

Verhalten funktionalisierter Nanopartikel an Grenzschichten mit Polymerbürsten

DISSERTATION

zur Erlangung des Akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der
Technischen Universität Dresden**

VON

Dipl.-Ing. (FH) Juliane K. G. Bunk

geboren am 11.04.1983 in Bautzen

Eingereicht am 18.07.2012

Die Dissertation wurde in der Zeit von September 2008 bis Juli 2012 in der Professur für Physikalische Chemie polymerer Materialien am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt.

Gutachter:

Prof. Dr. Manfred Stamm
Prof. Dr. Reinhold Rennekamp

Tag der Verteidigung:

16.10.2012

In Erinnerung an meine Oma



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielstellung	1
2. Nanokomposite – Stand der Wissenschaft	4
3. Theoretische Grundlagen	11
3.1. Löslichkeit von Polymeren	11
3.2. Benetzbarkeit von Polymeroberflächen	19
3.3. Polymerbürsten	23
3.4. Wechselwirkungen	26
3.4.1. Kräfte während des Rotationsbeschichtens	26
3.4.2. VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen	31
3.4.3. Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen	36
3.4.4. Sterische Wechselwirkungen	37
4. Experimentelle Techniken und Methoden	39
4.1. Materialien	39
4.2. Schichtpräparation	41
4.3. Charakterisierung der Schichtdicke	43
4.3.1. Ellipsometrie	44
4.3.2. Scratch-Test mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM)	47
4.4. Charakterisierung der Oberflächentopographie und –morphologie	47
4.4.1. Rasterkraftmikroskopie	47
4.4.2. Rasterelektronenmikroskopie	48
4.5. Charakterisierung der Oberflächenspannung von Polymeroberflächen und Polymerlösungen	51
4.6. Präparation der Probenquerschnitte	53
4.6.1. Ultramikrotomie	53
4.6.2. Focused Ion Beam	54
4.7. Charakterisierung der Querschnitte mittels Transmissionselektronen- mikroskopie (TEM)	56
4.8. Charakterisierung der Nanopartikelverteilung mit GISAXS	58
4.9. Berechnung der Löslichkeitsparameter nach FEDORS	60
4.10. Berechnung der Phasendiagramme	60

5. Ergebnisse zum Verhalten funktionalisierter Nanopartikel an Grenzschichten mit Polymerbürsten	61
5.1. Ableitung eines Modellsystems zur Charakterisierung der Nanopartikelverteilung	61
5.1.1. Zweikomponentensysteme	62
5.1.2. Dreischichtsystem	70
5.2. Charakterisierung des Dreischichtsystems	77
5.2.1. Einfluss des verwendeten Polymers	82
5.2.2. Einfluss der Temperatur	85
5.2.3. Einfluss des verwendeten Lösungsmittels	88
5.2.4. Ergebnisse der GISAXS-Untersuchungen	94
5.2.5. Zusammenhänge der einzelnen Ergebnisse für die Dreischichtsysteme	98
5.3. Aussagen zur Oberflächenspannung	100
5.4. Aussagen der Phasendiagramme	101
5.4.1. Grundlegende Parameter	101
5.4.2. Zweiphasendiagramme	102
5.4.3. Dreiphasendiagramme	108
5.5. Zusammenhang zwischen praktischen Ergebnissen und theoretischen Berechnungen	117
6. Zusammenfassung und Ausblick	121
Literaturverzeichnis	125
Anhang	135

1. Einleitung und Zielstellung

In der heutigen Zeit sind polymere Materialien mit besonderen bzw. maßgeschneiderten Eigenschaften nicht mehr aus dem alltäglichen Leben wegzudenken. Sie werden in der Textilindustrie zum Beispiel als wasser- und schmutzabweisende Beschichtung, in der Materialwissenschaft als Korrosionsschutz und in der Biomedizin als Verträglichkeitsvermittler zwischen künstlichen Gelenken und biologischem Gewebe eingesetzt.

Um die Eigenschaften von Polymeren noch zu verbessern bzw. zu erweitern, können Polymere mit Füllstoffen wie Nanopartikel, Glasfasern oder Kohlenstoffnanoröhren vermischt werden. Diese werden dadurch unter anderem elektrisch leitfähig oder mechanisch stabiler. Liegen die Dimensionen dieser Füllstoffe im Nanometerbereich (< 100 nm), spricht man von Nanokompositen. Die Besonderheit von Nanokompositen ist, dass oft schon wenige Masseprozent des Füllstoffs ausreichen, um beispielsweise ihre Zugfestigkeit und ihr thermisches Verhalten zu verändern. Die genauen Ursachen für diese Eigenschaftsänderungen sind bis dato noch nicht gänzlich geklärt – sie können struktureller, physikalischer, energetischer oder auch chemischer Natur sein. Meist handelt es sich dabei jedoch um ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Faktoren.

Eine mögliche Erklärung ist, dass die Eigenschaftsänderungen durch das hohe Oberflächen-Volumenverhältnis verursacht werden. Um die Nanopartikel bildet sich in dem Polymer ein Bereich mit veränderten Eigenschaften gegenüber dem Bulkpolymer aus, dieser wird als Grenzschicht bzw. Interphase bezeichnet. Die Dimension dieser Grenzschicht variiert je nach verwendetem Polymer und Nanopartikel. Die Charakterisierung dieser Grenzschicht erweist sich in Nanokompositen auf Grund der schlechten Abgrenzung zum Bulkmaterial als schwierig. Deshalb werden häufig dünne Polymerfilme auf Oberflächen zur Charakterisierung verwendet, da man davon ausgehen kann, dass sich an der Grenzfläche zwischen Substrat und Polymer ebenso eine Grenzschicht mit gleichen Eigenschaften ausbildet. Ihr Anteil, bezogen auf das gesamte Polymervolumen, ist aber deutlich höher als in Kompositen. Dieses planare System ist für viele Charakterisierungsmethoden, wie z.B. Rasterkraftmikroskopie (AFM), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Kalorimetrie und Ellipsometrie wesentlich besser zugänglich. Des Weiteren ist es möglich, mittels Ultramikrotomie bzw. fokussierten Ionenstrahls gezielt Querschnitte des relevanten Bereichs zu präparieren und diese mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zu analysieren. Limitierend ist dabei allerdings der Fakt, dass die direkte Untersuchung der Grenzschicht auf Grund ihrer geringen Ausdehnung und ihres häufig geringen Kontrasts zum Bulkpolymer schwierig ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher die Grenzschicht indirekt anhand der Wechselwirkungen zwischen Polymeren und funktionalisierten Nanopartikeln untersucht. Das Ziel dieser Untersuchungen war die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften von Nanopartikeln und Polymeren und der Nanopartikelverteilung im Polymer sowie an den Grenzflächen. Anhand dieser Ergebnisse sollten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gefunden werden und dadurch Rückschlüsse auf den Einfluss der Grenzschichten möglich sein.

Dazu wurde ein geeignetes Modellsystem entwickelt (Abbildung 1). Als organisches Substrat wurde COOH-terminiertes Poly-N-isopropylacrylamid (PNiPAAm) mit Hilfe einer Polyglycidylmethacrylat-Ankerschicht (PGMA) auf einen Siliziumwafer aufgefropft. Diese PNiPAAm-Bürstenschicht diente in dem System als hydrophile Grenzfläche. Auf dieser wurde eine Monolage von Magnetitnanopartikeln, welche mit Ölsäure und dem zugehörigen Amin hydrophob funktionalisiert sind, durch Aufschleudern aufgetragen.

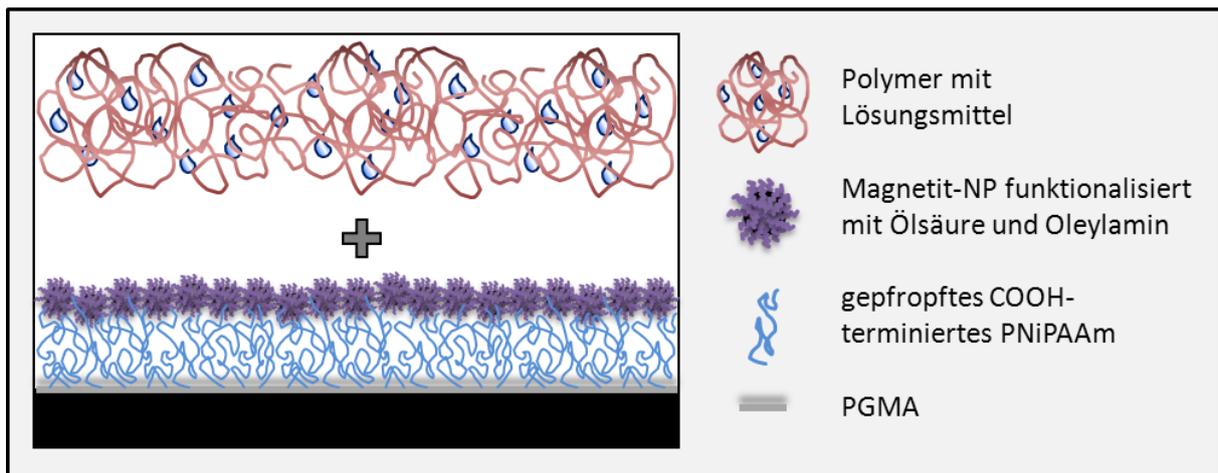


Abbildung 1: Aufbau des verwendeten Modellsystems

Daraufhin wurde ein weiteres Polymer aus der Lösung auf die Nanopartikelmonolage aufgebracht. Anschließend wurde die Verteilung der Nanopartikel zwischen der hydrophilen Grenzfläche (PNiPAAm-Bürste), Polymer und hydrophober Grenzfläche (Luft) nach Aushärten des Polymers im eingefrorenen Zustand untersucht. Zusätzlich wurden diese Ergebnisse mit denen nach der Gleichgewichtseinstellung durch Erhitzen oberhalb der Glasübergangstemperatur verglichen.

