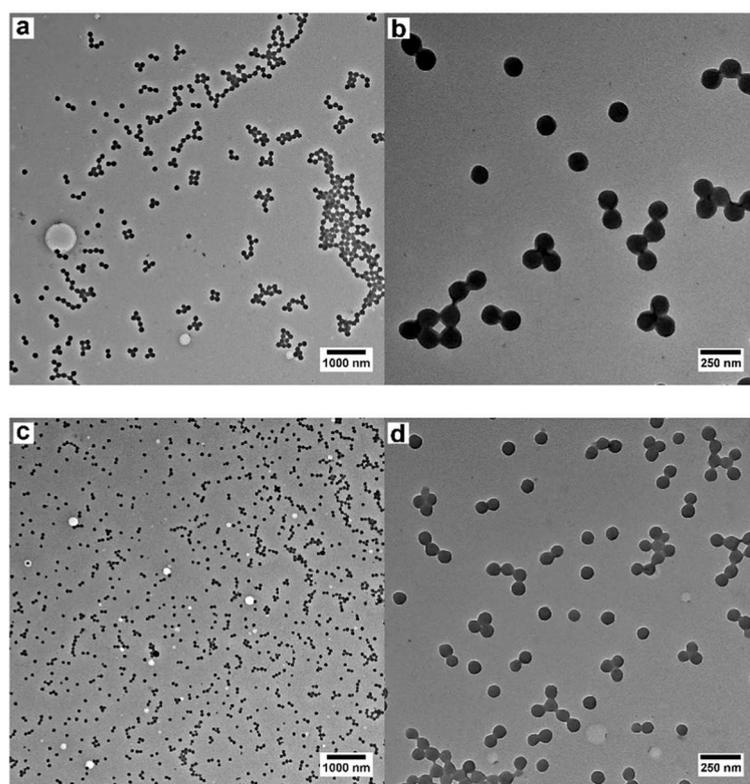


Fig. 3. TEM images of the particles obtained after emulsion polymerization of MMA and ALMA having a shell of 2 (2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate. Two different batches of particles with different particle sizes: batch 1 (a, b) and batch 2 (c, d) are shown.

the presence of the silicon-containing SMP-10 shell surrounding the hard core particles. As mentioned before, the presence of a soft shell is a requirement for applying the melt-shear organization and the preparation of a hybrid colloidal crystals film based on the investigated P(MMA *co* ALMA)@SMP-10 particles. Furthermore, the composition of the hybrid particles was investigated by IR spectroscopy (Fig. 5).

The comparison of the two IR spectra from the P(MMA *co* ALMA) cores and the SMP-10 grafted particles featured significant differences with respect to the chemical functionalities pointing towards different bulk compositions. For the grafted particle batch, the Si–H band at 2120 cm^{-1} and additional signals between 750 and 1050 cm^{-1} were clearly visible, proving the presence of SMP-10 as part of the particle shell [61]. However, the analysis of the finger print region of the IR spectra does not allow an exact determination of the chemical linkage between the ATRP-inimer and the SMP-10. In principle, solid-state NMR provides such structural information as it has been demonstrated for core-shell nanoparticles very recently [62,63]. Furthermore, the combination of solid-state NMR with dynamic nuclear polarization (solid-state DNP) facilitates the distinction between structural moieties in

multi component materials via selective signal amplification [64]. Thus, solid-state DNP measurements were performed to investigate the grafting capabilities of this particle system for SMP-10.

Fig. 6 (left) shows the ^{13}C CP MAS spectra of the core particles functionalized with the ATRP-inimer measured with and without microwave irradiation (MW on/off). Comparison of the MW on/off spectra shows a signal enhancement by a factor of ca. 2–3 for the core polymer signals at 181.2 ppm, 136.3 ppm, 124.5 ppm, 116.5 ppm, 56.9 ppm, 48.5 ppm, 35.4 ppm and 20.7 ppm. Due to the structural similarity of the ATRP-inimer and MMA, the signals of the ATRP-inimer are overlapped by signals of the polymer core and cannot be distinguished from the core polymer signals. After functionalization with SMP-10 (Fig. 6, right) the signals related to the core particles show no enhancement. This observation is related to the surrounding SMP-10, which seems to shield the core particles from contact with the DNP solvent matrix effectively. Therefore, DNP polarization transfer to the structural moieties of the core is restricted, which prevents any signal enhancement under microwave irradiation. This hypothesis is underlined by comparing the ^{13}C CP MAS spectra measured with MW on/off of pure SMP-10 and cross-linked SMP-10 (see Fig. S4). While for the pure SMP-10 the signals are substantially enhanced, the cross-linked product shows no significant enhancement. This demonstrates that the cross-linking process forms a material through which no efficient DNP polarization transfer can proceed. These results clearly indicate the successful functionalization of the particle core with SMP-10. Deeper analysis of the ^{13}C CP MAS spectrum of the P(MMA *co* ALMA)@SMP-10 functionalized particles shows a broad signal width of the signal at 0 ppm compared to the pure SMP-10, and signal enhancement of this signal in the MW on spectrum by a factor of 2. These observations indicate that

Table 1

Composition of the P(MMA *co* ALMA) core particles and inimer functionalized core particles from batch 1.

	P(MMA <i>co</i> ALMA)	P(MMA <i>co</i> ALMA)@ATRP-inimer
wt% C	60.9	57.4
wt% H	7.1	7.1
wt% O	30.6	29.9
wt% Br	–	4.4

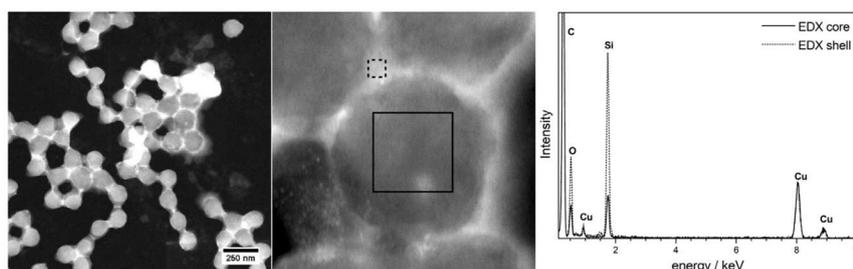


Fig. 4. STEM images of the P(MMA *co* ALMA) core particles grafted with SMP-10 and EDX measurement of the core and surrounding SMP-10 containing shell material.

SMP-10 is presumably bound and cross-linked via an α -addition of the SMP-10 allyl groups to the core particles, as suggested by Wen et al. [65].

The clear proof of the covalently linking would require more involved solid-state NMR investigations, which are beyond the scope of the present work. The amount of SMP-10 as shell material, i.e. in more detail the core to shell ratio, is very important for the intended processing of the core-shell particles. By changing this ratio the viscoelastic properties can be tailored, which is again important for the shear-induced particle ordering. Moreover, the amount of soft shell material will strongly influence the distance of the underlying hard domains forming the colloidal crystal. Finally, the core-shell ratio will also help to determine the pore percolation in the porous ceramic architecture after thermal treatment. Other parameters of influence will be investigated and described in more detail in the ensuing sections.

3.4. Particle processing by the melt-shear organization technique

The tailored core-shell particle system meets the following criteria for the application of the melt-shear organization technique: (i) all core particles were cross-linked, i.e. rather hard compared to the shell material, and monodisperse. (ii) The soft shell is covalently linked to the hard cross-linked core particles enabling the core-shell particles to flow upon increased temperature and pressure. In general, particle processing without any covalent linkages between the soft shell and the hard cores leads to a float off the shell during melt-shearing and therefore to a separation of the cores and the shell material [20]. Thus a covalent connection between the herein investigated P(MMA *co* ALMA) core particles and the preceramic polymer SMP-10 after the SI-ATRP was

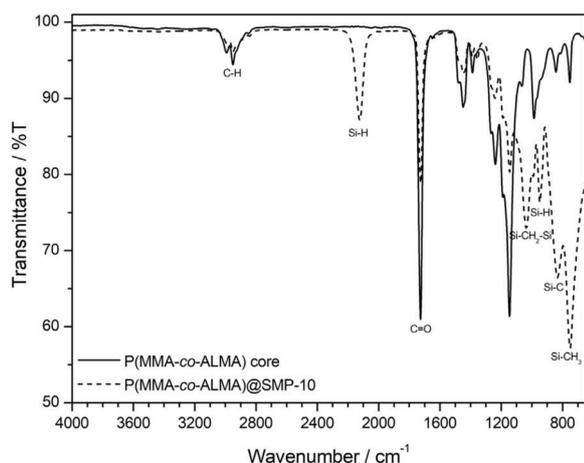


Fig. 5. ATR-IR spectra of the P(MMA *co* ALMA) (solid line) core particles in comparison to the P(MMA *co* ALMA)@SMP-10 particles (broken line).

required. We indirectly proved the presence of sufficient linkage between the core and the shell by performing a blank experiment using pristine P(MMA *co* ALMA) core particles and pure SMP-10. For this experiment, the hard core particles were dispersed together with SMP-10 in toluene and homogeneously mixed. After evaporation of toluene, the obtained polymer mass was subjected to the melt-shear organization (140 °C, 140 bar, 3 min) in order to prepare a hybrid film. In the corresponding photograph of the obtained film (Fig. S5) the white P(MMA *co* ALMA) core particles were clearly separated from the green SMP-10 precursor material. This clearly reflects the necessity of a partial covalent linkage of the SMP-10 shell material to the hard core particles.