Zur Untersuchung der Nanopartikelverteilung wurden eine Reihe von komplementärer Methoden, welche verschiedene Eigenschaften charakterisieren, eingesetzt: Schichtdicke und Rauigkeit – AFM; Oberflächentopographie – AFM und REM; vertikale Nanopartikelverteilung – REM, TEM, Kleinwinkel-Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS); horizontale Partikelverteilung – AFM, REM, GISAXS. Die Gesamtheit der

Untersuchungen liefert ein vollständiges Bild der Nanopartikelverteilung, anhand dessen die Auswertung der verschiedenen Einflussfaktoren, wie Art des Lösungsmittels, Art des Polymers und thermische Behandlung, erfolgte.

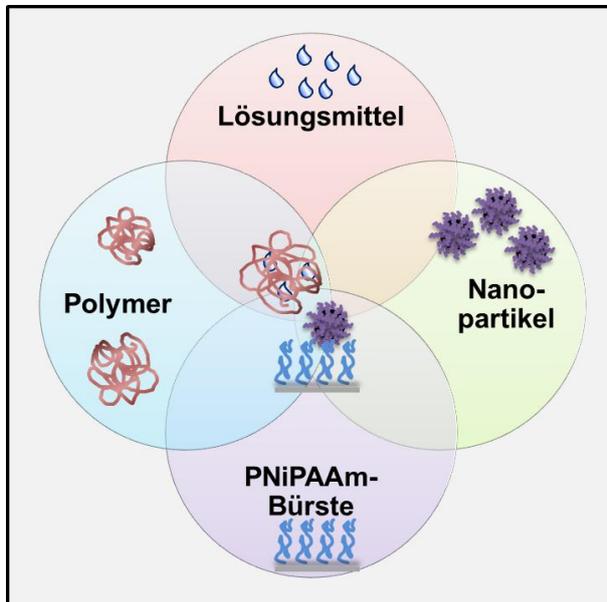


Abbildung 2: Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten untereinander

Die Diskussion der Ergebnisse beruht auf den verschiedenen Wechselwirkungen, die zwischen den einzelnen Komponenten auftreten (Abbildung 2). Zunächst erfolgt dies mit Hilfe der experimentell und theoretisch bestimmten Eigenschaften der Einzelkomponenten und der Mehrkomponentensysteme, wie Oberflächenenergie, Löslichkeitsparameter und Wechselwirkungsparameter. Zum besseren Verständnis erfolgten zusätzlich Berechnungen der Phasendiagramme von Mehrkomponentensystemen.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass viele Wechselwirkungen in einem scheinbar einfachen System das Verhalten der einzelnen Komponenten beeinflussen und es nicht immer einfach ist, die jeweiligen Prozesse dahinter zu erkennen und zu charakterisieren.

2. Nanokomposite – Stand der Wissenschaft

Der Umgang der Menschen mit Nanomaterialien ist kein Phänomen der Neuzeit, bereits unsere Vorfahren verwendeten kleinste, suspendierte Rußpartikel für ihre Höhlenmalereien [Ott05]. Im Mittelalter wurden für den Kirchenbau rubinrote Fenster durch die Verwendung von Goldnanopartikeln hergestellt. Während der Renaissance wurden Nanopartikel zur Produktion von Keramiken benutzt. Das Verständnis für die Ursachen und Zusammenhänge wurde erst in der heutigen Nanotechnologie aufgebaut. TANIGUCHI verwendete erstmals im Jahr 1974 den Begriff Nanotechnologie, um Herstellungsprozesse in der Halbleiterindustrie zu beschreiben, für die der Mikrometerbereich nicht mehr ausreichte [Tan74]. Die Verwendung von organischen oder anorganischen Füllstoffen in Polymeren eröffnet ein breites Anwendungsspektrum und eine Vielzahl von neuen und verbesserten Eigenschaften. So verändern sich nicht nur die mechanischen, sondern auch die elektrischen und optischen Eigenschaften der Materialien. Von Nanokompositen spricht man, wenn die Größe der Füllstoffe im Nanometerbereich liegt und diese räumlich voneinander getrennt sind [Aja03], [Hus06]. Das große Oberflächen-Volumenverhältnis führt dazu, dass bereits geringe Mengen Nanopartikel ausreichen, um die Gesamteigenschaften des Komposits wesentlich zu beeinflussen [Kic05]. Die Charakterisierung der Ursachen für dieses Phänomen wurde schon von vielen Arbeitsgruppen in Angriff genommen. Es wird davon ausgegangen, dass die Ausbildung von Grenzschichten (engl. Interphase) um die Nanopartikel für die Eigenschaftsänderung verantwortlich ist [Gre05]. Das heißt, ein dem Partikel naher Bereich des Polymers ändert durch den Einfluss des Partikelmaterials seine Eigenschaften und unterscheidet sich somit vom reinen Polymer. Der Einfluss der Grenzschicht wird erst dann entscheidend, wenn der Volumenanteil der Grenzschicht durch die Menge des Füllmaterials und vor allem der Größe der Füllstoffoberfläche ansteigt (Abbildung 3).

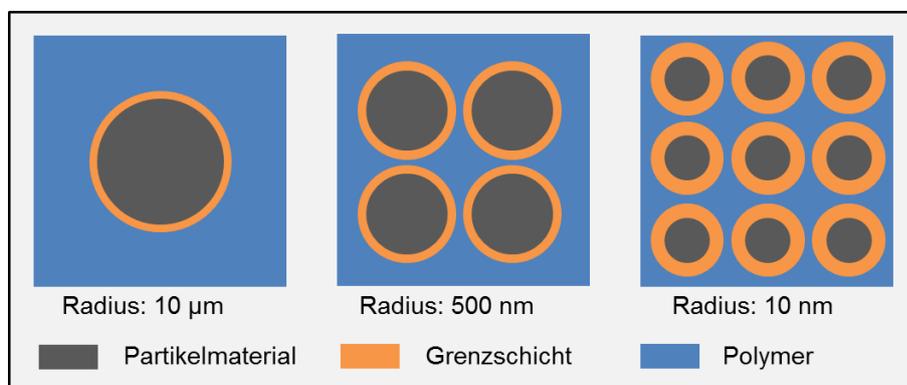


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Komposits mit Partikelradien: links: 10 µm, Mitte: 500 nm, rechts: 10 nm

In der Vergangenheit haben viele Gruppen die Existenz dieser Grenzschichten in dünnen Polymerfilmen auf metallischen Substraten wiederholt nachgewiesen. Besonders zu nennen sind dabei die Arbeiten von POSSART und Mitarbeitern, die Epoxid-Metall-Grenzschichten unter anderem mit Hilfe von μ ATR, DSC und Brillouin-Mikroskopie untersucht haben [San03], [Krü04], [Die04], [Mun05], [Mül05], [Joh08]. Ebenso sind die Arbeiten von ROCHE und Mitarbeitern erwähnenswert, welche sich auf die Charakterisierung von organischen Beschichtungen auf Metalloberflächen konzentrieren [Roc99], [Bou01], [Ben01], [Roc02], [Auf06], [Auf08]. Die Ergebnisse zeigen, dass Polymere an den Grenzflächen zu Metallen Abweichungen zeigen, die chemischer bzw. kalorimetrischer Natur sind. So weisen Grenzschichten mitunter eine andere Glasübergangstemperatur auf als das umgebende Polymer, wobei die Richtung der Abweichung von den verwendeten Materialien abhängig ist [Erb10], [Tre10].