Moreover, the feasibility of the melt-shear organization strongly depends on the ratio between core particles and grafted soft shell polymer [66]. In general, a minimum volume ratio in the range of an ideal close packed lattice (74:26) is envisaged, however typically the volume fraction of the shell is in the range of 45 to 55%. If the amount of SMP-10 was too low, a processing by melt-shear organization turned out to be impossible, since there was not enough soft material to enable the merging of the core-shell particles into the colloidal crystal structure. However, if the amount of shell material is too high, no order in the particle film can be observed and almost all particle positions within the particle films are allowed [66].

The herein investigated P(MMA *co* ALMA)@SMP-10 grafted particles led to a colloidal crystal film after melt-shearing at 160 °C and 140 bar for 3 min with homogeneously distributed particles inside the hybrid film. Corresponding scanning electron microscopy (SEM) images for both investigated particle batches as well as a photograph of an exemplary film (batch 1) are given in Fig. 7.

Compared to the blank experiment, no separation of SMP-10 from the white particle powder could be observed and a relatively brittle particle film was obtained after melt-shearing. Additionally, butyl acrylate was added as a soft component for processing. An investigation on the incorporation of butyl acrylate into the polymer material with different model reactions and a description of the role of butyl acrylate is provided in the Supporting Information. In summary, butyl acrylate acted as a plasticizer during the melt-shear organization without covalent linkages to the tailored core/shell particle architecture.

3.5. Removal of the colloidal crystal template by thermal treatment

The P(MMA *co* ALMA) template was used because of its good thermal degradation behavior and has been previously used in our work [67]. The organic core particle as part of the colloidal crystal structure was considered as the template and was removed through a thermal degradation. The thermal treatment of the pure organic particles was followed by thermogravimetric analysis (TGA) (Fig. S6). It can be concluded that the mass loss corresponds to a nearly complete degradation of the organic template. Compared to this, the prepared SMP-containing core-shell samples were treated in a tube furnace at 1000 °C for 2 h after heating with a ramp of 2 K min⁻¹. The ceramic yields of the hybrid core-shell particle materials were up to 52% (Fig. S7), which is in good

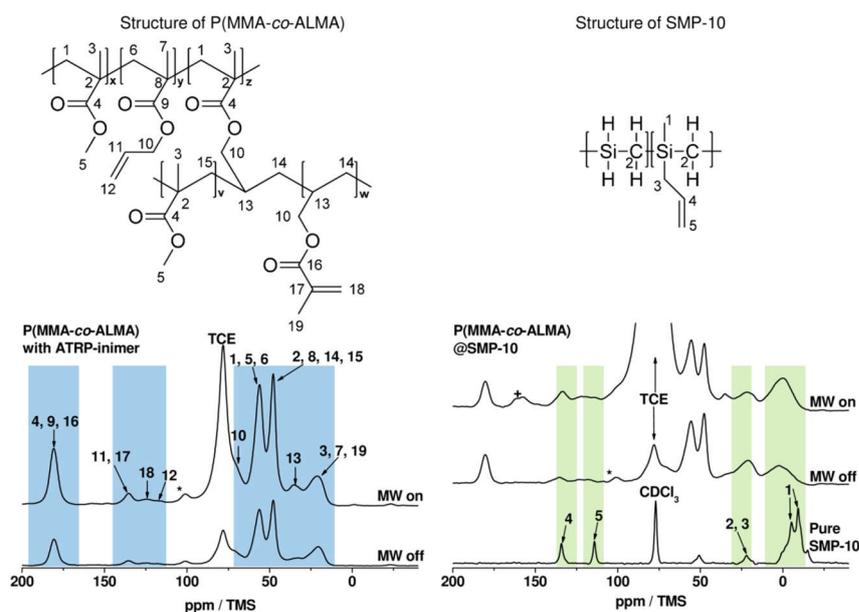


Fig. 6. ^{13}C CP MAS spectra of the P(MMA-co-ALMA) with ATRP-inimer compared to the P(MMA-co-ALMA)@SMP-10 functionalized particles each measured with and without microwave irradiation (MW on/off) and signal assignment to relevant structural moieties. Note that the samples were impregnated with a 15 mM TEKPol in TCE solution. Pure SMP-10 was measured in solution at a 500 MHz spectrometer. Signals marked with * are spinning side bands of the $\text{C}=\text{O}$ groups and signals marked with + are spinning side bands of TCE.

agreement taking the sacrificial template structure and the ceramic yield of the preceramic polymer into account [47].

The morphology of the obtained material was investigated by SEM to get further insight into the porous structures of the material. Especially the order and the presence of percolative pathways of the porous network in general are of high importance for a range of applications, e.g. membrane and other separations. In Fig. 8 SEM images of the porous structures obtained from batches 1 and 2 with different particle sizes (135 nm and 84 nm) as templates are given.

The corresponding photograph of the porous hybrid particle film thermally treated at 1000 °C revealed a color change from a green SMP-10-based color to a black ceramic material. A linear shrinkage of the particle film of about 30% was observed. SEM images clearly revealed the successful removal of the template leading to a porous ceramic. Especially the cross-section SEM of the material (Fig. 8 b and d) showed a continuous porous network throughout the particle-templated film. By comparison, of the topography and the cross-section photographs of all obtained porous films, no significant

differences can be observed. This is an important achievement for the particle-templated films and a proof for successful removal of the core materials over the entire film material.

Furthermore, the SEM images showed different pore sizes according to the size of the particle template, i.e. batch 1 or 2, used. For the material obtained from batch 1 a mean pore size of 60 ± 6 nm was determined from SEM images. The material based on the particles from batch 2 has a mean pore size of 29 ± 3 nm. This difference was expected taking the shrinkage of the core particles during thermal treatment and the shrinkage of the pores by densification of the porous SiC material into account. Nitrogen adsorption measurements (Fig. S8) were additionally performed. By comparing the two BET isotherms, it can be concluded that the material with the smaller template particle contains smaller pores. This is in good accordance with the SEM images discussed previously. As expected, the surface area correlates inverse to the template particle sizes: batch 1 with the larger particle size exhibits a smaller surface area (32.1 ± 1.6 m²/g) than that of batch 2 with the smaller particle size (83.8 ± 4.2 m²/g). In connection to that, the

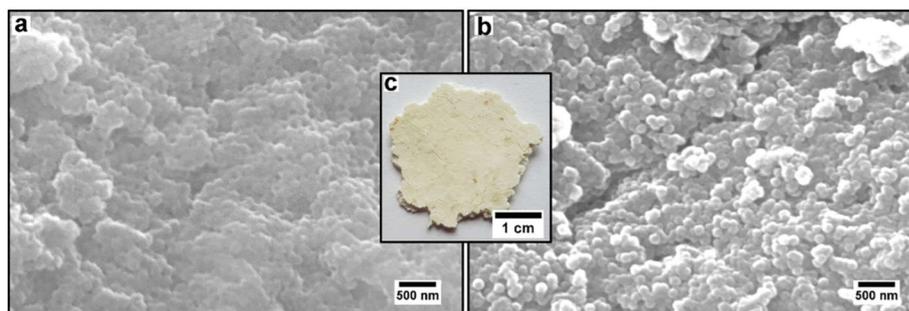


Fig. 7. SEM image of P(MMA-co-ALMA)@SMP-10 particles after melt-shear organization. Films obtained from batch 1 with larger particles (a) and batch 2 with smaller particles (b) and exemplary photo of a film from batch 1 (c).

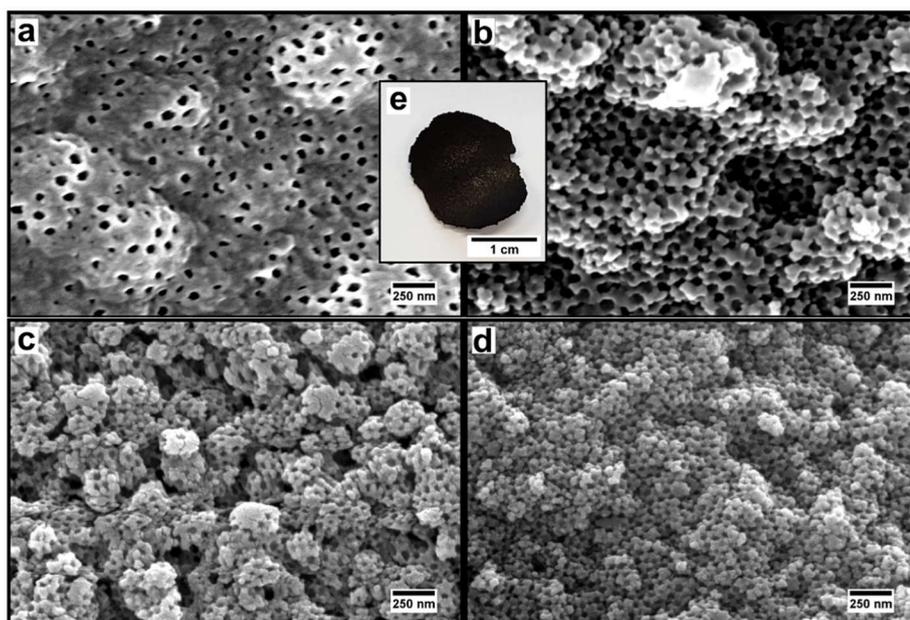


Fig. 8. SEM images of the hybrid films after thermal treatment at 1000 °C: With larger template particles ($d_{\text{TEM}} = 135 \text{ nm}$) – surface (a) and cross-section (b). Smaller template particles ($d_{\text{TEM}} = 84 \text{ nm}$) – surface (c) and cross-section (d). Photograph of the film after thermal treatment at 1000 °C (e).

Gurvich pore volume [54] gives similar results with a pore volume of $0.057 \pm 0.004 \text{ cm}^3/\text{g}$ for the larger template (batch 1) and $0.194 \pm 0.009 \text{ cm}^3/\text{g}$ for the smaller template (batch 2).

The composition of the obtained ceramic material was investigated by ATR-IR and Raman spectroscopy (Figs. S9 and S10). The ceramic material obtained after 1000 °C treatment is shown to consist mainly of amorphous silicon carbide and some amount of segregated sp^2 carbon. Additionally, small amounts of amorphous silica were detected. The FTIR absorption band at 800 cm^{-1} was assigned to SiC [61] and the band between 1000 cm^{-1} and 1100 cm^{-1} was attributed to SiO_2 (Fig. S9). The Raman spectrum (Fig. S10) reveals the presence of a sp^2 -hybridized highly disordered carbon phase, which is a typical feature of polymer derived ceramics [68–70], as indicated by the presence of the G (E_{2g}) and D (A_{1g}) modes at ca. 1600 cm^{-1} and 1350 cm^{-1} , respectively [71]. The presence of an additional band at ca. 1500 cm^{-1} (D' band) may be correlated to some amount of amorphous carbon.

4. Conclusion

In this work, an efficient strategy for the preparation of porous SiC-based ceramic materials was developed using a two-step colloidal crystal templating strategy. Starved-feed emulsion polymerization allowed the tailored design of the core particle template structure, which determined the final morphology and pore size of the ceramic material at the end. Monodisperse P(MMA *co* ALMA) particles, acting as template materials, were synthesized followed by the introduction of 2 (2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate as ATRP-inimer by emulsion polymerization. The subsequent modification of the core/inimer particles under ATRP conditions provided a successful functionalization of the particles with the preceramic SMP-10 as a soft particle shell material. STEM images, EDX measurements and solid state NMR experiments proved the successful particle functionalization. The melt-shear organization was applied for assembling the particles into a colloidal crystal film. Free-standing particle films consisting of P(MMA *co* ALMA) core particles in a matrix of the preceramic SMP-10 were obtained. These films were subjected to thermal treatment in order to degrade

the core template structure for the preparation of an inverted porous particle film, similar to an inverse colloidal crystal. Simultaneously, the SMP-10 was converted into a ceramic material while maintaining the pristine particle order. The perfect control over size and morphology of the templated porous material and therefore tuning of the surface area and pore sizes. The herein described convenient strategy - avoiding additional solvents or dispersion media during processing and the preparation of a porous structure upon thermal treatment in *one single step* - is expected to be universal for hybrid hard core soft shell particle architectures. This will pave the way for the design of functional materials useful as catalyst platforms, energy storage materials or for membrane applications.

Authorship contribution statement

Steffen Vowinkel: Conceived the idea of the present work, performed the synthesis and parts of characterization, discussed all results. **Markus Gallei:** Conceived the idea of the present work and discussed all results. **Anna Boehm:** Performed the synthesis and parts of characterization. **Torsten Gutmann:** Supervised the DNP enhanced solid-state NMR measurements and participated in the discussion of the experimental data. **Timmy Schäfer:** Measurement and DNP enhanced solid-state NMR and discussion of the data. **Emanuel Ionescu:** Discussed and helped with interpretations for the final ceramic materials.

Acknowledgments

The authors thank the Evangelisches Studienwerk Villigst, the Max-Buchner Foundation and the project iNAPO by the Hessen State Ministry of Higher Education, Research and the Arts for financial support. M.G. acknowledges the German Research Foundation (DFG GA 2169/5-1) and the "Verband der chemischen Industrie e.V." (VCI) for partial financial support of this work. T.G. thanks for support by the DFG under contract Bu 911/26-1. We thankfully acknowledge the analytical support by Prof. Biesalski. Prof. Buntkowsky is gratefully acknowledged for

generous allocation of measurement time at his 400 MHz Bruker DNP spectrometer and measurement time at his BET adsorption apparatus. We thank Annika Schlander for help with the graphic design. Further thanks to Christina Stabler for Raman spectroscopy, Sebastian Schöttner for STEM measurements and Martin Brodrecht for BET analysis.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.032>.