Als Füllstoffe im Nanometerbereich können verschiedene Materialformen verwendet werden. Es kann sich dabei um molekulare Nanopartikel, kolloidale Nanoteilchen, Schichtsilikate, Nanoröhren und viele andere handeln. KIM untersuchte die Auswirkung der dimensional unterschiedlichen Formen der Füllstoffmaterialien und fand heraus, dass größtenteils keine verallgemeinernden Aussagen zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften getroffen werden können [Kig07]. Allerdings zeigte er, dass die Dimensionalität der Partikel eine große Rolle spielt und z.B. zur Steigerung der Festigkeit bzw. Steifigkeit 1- oder 2-dimensionale Partikel (Schichtsilikate) verwendet werden sollten, da diese ein erhöhtes Aspektverhältnis aufweisen.

Es ist nicht nur die Aufklärung des Ursprungs der neuen Eigenschaft interessant, sondern auch, wie die Verteilung der Nanopartikel im Polymer beeinflusst werden kann. Da die Untersuchung dieses Aspekts das Hauptanliegen der vorliegenden Arbeit ist, soll darauf nachfolgend näher eingegangen werden. Die Verteilung bzw. strukturierte Anordnung der Partikel in dünnen Polymerfilmen ist besonders für die elektrische und optische Industrie von großer Bedeutung. Einen breit gefächerten Überblick zu Nanokompositen, deren Wechselwirkungen und Eigenschaften liefern ROZENBERG und TENNE in ihrem Übersichtsartikel [Roz08].

GREEN und Mitarbeiter untersuchten den Einfluss der Nanopartikelverteilung auf die Eigenschaften des Kompositmaterials sowohl in dünnen Filmen als auch im Bulkmaterial [Arc08]. Eine heterogene Partikelverteilung ist hauptsächlich auf Partikelagglomeratbildung zurückzuführen, wodurch es schwierig wird, die Eigenschaften des Systems zu kontrollieren. Diese Eigenschaften, wie Glasübergangstemperatur, Dynamik und mechanische Eigenschaften, werden hauptsächlich durch strukturelle Heterogenitäten bestimmt. Aus diesem Grund haben GREEN et al. versucht, die Größe der Partikel und ihre Verteilung in dünnen Polymerfilmen zu kontrollieren.

Sie stellten fest, dass die Glasübergangstemperatur um 65 °C verschoben werden kann, indem die Partikelverteilung variiert wird. Außerdem zeigten sie, dass die Glasübergangstemperatur in dünnen Polymerfilmen erhöht wird, während sie im Nanokompositbulkmaterial erniedrigt wird. Sie fanden heraus, dass die Nanopartikelverteilung durch den Polymerisationsgrad der Polymerketten der Matrix, die Pfropfdichte auf dem Nanopartikel, den Polymerisationsgrad der gepfropften Kette und das Verhältnis der Kettenlänge des gepfropften Polymers zum Matrixpolymer beeinflusst wird. In weiteren Arbeiten stellten GREEN et al. fest, dass das Phasenverhalten von Polystyrol beschichteten Goldnanopartikeln in einer Polystyrolmatrix sich in drei Regime einteilen lässt [Kij10]. Diese können erreicht werden, indem der Polymerisationsgrad des Matrixpolymers und des gepfropften Polymers variiert wird. Regime I ist durch die Phasenseparation der Nanopartikel vom Polystyrol und eine strukturelle Instabilität des Films gekennzeichnet. Wird der Polymerisationsgrad des Matrixpolymers verändert und der des gepfropften Polymers konstant gehalten, wird das System komplett mischbar und man befindet sich in Regime III. Zwischen Regime I und III ist das System teilweise mischbar und GREEN et al. sprechen von einem Regime II. Das Erscheinungsbild von Regime I ist ähnlich dem von polymeren Mischungen in dünnen Filmen, während Regime II charakteristisch für das Phasenseparationsverhalten von harten Kugeln in einem Polymer ist. Die Morphologie der Nanokomposite wird dabei bei geringen Pfropfdichten durch die attraktiven enthalpischen Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln, welche durch die gepfropften Polymerketten und ihre entropischen Wechselwirkungen verringert werden, bestimmt [Gee11]. Diese Kräfte sind dafür verantwortlich, dass sich Agglomerate ausbilden. Bei hohen Pfropfdichten überwiegen die entropischen Kräfte und die Polymerketten können nicht in die gepfropfte Polymerschicht eindringen, wodurch es zur Mischbarkeit der Nanopartikel mit dem Matrixpolymer kommt.

HATTON et al. untersuchten die Ursachen für die Agglomeratbildung von funktionalisierten Fe_3O_4 -Nanopartikeln und fanden heraus, dass sich Agglomerate < 50 nm bildeten, wenn das zur Funktionalisierung verwendete Polymer eine zu hohe oder zu niedrige Molmasse aufwies oder zu wenig Polymer verwendet wurde [Dit05]. Die Verwendung von niedermolekularen Polymeren führte zu einer zu dünnen Polymerschicht, als dass die attraktiven VAN-DER-WAALS-Kräfte abgeschirmt werden konnten, während hochmolekulare Polymere Brücken zwischen den einzelnen Nanopartikeln ausbildeten. Verwendet man dagegen zu wenig Polymer, wird das Partikel nicht komplett funktionalisiert und die reine Metalloberfläche ist erkennbar.

SRIKANTH und Mitarbeiter untersuchten ebenfalls die Verteilung von funktionalisierten Nanopartikeln in einer Polymermatrix mit dem Ziel, eine homogene

Nanopartikelverteilung zu erreichen [Gas06]. Um eine gute Dispersion zu erreichen, war es notwendig, den Wettbewerb zwischen Polymer-Polymer- und Polymer-Nanopartikel-Wechselwirkungen auszubalancieren und damit eine Agglomeratbildung der Nanopartikel zu vermeiden. Sie erreichten dies, indem sie Poly(methyl methacrylat) (5 M%) in Chlorbenzen lösten, die mit Ölsäure funktionalisierten Nanopartikel hinzugaben und diese Suspension im Ultraschallbad durchmischten. Danach wurde die Suspension mit 4000 rpm auf ein Siliziumsubstrat aufgeschleudert, wodurch 2 µm dicke, homogen verteilte Nanokompositfilme erhalten wurden. Die genauen Ursachen für die homogene Verteilung sind den Autoren allerdings nicht bekannt. Sie gehen davon aus, dass die Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Polymer durch die Ölsäure verstärkt wurden, wobei sie die Art der Wechselwirkung, ob attraktiv oder repulsiv, nicht näher benennen können. Sie verweisen auf DESAI et al., die den Polymertransport in Nanokompositen mit Molecular Dynamics-Simulationen beschreiben [Des05]. Diese haben herausgefunden, dass das Kettendiffusionsvermögen verbessert wird, wenn die Polymer-Partikel-Interaktionen repulsiv sind und sich verschlechtert, wenn sie attraktiv sind.

Weitere Untersuchungen zu der Verteilung von magnetischen Nanopartikeln in PMMA und PS-b-PMMA Blockcopolymeren führten COMPOSTO et al. durch [Xu08]. Sie fanden heraus, dass Nanopartikel, welche mit langen PMMA-Ketten funktionalisiert waren, eine einheitliche Verteilung im Polymer zeigten, während wesentlich kürzere Ketten zur Agglomeration der Partikel führten. Dieses Verhalten der Agglomeratbildung kann mit der Dry-Brush-Theorie beschrieben werden. Die Benetzung einer Polymerbürste mit einem Homopolymer des gleichen Typs hängt von verschiedenen Parametern ab, z.B. von der Molmasse der Bürste, der Molmasse des Matrixpolymers und der Pfropfdichte. Im Dry-Brush-Regime ist die Molmasse des gepfropften Polymers niedriger als die des Matrixpolymers, weswegen es den Matrixpolymerketten unmöglich ist, in die Bürste einzudringen oder die Bürste zu benetzen. Als Folge davon können sich Partikel mit einer hohen Pfropfdichte in der Gegenwart eines gleichartigen Matrixpolymers anziehen. Dieses Verhalten wird im Dry-Brush-Regime auch verarmende Entmischung (depletion demixing) genannt. Diese Entmischung tritt ein, wenn die konformative Entropie des Matrixpolymers größer als der Entropieverlust der Nanopartikel ist, wenn diese Agglomerate ausbilden. Des Weiteren können VAN-DER-WAALS-Kräfte und magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in attraktiven Kräften resultieren, so dass die Nanopartikel agglomerieren. Ist allerdings die Molmasse des Matrixpolymers niedriger als die des gepfropften Polymers, können sich die Polymerketten gegenseitig durchdringen und die Nanopartikel werden sich einheitlich im Matrixpolymer verteilen. Dieses Verhalten wird Wet-Brush-Regime genannt. Zusätzlich zu den experimentellen

Untersuchungen berechneten COMPOSTO et al. anhand des FLORY-HUGGINS-Modells für das Dreikomponentensystem PS-b-PMMA – Fe₃O₄-NP-PMMA – Toluol die Nanopartikelkonzentration, bei der die Agglomeratbildung im Nanokomposit beginnt. Sie fanden eine gute Übereinstimmung der Werte.