References

- [1] H. Cölfen, S. Mann, Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (21) (2003) 2350–2365.
- [2] S.D. Oosterhout, M.M. Wien, S.S. Van Bavel, R. Thiedmann, L.J.A. Koster, J. Gilot, J. Loos, V. Schmidt, R.A. Janssen, The effect of three-dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells, *Nat. Mater.* 8 (10) (2009) 818.
- [3] K. Matyjaszewski, N.V. Tsarevsky, Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization, *Nat. Chem.* 1 (2009) 276.
- [4] M.C. Orillall, U. Wiesner, Block copolymer based composition and morphology control in nanostructured hybrid materials for energy conversion and storage: solar cells, batteries, and fuel cells, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2) (2011) 520–535.
- [5] F.H. Schacher, P.A. Rupp, I. Manners, Functional block copolymers: nanostructured materials with emerging applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (32) (2012) 7898–7921.
- [6] C.G. Schäfer, S. Vowinkel, G.P. Hellmann, T. Herdt, C. Contiu, J.J. Schneider, M. Gallei, A polymer based and template-directed approach towards functional multidimensional microstructured organic/inorganic hybrid materials, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 7960–7975.
- [7] S. Tadeipalli, J.M. Slocik, M.K. Gupta, R.R. Naik, S. Singamaneni, Bio-optics and bio-inspired optical materials, *Chem. Rev.* 117 (2017) 12705–12763.
- [8] A. Perro, S. Reculusa, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, S. Ravaine, Synthesis of hybrid colloidal particles: from snowman-like to raspberry-like morphologies, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 284 (2006) 78–83.
- [9] L. Zhang, J.M. Chan, F.X. Gu, J.-W. Rhee, A.Z. Wang, A.F. Radovic-Moreno, F. Alexis, R. Langer, O.C. Farokhzad, Self-assembled lipid-polymer hybrid nanoparticles: a robust drug delivery platform, *ACS Nano* 2 (8) (2008) 1696–1702.
- [10] K. Landfester, Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (25) (2009) 4488–4507.
- [11] K.H. Rhodes, S.A. Davis, F. Caruso, B. Zhang, S. Mann, Hierarchical assembly of zeolite nanoparticles into ordered macroporous monoliths using core-shell building blocks, *Chem. Mater.* 12 (10) (2000) 2832–2834.
- [12] M.E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature* 417 (6891) (2002) 813.
- [13] G.J.d.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chem. Rev.* 102 (11) (2002) 4093–4138.
- [14] S. Vowinkel, C.G. Schäfer, G. Cherkashinin, C. Fasel, F. Roth, N. Liu, C. Dietz, E. Ionescu, M. Gallei, 3D-ordered carbon materials by melt-shear organization for tailor-made hybrid core-shell polymer particle architectures, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 3976–3986.
- [15] Y.J. Lee, P.V. Braun, Tunable inverse opal hydrogel pH sensors, *Adv. Mater.* 15 (7–8) (2003) 563–566.
- [16] Y. Piao, A. Burns, J. Kim, U. Wiesner, T. Hyeon, Designed fabrication of silica-based nanostructured particle systems for nanomedicine applications, *Adv. Funct. Mater.* 18 (23) (2008) 3745–3758.
- [17] D.P. Puzo, A.C. Arsenault, I. Manners, G.A. Ozin, Electroactive inverse opal: a single material for all colors, *Angew. Chem.* 121 (5) (2009) 961–965.
- [18] A. Esmanski, G.A. Ozin, Silicon inverse-opal-based macroporous materials as negative electrodes for lithium ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 19 (12) (2009) 1999–2010.
- [19] C.G. Schäfer, T. Winter, S. Heidt, C. Dietz, T. Ding, J.J. Baumberg, M. Gallei, Smart polymer inverse-opal photonic crystal films by melt-shear organization for hybrid core-shell architectures, *J. Mater. Chem. C* 3 (10) (2015) 2204–2214.
- [20] M. Gallei, Functional polymer opals and porous materials by shear-induced assembly of tailor-made particles, *Macromol. Rapid Commun.* 39 (4) (2018), 1700648.
- [21] T. Winter, X. Su, T.A. Hatton, M. Gallei, Ferrocene-containing inverse opals by melt-shear organization of core/shell particles, *Macromol. Rapid Commun.* (2018) <https://doi.org/10.1002/marc.201800428>.
- [22] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, Ordered mesoporous carbons, *Adv. Mater.* 13 (9) (2001) 677–681.
- [23] M. Kruk, B. Dufour, E.B. Celer, T. Kowalewski, M. Jaroniec, K. Matyjaszewski, Synthesis of mesoporous carbons using ordered and disordered mesoporous silica templates and polyacrylonitrile as carbon precursor, *J. Phys. Chem. B* 109 (19) (2005) 9216–9225.
- [24] Y. Wan, D. Zhao, On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates, *Chem. Rev.* 107 (7) (2007) 2821–2860.
- [25] N.D. Petkovich, A. Stein, Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating, *Chem. Soc. Rev.* 42 (9) (2013) 3721–3739.
- [26] J. Hurst Sarah, K. Payne Emma, L. Qin, A. Mirkin Chad, Multisegmented one-dimensional nanorods prepared by hard-template synthetic methods, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (17) (2006) 2672–2692.
- [27] O.D. Velev, A.M. Lenhoff, Colloidal crystals as templates for porous materials, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 5 (1–2) (2000) 56–63.
- [28] A. Stein, F. Li, N.R. Denny, Morphological control in colloidal crystal templating of inverse opals, hierarchical structures, and shaped particles, *Chem. Mater.* 20 (3) (2007) 649–666.
- [29] N. Marshall, S.K. Sontag, J. Locklin, Surface-initiated polymerization of conjugated polymers, *Chem. Commun.* 47 (20) (2011) 5681–5689.
- [30] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok, Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: synthesis, characterization, properties, and applications, *Chem. Rev.* 109 (11) (2009) 5437–5527.
- [31] M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, Redox-responsive polymer brushes grafted from polystyrene nanoparticles by means of surface initiated atom transfer radical polymerization, *Macromolecules* 45 (2012) 8970–8981.
- [32] J.O. Zoppe, N.C. Ataman, P. Mocny, J. Wang, J. Moraes, H.-A. Klok, Surface-initiated controlled radical polymerization: state-of-the-art, opportunities, and challenges in surface and interface engineering with polymer brushes, *Chem. Rev.* 117 (3) (2017) 1105–1318.
- [33] G. Decher, Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites, *Science* 277 (5330) (1997) 1232–1237.
- [34] W. Chen, T.J. McCarthy, Layer-by-layer deposition: a tool for polymer surface modification, *Macromolecules* 30 (1) (1997) 78–86.
- [35] F. Caruso, Nanoengineering of particle surfaces, *Adv. Mater.* 13 (1) (2001) 11–22.
- [36] M. Mazurowski, M. Gallei, M. Rehahn, Convenient quantification of accessible surface-attached ATRP initiators and RAFT chain transfer agents on cross-linked polystyrene nanoparticles, *ACS Macro Lett.* 1 (11) (2012) 1362–1366.
- [37] M. Mazurowski, K. Sondergeld, J. Elbert, J. Kim Chang, J. Li, H. Frielinghaus, M. Gallei, B. Stühn, M. Rehahn, Polystyrene brushes on fully deuterated organic nanoparticles by surface-initiated nitroxide-mediated radical polymerization, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (10) (2013) 1094–1106.
- [38] Y. Tsujii, M. Ejaz, K. Sato, A. Goto, T. Fukuda, Mechanism and kinetics of RAFT-mediated graft polymerization of styrene on a solid surface. 1. Experimental evidence of surface radical migration, *Macromolecules* 34 (26) (2001) 8872–8878.
- [39] R. Ranjan, W.J. Brittain, Combination of living radical polymerization and click chemistry for surface modification, *Macromolecules* 40 (17) (2007) 6217–6223.
- [40] T. Ruhl, G.P. Hellmann, Colloidal crystals in latex films: rubbery opals, *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001) 3502–3505.
- [41] C.G. Schäfer, B. Viel, G.P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, Thermo-cross-linked elastomeric opal films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (21) (2013) 10623–10632.
- [42] C.G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn, M. Gallei, Utilizing stretch-tunable thermochromic elastomeric opal films as novel reversible switchable photonic materials, *Macromol. Rapid Commun.* 35 (21) (2014) 1852–1860.
- [43] S. Kaur, R. Riedel, E. Ionescu, Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (15) (2014) 3571–3578.
- [44] Y.S. Jang, C. Zollfrank, M. Jank, P. Grell, Fabrication of silicon carbide micropillar arrays from polycarbosilanes, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (11) (2010) 3929–3934.
- [45] M. Zorko, S. Novak, M. Gaberscek, Fast fabrication of mesoporous SiC with high and highly ordered porosity from ordered silica templates, *J. Ceram. Process. Res.* 12 (6) (2011) 654–659.
- [46] P. Miele, S. Bernard, D. Cornu, B. Toury, Recent developments in polymer-derived ceramic fibers (PDCFs): preparation, properties and applications – a review, *Soft Mater.* 4 (2–4) (2007) 249–286.
- [47] E. Ionescu, H.J. Kleebe, R. Riedel, Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties, *Chem. Soc. Rev.* 41 (15) (2012) 5032–5052.
- [48] S. Kaur, G. Mera, R. Riedel, E. Ionescu, Effect of boron incorporation on the phase composition and high-temperature behavior of polymer-derived silicon carbide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (4) (2016) 967–977.
- [49] M. Oschatz, L. Borchardt, K. Pinkert, S. Thieme, M.R. Lohe, C. Hoffmann, M. Benusch, F.M. Wissler, C. Ziegler, L. Giebeler, M.H. Rummeli, J. Eckert, A. Eychmüller, S. Kaskel, Hierarchical carbide-derived carbon foams with advanced mesostructure as a versatile electrochemical energy-storage material, *Adv. Energy Mater.* 4 (2) (2014), 1300645.
- [50] R. Frind, M. Oschatz, S. Kaskel, Polymerization of polycarbosilanes in high internal phase emulsions for the synthesis of macroporous silicon carbide catalysts (polyHIPE-SiC), *J. Mater. Chem.* 21 (32) (2011) 11936–11940.
- [51] S. Kaur, G. Cherkashinin, C. Fasel, H.-J. Kleebe, E. Ionescu, R. Riedel, Single-source-precursor synthesis of novel V8C7/SiC (O)-based ceramic nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (15) (2016) 3553–3563.
- [52] U.F. Vogt, L. Györfy, A. Herzog, T. Graule, G. Plesch, Macroporous silicon carbide foams for porous burner applications and catalyst supports, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (5) (2007) 1234–1238.
- [53] V. Suwanmethanon, E. Goo, P.K.T. Liu, G. Johnston, M. Sahimi, T.T. Tsotsis, Porous silicon carbide sintered substrates for high-temperature membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (9) (2000) 3264–3271.
- [54] L. Gurvich, Physico-chemical force of attraction, *J. Phys. Chem. Soc. Russ.* 47 (1915) 805–827.
- [55] H. ASTM D5291-16 Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016 <https://doi.org/10.1520/D5291-16>.
- [56] A. Zagdoun, G. Casano, O. Ouari, M. Schwarzwalder, A.J. Rossini, F. Aussenac, M. Yulikov, G. Jeschke, C. Copéret, A. Lesage, P. Tordo, L. Emsley, Large molecular weight