Einen anderen Ansatz zur Charakterisierung des Verhaltens von Metallpartikeln im Kontakt mit Polymeren verfolgten FAUPEL et al. [Eri04]. Sie untersuchten die Kettenmobilität von Polystyrol-Ketten an der Grenzfläche zu Vakuum, indem sie Metallnanocluster auf der Oberfläche abschieden und das System danach erwärmten. Sie bestimmten die Temperatur, bei der der Einbettungsprozess begann. Es wurde herausgefunden, dass diese mit der Zunahme an Metallbedeckung ansteigt und die durchschnittliche Größe der Metallcluster ebenfalls wächst. FAUPEL et al. nahmen an, dass diese Temperatur eine obere Grenze für die Glasübergangstemperatur in oberflächennahen Probenregionen ist, da dort eine erhöhte Kettenmobilität notwendig ist, um die Metallcluster einzubetten. Die Triebkraft für das Einschließen der Nanocluster liegt darin, dass die freie Energie der Metallpartikel im Polymer geringer ist, als wenn diese sich an der Oberfläche befinden. Die Ursache liegt in der sehr hohen Kohäsionsenergie von Metallen im Gegensatz zu Polymeren. Die freie Energie der Nanopartikel kann verringert werden, wenn die Oberflächenenergie der Nanopartikel kleiner als die Summe der Grenzflächenenergie Polymer-Metall und der Oberflächenenergie des Polymers ist.

MACKAY et al. beschrieben in Nano Letters einen innovativen Weg zur Herstellung von Nanokompositen, die im Nanometerbereich eine Schichtstruktur aufweisen [Kri07]. Dies erreichten sie, indem sie dünne Nanokompositfilme auf ein Substrat aufschleuderten. Beim anschließenden Erwärmen diffundierten die Nanopartikel an die Grenzfläche zum Substrat oder an die Oberfläche des Polymerfilms. Die Autoren zeigten damit, dass sie die entropischen und enthalpischen Effekte, die zur Phasenseparation führen, kontrollieren können. Um dieses Ergebnis zu erreichen, verwendeten sie Polystyrol und Polystyrolnanopartikel bzw. anorganische Cadmiumselenidpartikel. Der limitierende Schritt ist die einheitliche Verteilung der Nanopartikel im Polymerfilm. Durch die Verwendung von vernetzten Polystyrolnanopartikeln oder, im Fall der anorganischen Partikel, mit Ölsäure funktionalisierte Nanopartikel konnte dies erreicht werden. Was ist aber die Ursache für die Phasenseparation während des Erwärmens? Es ist bereits bekannt, dass enthalpische Kräfte für das Verdrängen von Partikeln aus der Polymermatrix verantwortlich sind. Das heißt, die Substanz mit der niedrigeren Oberflächenenergie tendiert dazu, an die Oberfläche zu wandern und minimiert dadurch die Gesamtenergie des Kompositsystems. Dieser Effekt tritt z.B. bei fluorierten Seitenketten auf, die miteinander wechselwirken und sich an der Oberfläche anreichern

[Pos01]. STAMM et al. berichteten, dass es jedoch auch möglich ist, dass entropische Kräfte die enthalpischen Kräfte übersteigen und die andere Komponente an die Oberfläche diffundiert [Sta07]. Dieser Fall tritt auf, wenn die enthalpischen Kräfte nicht sehr stark sind. Und eben diesen Effekt nutzen MACKAY et al. in ihrer Arbeit mit den vernetzten Polystyrolnanopartikeln und dem Polystyrol aus. Im Fall der funktionalisierten Cadmiumselenidpartikel kontrollieren sie die enthalpischen Kräfte und erhalten dadurch wieder andere Strukturen. In weiteren Arbeiten untersuchten MACKAY et al. unter anderem die Verteilung von C₆₀-Nanopartikeln in Polystyrol und CdSe-Quantumdots in Polystyrol. In allen Arbeiten diffundierten die Nanopartikel oder Quantumdots während des Temperierens an die Polymeroberfläche oder Polymer-Substrat-Grenzfläche [Tse10], [Fri10], [Yak08], [Tut07]. Die Ursache dafür, dass die Partikel an die Grenzflächen diffundieren, liegt in der Maximierung der Gesamtentropie des Systems, wodurch die Partikel durch das Polymer an die Grenzflächen gedrückt werden. Ein Polymer verliert im Kontakt mit einem Substrat Freiheitsgrade, weswegen es bestrebt ist, die Nanopartikel zwischen sich und die Oberfläche zu bringen.

SOMMER et al. untersuchten unter anderem das Verhalten von Nanopartikeln in einer polymeren Lösung mit Hilfe von Molecular-Dynamics-Simulationen [Cao11]. Sie zeigten, dass die Kraft beim Kontakt zweier Nanopartikel eine Funktion des osmotischen Drucks der polymeren Lösung ist. Außerdem wird die attraktive Kraft, die durch Verarmung des Polymers zwischen den Nanopartikeln hervorgerufen wird, oberhalb der Überlappungsgrenze unabhängig von der Kettenlänge. Demzufolge kontrolliert das Verhältnis der Partikelgröße zur Korrelationslänge der polymeren Lösung die attraktive Anziehung durch Verarmung in der Polymer-Nanopartikel-Lösung.

SCHWEIZER et al. untersuchten mit Hilfe von PRISM-Simulationen (polymer reference interaction site model) das Phasenseparationsverhalten von Polymer-Nanokompositen [Hoo06]. Sie konnten zwei verschiedene Entmischungsphänomene, die durch ein Mischungsfenster getrennt werden, vorhersagen. Bei sehr geringer Monomer-Partikel-Anziehung kommt es zur Phasenseparation, die einem abrupten Übergang von einer durch entropische Verarmungsanziehung der Partikel induzierten Entmischung zu einer enthalpisch stabilen Mischung entspricht. Diese Mischung wird durch sterische Mechanismen stabilisiert und es kommt zur Ausbildung einer dünnen Polymerschicht um das Partikel. Der zweite Entmischungsprozess findet bei einer hohen Monomer-Partikel-Adsorption statt. Die Ursache dafür ist die Ausbildung eines Netzwerks, in dem die Nanopartikel durch die Polymerketten miteinander verbunden werden. Das ermittelte Mischungsfenster kann durch verschiedene Faktoren reduziert werden: Anstieg der Kettenlänge des Polymers, direkte attraktive VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und das Partikel-Monomer-Größenverhältnis. In früheren

Arbeiten untersuchten SCHWEIZER et al. ebenfalls mit PRISM, welchen Einfluss Größenasymmetrie, Lösungsmittelqualität und Polymer-Polymer-Wechselwirkungen höherer Ordnung auf das flüssig-flüssig-Phasenseparationsverhalten haben [Chn03].

Wie in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben, haben bereits viele Arbeitsgruppen versucht, die Nanopartikelverteilung in einem Nanokomposit sowohl experimentell als auch theoretisch zu beschreiben. Für verschiedene Systeme konnten bereits Voraussagen zur Beeinflussung der Verteilung getroffen werden [Akc09], [Gan10], [Chv11]. Bis dato sind allerdings keine für Nanokomposite allgemein gültigen Aussagen bekannt. Aus diesem Grund stellt sich diese Arbeit das Ziel, Zusammenhänge zwischen Polymer- und Nanopartikeleigenschaften, ihren Wechselwirkungen und der Nanopartikelverteilung in dünnen Nanokompositfilmen anhand geeigneter Modellsysteme aufzuklären. Es soll der Einfluss verschiedener Parameter wie Eigenschaften des Polymers und Lösungsmittels sowie der Temperatur auf die Nanopartikelverteilung mittels AFM, REM, TEM und GISAXS untersucht werden. Des Weiteren sollen die gefundenen Ergebnisse mit theoretischen Berechnungen zu Wechselwirkungsparametern, Phasenseparationsverhalten und Grenzflächenenergien verglichen werden.

3. Theoretische Grundlagen

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten System wurden verdünnte Polymerlösungen zur Schichtbildung durch Aufschleudern auf ein Substrat aufgebracht. Während des Schichtbildungsprozesses verdampft das Lösungsmittel und die Polymerlösung konzentriert sich zunehmend auf, bis nur noch Polymer-Substrat-Wechselwirkungen vorliegen. Aus diesem Grund sollen in diesem Kapitel die für das verwendete Modellsystem relevanten Theorien zur Löslichkeit von Polymeren, Benetzung von Oberflächen, sowie zu den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Systemkomponenten näher betrachtet und diskutiert werden.

3.1. Löslichkeit von Polymeren

Für die Erzeugung dünner Polymerfilme auf Substraten war es bei den in dieser Arbeit verwendeten Systemen notwendig, feste Polymere, die als amorphe Knäule im festen Zustand vorliegen, in eine verdünnte Lösung zu überführen. Dazu müssen die im polymeren Festkörper vorherrschenden Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Makromolekülen überwunden werden. Diese Interaktionen, insbesondere intra- und intermolekulare Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und VAN-DER-WAALS-Kräfte, können mitunter so stark sein, dass bestimmte Polymere nur schwer bzw. sogar unlöslich sind. Die Summe der Wechselwirkungen steigt außerdem mit Zunahme der Molmasse, Ausbildung kristalliner Bereiche, der Polarität, Anzahl von funktionellen Gruppen, Verzweigungen und Vernetzungen. Bringt man ein Polymer in Lösung, erfolgt das in zwei Phasen: die Quellung und das Lösen. Beim ersten Kontakt der Polymermoleküle mit den Lösungsmittelmolekülen wird das Polymerknäuel aufgeweitet und es entsteht ein polymeres Gel. Danach wird das amorphe Polymerknäuel vom Gelzustand in ein amorphes Knäuel im Lösungsmittel überführt.

Zur thermodynamischen Betrachtung der polymeren Lösung können die GIBBSsche Gleichung, der HILDEBRAND-Löslichkeitsparameter und der FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter herangezogen werden. Das Verhältnis der Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen (A) und den Polymermolekülen (B) miteinander zu den Wechselwirkungen der Lösungsmittelmoleküle (A-A) bzw. der Polymermoleküle (B-B) untereinander bestimmt, ob B in A löslich und wie gut die Löslichkeit im Allgemeinen ist. Das heißt, überwiegen die Interaktionen der Polymermoleküle mit den Lösungsmittelmolekülen, dann geht das Polymer in Lösung. Zur Beschreibung dieses Übergangs reicht die Betrachtung der Wechselwirkungsenergien

alleine nicht aus. Dafür wäre es notwendig, den Phasenübergang von der kinetischen Seite her zu betrachten, was aber nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. An dieser Stelle soll nur die thermodynamische Seite des Phasenübergangs von einem Gleichgewicht zum anderen diskutiert werden.

Bei Makromolekülen spielt besonders die Änderung der Konformation während des Lösens eine große Rolle. Die Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens idealer Lösungen erfolgt über die GIBBSsche Gleichung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur (Gleichung 1) [Arn96], [Cow76].

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M$$

Gleichung 1

ΔG_M – GIBBSsche freie Mischungsenthalpie, ΔH_M – Mischungsenthalpie, ΔS_M – Mischungsentropie, T – absolute Temperatur

Für die freie Mischungsenthalpie gilt $\Delta G_M = \Delta F_M + p\Delta V$, und für die Mischungsenthalpie gilt $\Delta H_M = \Delta E_M + p\Delta V$. Da es sich bei dem betrachteten Phasenübergang um ein inkompressibles System handelt, gibt es keine Volumenarbeit und $\Delta V = 0$. Das heißt, dass nur die Mischungsenergien betrachtet werden (Gleichung 2).

$$\Delta F_M = \Delta E_M - T\Delta S_M$$

Gleichung 2

ΔF_M – freie Mischungsenthalpie, ΔE_M – Mischungsenthalpie, ΔS_M – Mischungsentropie, T – absolute Temperatur

Wenn $\Delta F_M \leq 0$ ist, erhält man eine homogene Lösung, das heißt, die Freie Energie F_{AB} der Lösung ist kleiner als die der einzelnen Komponenten der Lösung. Für ideale Lösungen kommt es zu keiner Änderung der Mischungsenthalpie, das bedeutet $\Delta E_M = 0$. Da polymere Lösungen bereits bei sehr geringen Konzentrationen erhebliche Abweichungen von der idealen Lösung zeigen, führt dieser Ansatz nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Die Ursache für die Verhaltensunterschiede zwischen niedrig- und hochmolekularen Stoffen in Lösung ist in der enormen Größendifferenz der gelösten Moleküle zu finden und resultiert in einem Beitrag der Konformationsentropie zur Mischungsentropie. Wenn die einzelnen Komponenten der Lösung verschieden große Kohäsionsenergien besitzen, bedeutet dies, dass die Lösungsmittel-Lösungsmittelberührungen (A-A) und Polymer-Polymerberührungen (B-B) gegenüber den Lösungsmittel-Polymerberührungen (A-B) überwiegen und dass die Mischungsenthalpie positiv wird.

FLORY und HUGGINS erstellten unabhängig voneinander eine Theorie, um diese Abweichungen theoretisch zu betrachten. Sie entwickelten ein dreidimensionales Gittermodell zur Darstellung der polymeren Lösung und berechneten die Entropieänderung durch Abschätzen der möglichen Anordnungen der Lösungsmittel-

und Polymermoleküle in dem Gitter. Beide nahmen an, dass dabei die Größe eines Lösungsmittelmoleküls gleich der eines Polymermoleküls ist und dass auf alle Moleküle das gleiche Kraftfeld wirkt [Ged95]. Leider beschreibt dieses einfache Modell das Verhalten verdünnter Polymerlösungen aus folgenden Gründen nicht ausreichend: 1. Die Annahme, dass alle Gitterplätze einheitlich dicht besetzt sind, trifft nur auf konzentrierte Lösungen zu. 2. Es wurde angenommen, dass die paarweisen Wechselwirkungen gleich groß sind und sich die Flexibilität der Kette beim Lösen nicht ändert, wodurch sich die Berechnung der Mischungsentropie nur auf den kombinatorischen Beitrag beschränkt und der Beitrag durch die kontinuierliche Bewegung der Kette vernachlässigt wird. 3. Es wurde vorausgesetzt, dass die Segmentanordnung im Gitter rein statistisch erfolgt, was nur gültig ist, wenn die Bildungsenergie des A-B-Kontaktes gleich 0 ist [Str07].

Um eine reale Polymerlösung, bei der Wärmeeffekte während des Lösens auftreten, zu beschreiben, müssen die vorhandenen intermolekularen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Die weiterentwickelte FLORY-HUGGINS-Theorie wird dabei durch diese energetischen Effekte erweitert. Es kann für die Entstehung der Lösung folgende stöchiometrische Gleichung (Gleichung 3) aufgestellt werden.

$$\frac{1}{2} (A - A) + \frac{1}{2} (B - B) \rightleftharpoons (A - B)$$

Gleichung 3

Dabei ergibt sich für die Kontaktbildung eines Lösungsmittel-Polymer-Paares folgende Energiebilanz (Gleichung 4).

$$\Delta\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$$

Gleichung 4

$\Delta\varepsilon_{AB}$ – mit Kontaktbildung verbundene Energieänderung pro Lösungsmittelmolekül, ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{AB} – molekulare Energien der einzelnen Reaktionen

Die Einführung eines dimensionslosen FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameters χ_{AB} berücksichtigt dabei die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel, welche sich auf die thermische Energie $k_B T$ beziehen (Gleichung 5).

$$\chi_{AB} = \frac{\Delta\varepsilon_{AB}}{k_B N_A T} = \frac{\Delta\varepsilon_{AB}}{R T}$$

Gleichung 5

χ_{AB} – Wechselwirkungsparameter, $\Delta\varepsilon_{AB}$ – mit Kontaktbildung verbundene Energieänderung pro Lösungsmittelmolekül, k_B – BOLTZMANN-Konstante, N_A – AVOGADRO-Konstante, T – Temperatur, R – universelle Gaskonstante

Dieser Parameter ist ein Maß für die energetischen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel und wird umso größer, je mehr die chemischen Eigenschaften der Komponenten voneinander abweichen. Die Kenntnis bzw. Bestimmung des Parameters ist von hoher Bedeutung, wenn man polymere Lösungen beschreiben will. Auf Grund des hohen experimentellen Aufwands wurde er jedoch nur in wenigen Fällen direkt bestimmt [Utr89]. Es ist aber durchaus möglich, den Wechselwirkungsparameter aus experimentell besser zugänglichen Größen indirekt zu bestimmen oder abzuschätzen.

Eine Möglichkeit bieten Löslichkeitsparameter, welche auf Überlegungen von HILDEBRAND (1916) zur Mischbarkeit niedermolekularer Flüssigkeiten zurückgehen und die auf die polymere Lösung übertragen werden (Gleichung 6).

$$\chi_{AB} = \frac{V_A + V_B}{2} \cdot \frac{(\delta_A - \delta_B)^2}{RT}$$

Gleichung 6

χ_{AB} – Wechselwirkungsparameter, V_A bzw. V_B – hydrodynamisches Volumen des Lösungsmittels (A) bzw. der Monomereinheit des Polymers (B), δ_A bzw. δ_B – Löslichkeitsparameter des Lösungsmittels bzw. der Monomereinheit des Polymers, R – allgemeine Gaskonstante, T – Temperatur

Es handelt sich dabei nicht um eine exakte Gesetzmäßigkeit, sondern um eine hilfreiche Regel, die besagt: „Ähnliches mischt sich mit Ähnlichem“ [Hil50], [Arn96]. Da der Wechselwirkungsparameter temperaturabhängig ist, gibt es zwei unterschiedliche Arten von Mischungen, die endotherme Mischung mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur (UCST) und die exotherme Mischung mit der unteren kritischen Entmischungstemperatur (LCST).