- nitroxide biradicals providing efficient dynamic nuclear polarization at temperatures up to 200 K, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (34) (2013) 12790–12797.
- [57] B.M. Fung, A.K. Khitrin, K. Ermolaev, An improved broadband decoupling sequence for liquid crystals and solids, *J. Magn. Reson.* 142 (1) (2000) 97–101.
- [58] S. Shahriar, Particle formation in interval III of the emulsion polymerization of styrene with aerosol-MA as an emulsifier, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 40 (10) (2002) 1652–1663.
- [59] W. Schöniger, Analytical procedures for the flask combustion method, *Proceedings of the International Symposium on Microchemistry*, Pergamon Press, London 1958, pp. 93–95.
- [60] G. Mera, M. Gallei, S. Bernard, E. Ionescu, Ceramic nanocomposites from tailor-made preceramic polymers, *Nano* 5 (2) (2015) 468–540.
- [61] R. Sreeja, B. Swaminathan, A. Painuly, T.V. Sebastian, S. Packirisamy, Allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) as matrix resin for C/SiC ceramic matrix composites, *Mater. Sci. Eng. B* 168 (1) (2010) 204–207.
- [62] D. Scheid, D. Stock, T. Winter, T. Gutmann, C. Dietz, M. Gallei, The pivotal step of nanoparticle functionalization for the preparation of functional and magnetic hybrid opal films, *J. Mater. Chem. C* 4 (11) (2016) 2187–2196.
- [63] S. Vowinkel, S. Paul, T. Gutmann, M. Gallei, Free-standing and self-crosslinkable hybrid films by core-shell particle design and processing, *Nano* 7 (11) (2017) 390.
- [64] T. Gutmann, B. Kumari, L. Zhao, H. Breitzke, S. Schöttner, C. Rüttiger, M. Gallei, Dynamic nuclear polarization signal amplification as a sensitive probe for specific functionalization of complex paper substrates, *J. Phys. Chem. C* 121 (7) (2017) 3896–3903.
- [65] Q. Wen, Y. Xu, B. Xu, C. Fasel, O. Guillon, G. Buntkowsky, Z. Yu, R. Riedel, E. Ionescu, Single-source-precursor synthesis of dense SiC/HfCxN1–x-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites, *Nanoscale* 6 (22) (2014) 13678–13689.
- [66] C.E. Finlayson, J.J. Baumberg, Generating bulk-scale ordered optical materials using shear-assembly in viscoelastic media, *Materials* 10 (7) (2017) 688.
- [67] S. Vowinkel, F. Malz, K. Rode, M. Gallei, Single-source macroporous hybrid materials by melt-shear organization of core-shell particles, *J. Mater. Sci.* 52 (19) (2017) 11179–11190.
- [68] C. Stabler, E. Ionescu, M. Graczyk-Zajac, I. Gonzalo-Juan, R. Riedel, Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: “All-Rounder” materials for advanced structural and functional applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 4817–4856.
- [69] F. Roth, P. Waleska, C. Hess, E. Ionescu, N. Nicoloso, UV Raman spectroscopy of segregated carbon in silicon oxycarbides, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124 (10) (2016) 1042–1045.
- [70] F. Rosenburg, E. Ionescu, N. Nicoloso, R. Riedel, High-temperature Raman spectroscopy of nano-crystalline carbon in silicon oxycarbide, *Materials* 11 (1) (2018) 93.
- [71] A.C. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 362 (1824) (2004) 2477–2512.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten maßgeschneiderte Synthesen für hybride und nanokompositäre Kern-Schale-Polymerkolloide entwickelt werden. Durch eine geschickte Kombination von Methoden konnte eine Verarbeitungsstrategie auf Basis der Schmelze-Scher-Organisation zur Herstellung von kolloidal kristallinen Filmen etabliert werden. Weiterführend konnten diese Filme erfolgreich in hybride und anorganische poröse Architekturen überführt werden. Dies konnte durch die selektive Entfernung des kolloidalen Kristalls, der aus den Kern-Partikeln gebildet wird, erreicht werden. Diese effiziente Verknüpfung aus Synthese und Verarbeitungsstrategien ermöglicht reproduzierbar den Zugang zu neuen Materialien auf Basis dieser dreiteiligen Strategie. Solche porösen Strukturen, wie sie in dieser Arbeit entwickelt wurden, sind besonders für hochtechnologische Anwendungen, die in einer modernen Gesellschaft immer wichtiger werden, von hohem Interesse.

In der vorliegenden Arbeit konnte die entwickelte Strategie erfolgreich auf drei verschiedene Materialsysteme angewendet werden, welche im Folgenden beschrieben sind.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Synthese von Kern-Schale-Partikeln zur Herstellung von hybriden Siliziumoxycarbid (SiOC) basierenden Materialien untersucht, welche während der Verarbeitung in der Schmelze-Scher-Organisation selbstvernetzende Filme bilden können. Die Synthese der Kern-Schale-Partikel über die *starved-feed* Emulsionspolymerisation konnte unter der Verwendung von Poly(methylmethacrylat-co-allylmethacrylat) P(MMA-co-ALMA) zur Herstellung der Kerne sowie verschiedener Methacrylat-haltiger bifunktionaler Alkoxysilane, unter anderem 3-Methacryloxypropyl-triethoxysilan (MPSEt), als Schalenmaterial erfolgreich durchgeführt werden. Das MPSEt zeigte im Vergleich zu den anderen eingesetzten Silanen die besten Selbstvernetzungseigenschaften. Die hergestellten Partikel wurden ausführlich, vor allem im Hinblick auf Größe und Kern-Schale-Verhältnis, charakterisiert. Die große Herausforderung dieser Strategie war im Speziellen die Variation des Alkoxysilan-Anteils unter gleichzeitiger Prävention einer vorzeitigen Vernetzung sowie das systematische Einstellen eines geeigneten Kern-Schale-Verhältnisses. Diese gezielt designten Kern-Schale-Partikel konnten zur Verarbeitung in der Schmelze-Scher-Organisation erfolgreich eingesetzt werden, wodurch selbstvernetzende kolloidal kristalline Filme hergestellt werden konnten. Anschließend konnte der erhaltene Film in eine geordnete poröse Struktur überführt werden. Aufgrund des hohen Vernetzungsgrades der Matrix konnte ein selektiver thermischer Abbau des P(MMA-co-ALMA) Templat-Materials über diese einzigartige Strategie erreicht werden, was eine weitere große Errungenschaft dieser Arbeit darstellt. Für weitergehende Untersuchungen ist zum einen der Transfer der Vernetzungsstrategie auf andere Materialien