Nach SCATCHARD, HILDEBRAND und SCOTT kann der Löslichkeitsparameter δ_i aus dem Quotienten der molaren Kohäsionsenergie E^{koh} und dem hydrodynamischen Volumen des Monomers V_i bestimmt werden (Gleichung 7).

$$\delta_i = \sqrt{\frac{E^{koh}}{V_i}} = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_i}}$$

Gleichung 7

δ_i – Löslichkeitsparameter, E^{koh} – molare Kohäsionsenergie, V_i – hydrodynamisches Volumen des Monomers, ΔH_v – Verdampfungsenthalpie, R – allgemeine Gaskonstante, T – Temperatur

Der Löslichkeitsparameter für eine verdampfbare Substanz wird aus der Verdampfungswärme berechnet (Gleichung 7). Für Polymere sind diese nur indirekt bestimmbar, da sie nicht verdampfen. Das heißt, ein Lösungsmittel, in dem das Polymer am besten löslich ist und die Grenzviskosität ihr Maximum aufweist (aufgeweitetes Knäuel), hat den gleichen Löslichkeitsparameter wie das Polymer $\delta_A = \delta_B$. Es ist meist nur

näherungsweise möglich, die Lage des Maximums zu bestimmen, weswegen für Polymere in der Regel auch nur ein Bereich für den Löslichkeitsparameter angegeben werden kann. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Löslichkeitsparameters eines Polymers ist die Inkrementmethode, bei der die chemische Struktur des Monomeren in einzelne Gruppen zerlegt, diesen jeweils ein Beitrag zur Kohäsionsenergie zugeordnet wird und diese summiert werden [Pos02]. In dieser Arbeit wurden die nach FEDORS tabellierten Beiträge zur Berechnung der Kohäsionsenergie und des hydrodynamischen Volumens des Monomers herangezogen [Fed74], [Kre09]. Die Zuverlässigkeit dieser Werte hängt von der Polarität der Polymere ab, für unpolare Polymere ist diese wesentlich größer als für polare. Dies ist auf die spezifischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partnern zurückzuführen. HANSEN hat dieses eindimensionale Modell von HILDEBRAND weiterentwickelt, indem er die Dispersionskräfte δ_{disp} , die möglichen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen δ_{dipol} und Wasserstoffbrückenbindungen $\delta_{H-Brücken}$ als additive Beiträge zum Löslichkeitsparameter berücksichtigt (Gleichung 8) [Han00].

$$\delta_i^2 = \delta_{disp}^2 + \delta_{dipol}^2 + \delta_{H-Brücken}^2$$

Gleichung 8

δ_i – Löslichkeitsparameter, δ_{disp} – Anteil der Dispersionskräfte am Löslichkeitsparameter, δ_{dipol} – Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen am Löslichkeitsparameter, $\delta_{H-Brücken}$ – Anteil der Wasserstoffbrückenbindungen am Löslichkeitsparameter

Da diese additiven Beiträge nicht für alle verwendeten Polymere in der Literatur gefunden werden konnten, wurden deren Löslichkeitsparameter über Gleichung 7 berechnet (Anhang A, Tabelle 7). Diese wurden außerdem zur Abschätzung des Wechselwirkungsparameters über Gleichung 6 herangezogen, wobei χ_{AB} bei guter Löslichkeit kleine Werte annimmt [Tap75].

Bei einem binären System, bestehend aus monomerem Lösungsmittel und Polymer, weicht das tatsächliche χ_{AB} meist wesentlich stärker von den über Gleichung 6 berechneten Wechselwirkungsparametern ab. Dagegen ergeben sich bei einem binären System, welches aus zwei Polymeren besteht, gut übereinstimmende Beträge.

Die Löslichkeit eines Polymeren hängt unter anderem von der Molmasse und der Zusammensetzung des Systems ab. Zur Abschätzung der Entmischung ist ein Phasendiagramm sehr hilfreich. Dieses leitet sich aus der FLORY-HUGGINS-Gleichung für die freie Mischungsenergie ab (Gleichung 9) [Str07].

$$\frac{\Delta F_M}{(n_A + n_B) RT} = (\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B + \chi N \phi_A \phi_B)$$

Gleichung 9

ΔF_M – freie Mischungsenergie, R – allgemeine Gaskonstante, T – Temperatur, $n_{A/B}$ – Stoffmenge A und B, $\phi_{A/B}$ – Volumenanteile A und B, χ - Wechselwirkungsparameter, N – Monomeranzahl $N = N_A + N_B$

Bildet man von Gleichung 9 die erste Ableitung, erhält man die Binodale, die Trennlinie zwischen Einphasengebiet und metastabilen Phasengebiet (Abbildung 4), für alle Zusammensetzungen (Gleichung 10). Setzt man die erste Ableitung gleich 0, erhält man das Minimum der freien Energie.

$$\frac{1}{(n_A + n_B) RT} \cdot \frac{\partial \Delta F_M}{\partial \phi_A} = \ln \phi_A + 1 - \ln(1 - \phi_A) - 1 + \chi N (1 - 2\phi_A)$$

Gleichung 10

Die zweite Ableitung liefert dann die Spinodale, die Trennlinie zwischen metastabil entmischtem und stabil entmischtem Bereich, über die Zusammensetzung (Gleichung 11).

$$\frac{1}{(n_A + n_B) RT} \cdot \frac{\partial^2 \Delta F_M}{\partial \phi_A^2} = \frac{1}{\phi_A} + \frac{1}{1 - \phi_A} - 2\chi N$$

Gleichung 11

Setzt man beide Seiten von Gleichung 11 gleich 0, erhält man die Spinodalkurve für verschiedene Zusammensetzungen ϕ_A .

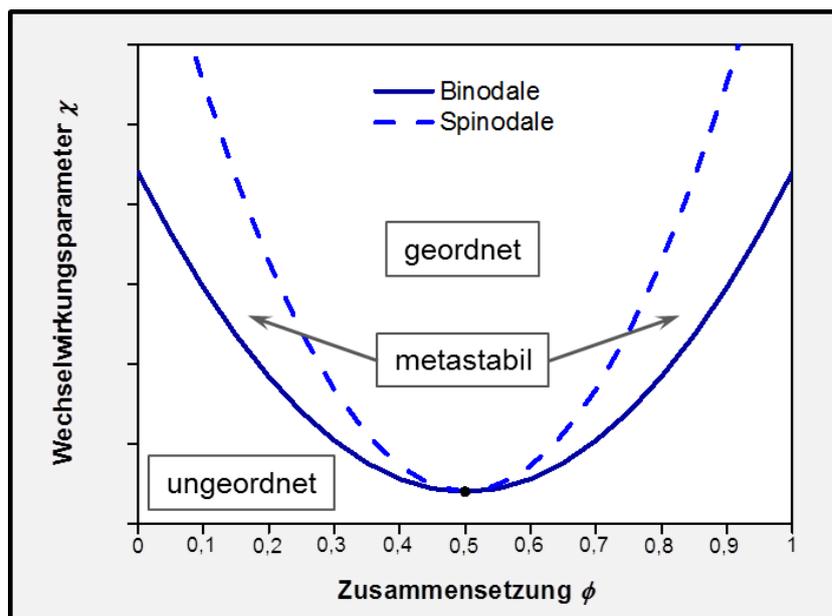


Abbildung 4: Phasendiagramm zweier Komponenten, durchgezogene Linie – Binodale, gestrichelte Linie - Spinodale

Stellt man Gleichung 11 um, wird deutlich, dass χN nur von der Zusammensetzung der Mischung abhängig ist (Gleichung 12).

$$\chi N = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\phi_A} + \frac{1}{1 - \phi_A} \right)$$

Gleichung 12

Der Punkt, an dem sich beide Kurven treffen, wird als kritischer Punkt bezeichnet. Innerhalb der Spinodalen tritt spontane Phasenseparation auf, während im kinetisch kontrollierten metastabilen Bereich Entmischung nur nach Keimbildung auftritt. Unterhalb der Binodalen ist die Mischung vollständig homogen.

In Abbildung 4 ist das Phasendiagramm zweier Komponenten, die zu gleichen Teilen bzw. gleichen Monomeranzahlen im Gemisch vorkommen, schematisch dargestellt. In dieser Arbeit wurden allerdings asymmetrische Mischungen untersucht. Das heißt, dass im Fall der Lösungsmittel $N = 1$, für die Polymere $N \sim 450$ und für die Nanopartikel $N = 28165$ beträgt. Die Gleichung 9 – Gleichung 12 werden deswegen um einen Asymmetriefaktor erweitert und sehen wie folgt aus. Gleichung 13 zeigt die asymmetrische Gleichung für die freie Mischungsenthalpie.

$$\frac{\Delta F_M}{(n_A + n_B) RT} = \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \right)$$

Gleichung 13

In Gleichung 14 ist die 1. Ableitung von Gleichung 13 dargestellt. Aus ihr ergibt sich die Binodale im asymmetrischen Phasendiagramm.

$$\frac{1}{(n_A + n_B) RT} \cdot \frac{\partial \Delta F_M}{\partial \phi_A} = \frac{1}{N_A} (\ln \phi_A + 1) - \frac{1}{N_B} (\ln(1 - \phi_A) + 1) + \chi(1 - 2\phi_A)$$

Gleichung 14

Die 2. Ableitung liefert die Spinodale für eine asymmetrische Mischung zweier Komponenten (Gleichung 15).

$$\frac{1}{(n_A + n_B) RT} \cdot \frac{\partial^2 \Delta F_M}{\partial \phi_A^2} = \frac{1}{N_A \phi_A} + \frac{1}{N_B (1 - \phi_A)} - 2\chi$$

Gleichung 15

Wird Gleichung 15 umgestellt, erhält man Gleichung 16, die zusätzlich zu Gleichung 12 um einen Asymmetriefaktor N_A/N_B erweitert wurde.

$$\chi N_A = \frac{1}{2 \phi_A} + \frac{N_A}{N_B} \cdot \frac{1}{2 (1 - \phi_A)}$$

Gleichung 16

Die Herleitung von Spinodale und Binodale im Zweikomponentensystem ist auch auf Mehrkomponentensysteme übertragbar [Iji88], [Löw90]. In dieser Arbeit wurden Dreikomponentensysteme näher betrachtet. Für die Entstehung eines Dreikomponentensystems können folgende stöchiometrische Gleichungen aufgestellt werden (Gleichung 17).

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (A - A) + \frac{1}{2} (B - B) &\rightleftharpoons (A - B) \\ \frac{1}{2} (A - A) + \frac{1}{2} (C - C) &\rightleftharpoons (A - C) \\ \frac{1}{2} (B - B) + \frac{1}{2} (C - C) &\rightleftharpoons (B - C) \end{aligned}$$

$$\sum (A - A) + (B - B) + (C - C) \rightleftharpoons (A - B) + (A - C) + (B - C)$$

Gleichung 17

Dabei ergeben sich für die Kontaktbildung der einzelnen Komponentenpaare folgende Energiebilanzen (Gleichung 18).

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{AB} &= \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \\ \Delta \varepsilon_{AC} &= \varepsilon_{AC} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{CC}) \\ \Delta \varepsilon_{BC} &= \varepsilon_{BC} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{BB} + \varepsilon_{CC}) \end{aligned}$$

Gleichung 18

$\Delta \varepsilon_{AB}$, $\Delta \varepsilon_{AC}$, $\Delta \varepsilon_{BC}$ – mit Kontaktbildung verbundene Energieänderung pro Komponentenmolekül, ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{CC} , ε_{AB} , ε_{AC} , ε_{BC} – molekulare Energien der einzelnen Reaktionen

Für die FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter χ_{AB} , χ_{AC} , χ_{BC} ergeben sich demnach folgende Abhängigkeiten (Gleichung 19).

$$\begin{aligned} \chi_{AB} &= \frac{\Delta \varepsilon_{AB}}{R T} \\ \chi_{AC} &= \frac{\Delta \varepsilon_{AC}}{R T} \end{aligned}$$

$$\chi_{BC} = \frac{\Delta\varepsilon_{BC}}{RT}$$

Gleichung 19

χ_{AB} , χ_{AC} , χ_{BC} – Wechselwirkungsparameter, $\Delta\varepsilon_{AB}$, $\Delta\varepsilon_{AC}$, $\Delta\varepsilon_{BC}$ – mit Kontaktbildung verbundene Energieänderung pro Komponentenmolekül, R – universelle Gaskonstante, T – Temperatur

Nach dem Löslichkeitskonzept von HILDEBRAND werden analog zu Gleichung 6 die Wechselwirkungsparameter der drei Komponenten untereinander χ_{AA} , χ_{BB} , χ_{CC} gleich 0. Damit fallen diese Terme aus der Berechnung.

Die Gleichung zur Abschätzung der Entmischung des Dreikomponentensystems lautet wie folgt (Gleichung 20).

$$\frac{\Delta F_M}{(n_A + n_B + n_C) RT} = \sum_{i=1}^3 \frac{\phi_i}{N_i} \ln \phi_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{1}{2} \chi_{ij} \phi_i \phi_j$$

$$\frac{\Delta F_M}{(n_A + n_B + n_C) RT} = (\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B + \phi_C \ln \phi_C + \chi_{AB} \phi_A \phi_B + \chi_{AC} \phi_A \phi_C + \chi_{BC} \phi_B \phi_C)$$

Gleichung 20

Leitet man Gleichung 20 für jede einzelne Komponente einmal ab $\left(\frac{\partial \Delta F_M}{\partial \phi_i}\right)$ mit $i = A, B, C$ und setzt die erhaltenen Gleichungen Null, erhält man die Binodalen des Dreikomponentensystems. Da es kein experimentelles Äquivalent zur Bestimmung des metastabilen Bereichs gibt, wird auf die theoretische Betrachtung der Binodalen verzichtet. Zur Bestimmung der Spinodalen sind folgende zweite Ableitungen notwendig: $\left(\frac{\partial^2 \Delta F_M}{\partial \phi_i \partial \phi_j}\right)$ mit $i, j = A, B, C$. Aus diesen ist es dann möglich, ein dreidimensionales Dreiphasendiagramm mit einer Dreiecksgrundfläche zu erstellen, wenn man die Inkompressibilitätsbedingung (z.B. $\phi_C = 1 - \phi_A - \phi_B$) berücksichtigt, damit die freie Energie nur von zwei Parametern abhängig ist. Da es sich auch bei dem Dreikomponentensystem um eine asymmetrische Mischung handelt, müssen auch hier die Asymmetriefaktoren N_A/N_C , N_B/N_C bzw. N_B/N_A und N_C/N_A zur Berechnung hinzugezogen werden.

3.2. Benetzbarkeit von Polymeroberflächen

Die Polymere wurden gelöst, um dünne Polymerfilme auf Oberflächen aufzubringen. Für die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Systemparametern wurden Benetzungsmessungen durchgeführt. Um diese zu verstehen, ist es notwendig, die Grundlagen des Benetzungsverhaltens näher zu betrachten.

Wechselwirkt eine Flüssigkeit mit einer festen Oberfläche, resultieren zwei Möglichkeiten: einerseits kann die Flüssigkeit die Oberfläche vollständig benetzen, andererseits kommt es zur Tropfenbildung der Flüssigkeit auf der Oberfläche (Abbildung 5). Im ersten Fall weist die Flüssigkeit eine hohe Affinität zum Festkörper auf und es kommt zur Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms, in dem molekulare und Kapillarkräfte miteinander konkurrieren [Gen04]. Dagegen liegt im zweiten Fall eine geringe Affinität zwischen Flüssigkeit und Festkörper vor, es kommt zur Ausbildung eines Gleichgewichts der Grenzflächenspannungen zwischen fest-flüssig (γ_{sl}), fest-gas (γ_{sv}) und flüssig-gas (γ_{lv}) an der Dreiphasenlinie (Abbildung 5). In diesem Fall benetzt die Flüssigkeit die Festkörperoberfläche nur partiell.

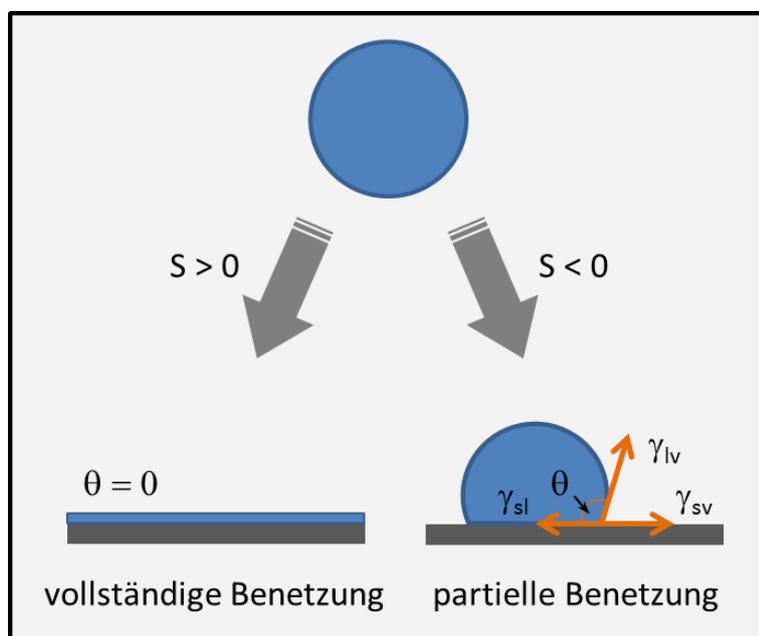


Abbildung 5: Wechselwirkungen einer Flüssigkeit mit einer festen Oberfläche

Diese beiden Gleichgewichtszustände können durch den Spreitungskoeffizienten S beschrieben werden. Dieser ergibt sich aus der Differenz der Adhäsionsarbeit zwischen Flüssigkeit und Festkörper und der Kohäsionsarbeit in der Flüssigkeit (Gleichung 21).