denkbar, aber auch eine weitere Evaluation der erhaltenen Hybridmaterialien hinsichtlich des Anwendungspotentials.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von dreidimensional geordneten porösen Kohlenstoffmaterialien, die in dieser Form einzigartig sind. Dazu wurde eine Synthese entwickelt, bei der mittels eines modifizierten Stöber-Prozesses monodisperse Silika-Partikel hergestellt werden konnten. Nach anschließender Oberflächenmodifizierung konnten die Partikel in die *starved-feed* Emulsionspolymerisation eingebracht und eine Schale aus Poly(styrol-co-acrylnitril) (PSAN) aufpolymerisiert werden. Die Etablierung dieser Synthesestrategie für PSAN Kern-Schale-Partikel bildet die wichtigste Grundlage für die weitere Verarbeitung. Die synthetisierten Kern-Schale-Partikel konnten anschließend erfolgreich über die Schmelze-Scher-Organisation zu kolloidal kristallinen Filmen verarbeitet werden. Der erhaltene Film, mit einem kolloidalen Kristall aus Silika in einer Matrix aus PSAN, war die Basis zur Herstellung der porösen Kohlenstoffmaterialien. Eine anschließende thermische Stabilisierung des PSAN ermöglichte das Entfernen des Silika-Templats und verhinderte effektiv ein vorzeitiges Auseinanderfließen der porösen Strukturen bei der weiteren thermischen Behandlung des PSAN Kohlenstoffpräkursormaterials. Durch weitere thermische Behandlung bei bis zu 1500 °C konnten leitfähige, poröse Kohlenstoffmaterialien erhalten werden, welche z.B. als Elektrodenmaterial eingesetzt werden können. Ausgehend von der entwickelten Synthese und eingesetzten Strategie ist eine Steigerung des Anwendungspotentials vor allem durch eine Erhöhung der Porosität der Kohlenstoffmaterialien für weiterführende Arbeiten naheliegend.

Im letzten Teil der Arbeit konnte erfolgreich eine Synthese zur Herstellung einer porösen Siliziumcarbid (SiC) Keramik ausgehend von Kern-Schale-Partikeln entwickelt werden. Dazu wurde eine zweistufige Strategie entwickelt, bei der monodisperse Kernpartikel aus P(MMA-co-ALMA) und einer Funktionalisierungsschicht aus einem ATRP (*atom transfer radical polymerization*) Inimer in der Emulsionspolymerisation synthetisiert und mit einer Schale eines präkeramischen Polycarbosilans (SMP-10) durch eine oberflächeninitiierte ATRP funktionalisiert werden konnten. Diese Verknüpfung aus zwei unterschiedlichen Synthesemethoden ist essentiell für die erfolgreiche Synthese der Kern-Schale-Partikel und bildet damit eine der Haupterrungenschaften dieser Arbeit. Die hergestellten präkeramischen Kern-Schale-Partikel wurden anschließend über das Verfahren der Schmelze-Scher-Organisation in einen kolloidal kristallinen Film überführt. Eine weitere thermische Behandlung führte zum Abbau des kolloidal kristallinen Templats aus P(MMA-co-ALMA) und dem Erhalt einer porösen Keramik. Die Porengröße der erhaltenen Keramik konnte in Abhängigkeit der Partikelgröße, die während der Synthese eingestellt wurde, variiert werden

und zeigt damit den großen Vorteil dieser Partikel-basierten Strategie. Die hier eingesetzten Polycarbosilane als SiC-Präkursor sind dabei nur ein mögliches Beispiel für keramische Materialien. Weiterhin bietet sich die Möglichkeit einer Ausweitung dieser Thematik auf Polysilazane als Präkursor für Siliziumcarbonitrid (SiCN) Keramiken an.

Zusammenfassend zeigt sich die große Variabilität und die breite Anwendungsmöglichkeit der in dieser Arbeit entwickelten Strategie, bei der ausgehend von maßgeschneiderten Kern-Schale-Partikeln und einer Verarbeitung mittels der Schmelze-Scher-Organisation kolloidal kristalline Filme hergestellt werden können, die als Templat zur Herstellung poröser Architekturen dienen. Die in ihrer Zusammensetzung völlig unterschiedlichen Materialien zeigen durch diese übergeordnete Gesamtstrategie einen systematischen Zusammenhang.

Die entwickelten Methoden ermöglichen damit einen Zugang zu porösen Architekturen, welche wiederum ein breites Anwendungspotential z.B. in der optischen Sensorik, in Batteriematerialien oder als Trägermaterial für Katalysatoren bieten.

6. Literaturverzeichnis

- [1] M.-H. Sun, S.-Z. Huang, L.-H. Chen, Y. Li, X.-Y. Yang, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3479-3563.
- [2] D. D. Ganji, S. H. H. Kachapi, in *Application of Nonlinear Systems in Nanomechanics and Nanofluids* (Eds.: D. D. Ganji, S. H. H. Kachapi), William Andrew Publishing, Oxford, **2015**, pp. 271-316.
- [3] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813.
- [4] K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 57, **1985**, p. 603.
- [5] B. Zdravkov, J. Čermák, M. Šefara, J. Janků, *Open Chemistry*, Vol. 5, **2007**, p. 385.
- [6] F. Schüth, W. Schmidt, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 629-638.
- [7] F. Tang, L. Li, D. Chen, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 1504-1534.
- [8] S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Science* **1999**, *283*, 963-965.
- [9] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 1771-1789.
- [10] J. Goscianska, M. Marciniak, R. Pietrzak, *Chemical Engineering Journal* **2014**, *247*, 258-264.
- [11] M. Chee Kimling, N. Scales, T. L. Hanley, R. A. Caruso, *Environmental Science & Technology* **2012**, *46*, 7913-7920.
- [12] D. P. Serrano, G. Calleja, J. A. Botas, F. J. Gutierrez, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 7010-7018.
- [13] K. Cabrera, *Journal of Separation Science* **2004**, *27*, 843-852.
- [14] R. A. Potyrailo, V. M. Mirsky, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 770-813.
- [15] N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, *108*, 2-14.
- [16] Z. Liu, T. Fan, D. Zhang, X. Gong, J. Xu, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, *136*, 499-509.
- [17] W. Zhu, S. Tao, C.-a. Tao, W. Li, C. Lin, M. Li, Y. Wen, G. Li, *Langmuir* **2011**, *27*, 8451-8457.
- [18] V. Guarino, F. Causa, P. Taddei, M. di Foggia, G. Ciapetti, D. Martini, C. Fagnano, N. Baldini, L. Ambrosio, *Biomaterials* **2008**, *29*, 3662-3670.
- [19] M. Xu, D. Feng, R. Dai, H. Wu, D. Zhao, G. Zheng, *Nanoscale* **2011**, *3*, 3329-3333.
- [20] J. Shi, C. Yang, S. Zhang, X. Wang, Z. Jiang, W. Zhang, X. Song, Q. Ai, C. Tian, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 9991-9997.
- [21] J. B. Jones, J. V. Sanders, E. R. Segnit, *Nature* **1964**, *204*, 990.
- [22] J. V. Sanders, *Nature* **1964**, *204*, 1151.
- [23] P. Pieranski, *Contemporary Physics* **1983**, *24*, 25-73.
- [24] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic crystals: molding the flow of light*, Princeton university press, **2011**.
- [25] E. Yablonovitch, *Physical Review Letters* **1987**, *58*, 2059-2062.
- [26] S. John, *Physical Review Letters* **1987**, *58*, 2486-2489.
- [27] P. Russell, *Science* **2003**, *299*, 358-362.
- [28] A. J. Nozik, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2002**, *14*, 115-120.
- [29] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, V. Bulović, *Nature Photonics* **2012**, *7*, 13.
- [30] L. L. Hench, J. K. West, *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 33-72.
- [31] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62-69.
- [32] V. M. Masalov, N. S. Sukhinina, E. A. Kudrenko, G. A. Emelchenko, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 275718.
- [33] C. Graf, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2002**, *18*, 524-534.
- [34] C. Barbé, J. Bartlett, L. Kong, K. Finnie, H. Q. Lin, M. Larkin, S. Calleja, A. Bush, G. Calleja, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1959-1966.
- [35] A. Burns, H. Ow, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1028-1042.

- [36] S. H. Joo, J. Y. Park, C.-K. Tsung, Y. Yamada, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nature Materials* **2008**, *8*, 126.
- [37] A. Kuijk, A. van Blaaderen, A. Imhof, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2346-2349.
- [38] A. Sayari, B.-H. Han, Y. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14348-14349.
- [39] E. A. Barringer, H. K. Bowen, *Journal of the American Ceramic Society* **1982**, *65*, C-199-C-201.
- [40] E. A. Barringer, H. K. Bowen, *Langmuir* **1985**, *1*, 414-420.
- [41] C.-C. Wang, J. Y. Ying, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 3113-3120.
- [42] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society* **1951**, *11*, 55-75.
- [43] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 293-346.
- [44] S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209-217.
- [45] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 1222-1244.
- [46] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2064-2110.
- [47] T. Sugimoto, E. Matijević, *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, *74*, 227-243.
- [48] A. P. Philipse, A. Vrij, *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, *128*, 121-136.
- [49] A. van Blaaderen, A. Vrij, *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *156*, 1-18.
- [50] R. Arshady, *Colloid and Polymer Science* **1992**, *270*, 717-732.
- [51] M. Antonietti, K. Tauer, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 207-219.
- [52] E. Vivaldo-Lima, P. E. Wood, A. E. Hamielec, A. Penlidis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 939-965.
- [53] K. E. J. Barrett, *British Polymer Journal* **1973**, *5*, 259-271.
- [54] A. J. Paine, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3109-3117.
- [55] M. Okubo, K. Ikegami, Y. Yamamoto, *Colloid and Polymer Science* **1989**, *267*, 193-200.
- [56] J. Ugelstad, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1973**, *11*, 503-513.
- [57] K. Landfester, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 4488-4507.
- [58] J. M. Asua, *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 1283-1346.
- [59] D. Crespy, K. Landfester, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6882-6887.
- [60] S. Cauvin, F. Ganachaud, M. Moreau, P. Hémerly, *Chemical Communications* **2005**, 2713-2715.
- [61] D. Quémener, V. Héroguez, Y. Gnanou, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7977-7982.
- [62] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 2520-2524.
- [63] M. Barrère, K. Landfester, *Polymer* **2003**, *44*, 2833-2841.
- [64] W. D. Harkins, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 1428-1444.
- [65] W. D. Harkins, *Journal of Polymer Science* **1950**, *5*, 217-251.
- [66] W. V. Smith, R. H. Ewart, *The Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 592-599.
- [67] R. M. Fitch, C.-h. Tsai, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1970**, *8*, 703-710.
- [68] C. S. Chern, *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 443-486.
- [69] I. Cho, K.-W. Lee, *Journal of Applied Polymer Science* **1985**, *30*, 1903-1926.
- [70] M. Nomura, H. Tobita, K. Suzuki, in *Polymer Particles* (Ed.: M. Okubo), Springer, Berlin, Heidelberg, **2005**, pp. 1-128.
- [71] C. J. Ferguson, G. T. Russell, R. G. Gilbert, *Polymer* **2002**, *43*, 6371-6382.
- [72] Y. Duda, F. Vázquez, *Langmuir* **2005**, *21*, 1096-1102.
- [73] A. Kotera, K. Furusawa, Y. Takeda, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **1970**, *239*, 677-681.

-
- [74] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill, *British Polymer Journal* **1973**, *5*, 347-362.
- [75] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 550-575.
- [76] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418-2421.
- [77] J. D. Halley, D. A. Winkler, *Complexity* **2008**, *14*, 10-17.
- [78] N. Vogel, M. Retsch, C.-A. Fustin, A. del Campo, U. Jonas, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 6265-6311.
- [79] O. D. Velev, A. M. Lenhoff, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2000**, *5*, 56-63.
- [80] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 2132-2140.
- [81] S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15589-15598.
- [82] S. Takeda, P. Wiltzius, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5643-5645.
- [83] P. Jiang, M. J. McFarland, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 13778-13786.
- [84] B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K. H. Sandhage, J. Aizenberg, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**, *107*, 10354-10359.
- [85] A. Stein, F. Li, N. R. Denny, *Chemistry of Materials* **2007**, *20*, 649-666.
- [86] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538-540.
- [87] T. Ruhl, G. P. Hellmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3502-3505.
- [88] T. Ruhl, P. Spahn, G. P. Hellmann, *Polymer* **2003**, *44*, 7625-7634.
- [89] C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 10623-10632.
- [90] C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2014**, *35*, 1852-1860.
- [91] M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39*, 1700648.
- [92] C. E. Finlayson, P. Spahn, D. R. E. Snoswell, G. Yates, A. Kontogeorgos, A. I. Haines, G. P. Hellmann, J. J. Baumberg, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1540-1544.
- [93] Q. Zhao, C. E. Finlayson, D. R. E. Snoswell, A. Haines, C. Schäfer, P. Spahn, G. P. Hellmann, A. V. Petukhov, L. Herrmann, P. Burdet, P. A. Midgley, S. Butler, M. Mackley, Q. Guo, J. J. Baumberg, *Nature Communications* **2016**, *7*, 11661.
- [94] B. Viel, T. Ruhl, G. P. Hellmann, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 5673-5679.
- [95] C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. t. P. Hellmann, M. Rehahn, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2309-2318.
- [96] C. G. Schäfer, Dissertation, Technische Universität (Darmstadt), **2016**.
- [97] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 2583-2590.
- [98] D. Scheid, D. Stock, T. Winter, T. Gutmann, C. Dietz, M. Gallei, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 2187-2196.
- [99] Y. J. Lee, P. V. Braun, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 563-566.
- [100] Y. Piao, A. Burns, J. Kim, U. Wiesner, T. Hyeon, *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 3745-3758.
- [101] D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 961-965.
- [102] A. Esmanski, G. A. Ozin, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1999-2010.
- [103] C. G. Schäfer, T. Winter, S. Heidt, C. Dietz, T. Ding, J. J. Baumberg, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2204-2214.
- [104] T. Winter, X. Su, T. A. Hatton, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39*, 1800428.
- [105] N. D. Petkovich, A. Stein, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3721-3739.

- [106] J. Hurst Sarah, K. Payne Emma, L. Qin, A. Mirkin Chad, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2672-2692.
- [107] Y. Wan, D. Zhao, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2821-2860.
- [108] M. S. Silverstein, *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*, 199-234.
- [109] M. S. Silverstein, *Polymer* **2014**, *55*, 304-320.
- [110] I. Pulko, J. Wall, P. Krajnc, N. R. Cameron, *Chemistry a European Journal* **2010**, *16*, 2350-2354.
- [111] G. Akay, M. A. Birch, M. A. Bokhari, *Biomaterials* **2004**, *25*, 3991-4000.
- [112] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 677-681.
- [113] M. Kruk, B. Dufour, E. B. Celer, T. Kowalewski, M. Jaroniec, K. Matyjaszewski, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 9216-9225.
- [114] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* **1997**, *389*, 948.
- [115] M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner, H.-P. Hentze, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 154-159.
- [116] P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 11630-11637.
- [117] A. Stein, R. C. Schroden, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2001**, *5*, 553-564.
- [118] O. D. Velev, E. W. Kaler, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 531-534.
- [119] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2073-2094.
- [120] S. Sircar, T. C. Golden, M. B. Rao, *Carbon* **1996**, *34*, 1-12.
- [121] E. Antolini, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *88*, 1-24.
- [122] Y. Xu, Y. Zhu, Y. Liu, C. Wang, *Advanced Energy Materials* **2012**, *3*, 128-133.
- [123] A. Ahmadpour, D. D. Do, *Carbon* **1996**, *34*, 471-479.
- [124] Z. Hu, M. P. Srinivasan, Y. Ni, *Advanced Materials* **1999**, *12*, 62-65.
- [125] J. H. Knox, B. Kaur, G. R. Millward, *Journal of Chromatography A* **1986**, *352*, 3-25.
- [126] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 609-615.
- [127] C.-G. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, *266*, 1013.
- [128] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 7743-7746.
- [129] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 10712-10713.
- [130] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, *412*, 169.
- [131] J. Ozaki, N. Endo, W. Ohizumi, K. Igarashi, M. Nakahara, A. Oya, S. Yoshida, T. Iizuka, *Carbon* **1997**, *35*, 1031-1033.
- [132] T. Kowalewski, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 10632-10633.
- [133] J. P. McGann, M. Zhong, E. K. Kim, S. Natesakhawat, M. Jaroniec, J. F. Whitacre, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, *213*, 1078-1090.
- [134] M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, A. Mustafa, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 1421-1432.
- [135] P. Bajaj, A. K. Roopanwal, *Journal of Macromolecular Science, Part C* **1997**, *37*, 97-147.
- [136] S. Dalton, F. Heatley, P. M. Budd, *Polymer* **1999**, *40*, 5531-5543.
- [137] Z. Wangxi, L. Jie, W. Gang, *Carbon* **2003**, *41*, 2805-2812.
- [138] O. P. Bahl, L. M. Manocha, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1975**, *48*, 145-159.
- [139] H. Elias, *Makromoleküle: Band 4: Anwendungen von Polymeren*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [140] G. Tillet, B. Boutevin, B. Ameduri, *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 191-217.
- [141] G. Oster, G. K. Oster, H. Moroson, *Journal of Polymer Science* **1959**, *34*, 671-684.
- [142] A. Charlesby, *Nature* **1954**, *173*, 679.

- [143] M. Suzuki, K. Hanabusa, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 455-463.
- [144] J. Maitra, V. K. Shukla, *American Journal of Polymer Science* **2014**, *4*, 25-31.
- [145] H. H. Winter, F. Chambon, *Journal of Rheology* **1986**, *30*, 367-382.
- [146] M. Raue, M. Wambach, S. Glöggler, D. Grefen, R. Kaufmann, C. Abetz, P. Georgopoulos, U. A. Handge, T. Mang, B. Blümich, V. Abetz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2014**, *215*, 245-254.
- [147] C. Goodyear, *US Patent Office* **1844**, 3633.
- [148] M. Akiba, A. S. Hashim, *Progress in Polymer Science* **1997**, *22*, 475-521.
- [149] A. Y. Coran, *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *87*, 24-30.
- [150] L. D. Loan, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 30, **1972**, p. 173.
- [151] E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 80-118.
- [152] R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, *Chemical Reviews* **1957**, *57*, 47-76.
- [153] I. T. Smith, *Polymer* **1961**, *2*, 95-108.
- [154] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1970**, *8*, 1357-1372.
- [155] J. W. Taylor, D. R. Bassett, in *Technology for Waterborne Coatings*, Vol. 663, American Chemical Society, **1997**, pp. 137-163.
- [156] H. H. Pham, M. A. Winnik, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1425-1435.
- [157] A. Gandini, *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1-29.
- [158] L. M. Polgar, M. van Duin, A. A. Broekhuis, F. Picchioni, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7096-7105.
- [159] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [160] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [161] A. B. Lowe, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 17-36.
- [162] T. Posner, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1905**, *38*, 646-657.
- [163] E. P. Plueddemann, in *Silane Coupling Agents*, Springer US, Boston, MA, **1991**, pp. 31-54.
- [164] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, *41*, 806-819.
- [165] L. Delattre, C. Dupuy, F. Babonneau, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1994**, *2*, 185-188.
- [166] J. D. Miller, K.-p. Hoh, H. Ishida, *Polymer Composites* **1984**, *5*, 18-28.
- [167] K. Piana, U. Schubert, *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 1504-1508.
- [168] T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, *Applied Surface Science* **2001**, *172*, 18-32.
- [169] G. Mera, E. Ionescu, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **2013**.
- [170] E. Bernardo, L. Fiocco, G. Parcianello, E. Storti, P. Colombo, *Materials* **2014**, *7*.
- [171] R. M. Laine, F. Babonneau, *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 260-279.
- [172] G. Mera, M. Gallei, S. Bernard, E. Ionescu, *Nanomaterials* **2015**, *5*, 468.
- [173] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Sorarù, *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1805-1837.
- [174] G. Barroso, Q. Li, R. K. Bordia, G. Motz, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**.
- [175] M. Graczyk-Zajac, G. Mera, J. Kaspar, R. Riedel, *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 3235-3243.
- [176] J. Kaspar, G. Mera, A. P. Nowak, M. Graczyk-Zajac, R. Riedel, *Electrochimica Acta* **2010**, *56*, 174-182.
- [177] K. Shiina, M. Kumada, *The Journal of Organic Chemistry* **1958**, *23*, 139-139.
- [178] C. K. Whitmarsh, L. V. Interrante, *Organometallics* **1991**, *10*, 1336-1344.
- [179] H. J. Wu, L. V. Interrante, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1840-1841.

-
-
- [180] T. Taki, S. Maeda, K. Okamura, M. Sato, T. Matsuzawa, *Journal of materials science letters* **1987**, *6*, 826-828.
- [181] Z. Yu, L. Yang, H. Min, P. Zhang, C. Zhou, R. Riedel, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 1057-1067.
- [182] S. Kaur, R. Riedel, E. Ionescu, *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, *34*, 3571-3578.
- [183] S. Vowinkel, Master-Thesis, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2014**.

Steffen Vowinkel

Darmstadt, 01.03.2019

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Steffen Vowinkel

Steffen Vowinkel

Darmstadt, 01.03.2019

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Steffen Vowinkel

Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

Im Folgenden ist aufgelistet, mit welchem Anteil ich an den Veröffentlichungen beteiligt war.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 70 % (Konzeptionierung, Synthesen, Verarbeitung, Charakterisierung mittels DLS, TEM, REM und TGA Messungen).

S. Vowinkel, C. Schäfer, G. Cherkashinin, C. Fasel, F. Roth, N. Liu, C. Dietz, E. Ionescu, M. Gallei „3D-Ordered Carbon Materials by Melt-Shear Organization for Tailor-Made Hybrid Core-Shell Polymer Particle Architectures” *Journal of Materials Chemistry C*, **2016**, 4, 3976 – 3986.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 80 % (Konzeptionierung, Synthesen, Verarbeitung, Charakterisierung mittels DLS, TEM, REM und TGA Messungen).

S. Vowinkel, F. Malz, K. Rode, M. Gallei „Single-Source Macroporous Hybrid Materials by Melt-Shear Organization of Core Shell Particles” *Journal of Material Science*, **2017**, 52, 11179.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 70 % (Konzeptionierung, Synthesen, Verarbeitung, Charakterisierung mittels DLS, TEM, REM, TGA und DSC Messungen).

S. Vowinkel, S. Paul, T. Gutmann, M. Gallei „Free-Standing and Self-Crosslinkable Hybrid Films by Core-Shell Particle Design and Processing” *Nanomaterials*, **2017**, 7, 390.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 65 % (Konzeptionierung, Synthesen, Verarbeitung, Charakterisierung mittels DLS, TEM, REM, TGA, IR und GPC Messungen).

S. Vowinkel, A. Boehm, T. Schäfer, T. Gutmann, E. Ionescu, M. Gallei „Pre-ceramic Core-Shell Particles for the Preparation of Hybrid Colloidal Crystal Films by Melt-Shear Organization and Conversion into Porous Ceramics” *Materials and Design* **2018**, 160, 926-935.

Steffen Vowinkel

Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

Referent: Dr.-Ing. Markus Gallei
Korreferent: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Darmstadt, 01.03.2019

Weder Referent (Dr.-Ing. Markus Gallei) noch Korreferent (Prof. Dr. Matthias Rehahn) der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit waren an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichungen beteiligt:

1. S. Vowinkel, C. Schäfer, G. Cherkashinin, C. Fasel, F. Roth, N. Liu, C. Dietz, E. Ionescu, M. Gallei
„3D-Ordered Carbon Materials by Melt-Shear Organization for Tailor-Made Hybrid Core-Shell Polymer Particle Architectures”
Journal of Materials Chemistry C, **2016**, 4, 3976 – 3986.
2. S. Vowinkel, F. Malz, K. Rode, M. Gallei
„Single-Source Macroporous Hybrid Materials by Melt-Shear Organization of Core Shell Particles”
Journal of Material Science, **2017**, 52, 11179.
3. S. Vowinkel, S. Paul, T. Gutmann, M. Gallei
„Free-Standing and Self-Crosslinkable Hybrid Films by Core-Shell Particle Design and Processing”
Nanomaterials, **2017**, 7, 390.
4. S. Vowinkel, A. Boehm, T. Schäfer, T. Gutmann, E. Ionescu, M. Gallei
„Pre-ceramic Core-Shell Particles for the Preparation of Hybrid Colloidal Crystal Films by Melt-Shear Organization and Conversion into Porous Ceramics”
Materials and Design **2018**, 160, 926-935.

Referent

Dr.-Ing. Markus Gallei

Korreferent

Prof Dr. Matthias Rehahn