$$S = W_{sl}^a - W_{ll}^{Koh}$$

Gleichung 21

S – Spreitungskoeffizient, W_{sl}^a – Adhäsionsarbeit zwischen Flüssigkeit und Festkörper, W_{ll}^{Koh} – Kohäsionsarbeit in der Flüssigkeit

Das bedeutet: ist die Affinität zwischen Flüssigkeit und Festkörper groß, dann liegt eine hohe Adhäsionsarbeit vor und der Spreitungskoeffizient wird positiv ($S > 0$). Ist allerdings die Affinität zwischen den beiden Komponenten recht klein, dann liegt eine niedrige Adhäsionsarbeit vor und die Kohäsionsarbeit überwiegt, wodurch der

Spreitungskoeffizient negativ wird ($S < 0$). Für die Adhäsionsarbeit ergibt sich nach DUPRÉ folgender Zusammenhang (Gleichung 22).

$$W_{sl}^a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$$

Gleichung 22

W_{sl}^a – Adhäsionsarbeit zwischen Flüssigkeit und Festkörper, γ_{sv} – Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Vakuum, γ_{lv} – Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Vakuum, γ_{sl} – Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Flüssigkeit

Für die Kohäsionsarbeit in der Flüssigkeit kann $W_{ll}^{Koh} = 2\gamma_{lv}$ gesetzt werden. Daraus ergibt sich mit Gleichung 22 für den Spreitungskoeffizienten folgender Ausdruck (Gleichung 23) [Caz90].

$$S = (\gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}) - 2\gamma_{lv} = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$$

Gleichung 23

S – Spreitungskoeffizient, γ_{sv} – Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Vakuum, γ_{lv} – Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Vakuum, γ_{sl} – Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Flüssigkeit

Nach YOUNG sollten gut benetzbare Oberflächen eine hohe und schlecht benetzbare Festkörper eine niedrige Oberflächenenergie aufweisen.

Der entstehende Kontaktwinkel ist ein weiteres Maß für die Benetzbarkeit einer festen Oberfläche mit einer Flüssigkeit und kann mit Hilfe der YOUNGschen Gleichung (Gleichung 24) beschrieben werden.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta$$

Gleichung 24

γ_{sv} – Grenzflächenspannung fest-gasförmig, γ_{sl} – Grenzflächenspannung fest-flüssig, γ_{lv} – Grenzflächenspannung flüssig-gasförmig, θ – Kontaktwinkel

Da die Grenzflächenspannung γ_{sl} nicht messbar ist, ist die Oberflächenspannung γ_{sv} nicht direkt zugänglich. Auf Grund dessen wurden verschiedene Ansätze zur Bestimmung der Festkörperoberflächenenergie entwickelt. All diesen Methoden liegt der Versuch zu Grunde, die Grenzflächenspannung γ_{sl} als Funktion der anderen Grenzflächenspannungen auszudrücken $\gamma_{sl} = f(\gamma_{sv}, \gamma_{lv})$, um die Anzahl der Unbekannten in der YOUNGschen Gleichung zu minimieren. Das heißt, die Grenzflächenspannung, welche durch die Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeits- und Festkörpermolekülen verursacht wird, muss anhand der Oberflächeneigenschaften des Festkörpers und der Flüssigkeit berechnet werden. Da dies kaum möglich ist, sind die verfügbaren Modelle empirische Ansätze oder

theoretische Annäherungen, die nach wie vor in der Literatur kontrovers diskutiert werden.

Eine dieser Annäherungen, welche sehr gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmt, geht auf GIRIFALCO und GOOD zurück [Gir57]. Diese gehen davon aus, dass hauptsächlich VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen allen Molekülen wirken. Ihr Ansatz beruht dabei auf BERTHELOTs geometrischer Kombinationsregel, die besagt, dass die freie Adhäsionsenergie annähernd als Funktion der freien Kohäsionsenergie des Festkörpers und der freien Kohäsionsenergie der Flüssigkeit ausgedrückt werden kann [Ber98]. GIRIFALCO und GOOD veränderten diese Regel durch die Einführung eines empirischen Korrelationsfaktors, des Wechselwirkungsparameters Φ (Gleichung 25).

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\Phi_{WW}\sqrt{\gamma_{sv}\gamma_{lv}}$$

Gleichung 25

γ_{sl} – Grenzflächenspannung fest-flüssig, γ_{sv} – Grenzflächenspannung fest-gasförmig, γ_{lv} – Grenzflächenspannung flüssig-gasförmig, Φ_{WW} – Wechselwirkungsparameter nach GIRIFALCO und GOOD

Dieser Wechselwirkungsparameter Φ , der auf die molekularen Eigenschaften des Festkörpers und der Flüssigkeit zurückführbar ist, ist für ein gegebenes System charakteristisch.

Basierend auf diesen Grundlagen haben NEUMANN und Mitarbeiter die Zustandsgleichung für fest-flüssig Grenzflächenphänomene (Equation-of-state) entwickelt [Spe96]. Sie haben gezeigt, beruhend auf experimentellen Kontaktwinkeldaten, dass $\gamma_{lv}\cos\theta$ sich bei Übergang von hydrophoben zu hydrophilen Oberflächen systematisch mit γ_{lv} ändert. Daraus kann geschlossen werden, dass $\gamma_{lv}\cos\theta$ nur von γ_{lv} und γ_{sv} abhängt ($\gamma_{lv}\cos\theta = f(\gamma_{lv}, \gamma_{sv})$). Demzufolge kann die Equation-of-state folgendermaßen formuliert werden:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{sv}\gamma_{lv}} e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2}$$

Gleichung 26

γ_{sl} – Grenzflächenspannung fest-flüssig, γ_{sv} – Grenzflächenspannung fest-gasförmig, γ_{lv} – Grenzflächenspannung flüssig-gasförmig, β – empirische Konstante nach NEUMANN

Wird diese Gleichung in die YOUNGsche Gleichung (Gleichung 24) eingesetzt, erhält man Gleichung 27.

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2}$$

Gleichung 27

θ – Kontaktwinkel, γ_{sl} – Grenzflächenspannung fest-flüssig, γ_{sv} – Grenzflächenspannung fest-gasförmig, γ_{lv} – Grenzflächenspannung flüssig-gasförmig

Mit Hilfe dieses Ansatzes ist es möglich, die Festkörperoberflächenenergie anhand von experimentell ermittelten Kontaktwinkeln zu bestimmen, wenn β bekannt ist. β wurde anhand vorgegebener γ_{lv} und θ Daten an ein und derselben Festkörperoberfläche experimentell ermittelt und ein Wert von $0,0001247 \text{ (m}^2/\text{m)}^2$ berechnet. Dieses Modell gilt sowohl für polare als auch für unpolare Flüssigkeiten, welche in Kontakt mit verschiedenen Oberflächen treten, die auch polare Gruppen enthalten können [Kwo99].

Bei einem Kontaktwinkel $\theta = 0^\circ$ wird die Festkörperoberfläche vollständig von der Flüssigkeit benetzt, das heißt, die Flüssigkeit spreitet ($S > 0$). Weist der Kontaktwinkel einen Wert $0^\circ < \theta < 180^\circ$ auf, wird die Oberfläche nicht oder nur unvollständig benetzt. Treten Kontaktwinkel $\theta = 180^\circ$ auf, spricht man von einer nicht benetzbaren Oberfläche [Dör02].

Betrachtet man die Stabilität der Polymerfilme, muss die Schichtdicke berücksichtigt werden. Das heißt, beim Übergang von makroskopischen zu mikroskopischen Filmdicken treten Wechselwirkungen an der Festkörper-Flüssigkeits-Grenzfläche und der Flüssigkeits-Vakuum-Grenzfläche auf. Bei diesen Wechselwirkungen handelt es sich um die langreichweitigen VAN-DER-WAALS-Kräfte und die kurzreichweitigen abstoßenden Kräfte.

3.3. Polymerbürsten

Um Oberflächen gezielt mit bestimmten Eigenschaften zu versehen, werden verschiedene Funktionalisierungsmaßnahmen angewendet. Eine Möglichkeit ist, die Oberfläche mit einem Polymer, welches die gewünschten Eigenschaften aufweist, zu verbinden. Dabei werden polymere Ketten mit einem Ende an die Oberfläche kovalent oder über Adsorption angebunden. Man spricht in diesem Fall von einer Polymerbürste, da sie dem Aussehen normaler Bürsten, wie sie zur Reinigung verwendet werden, ähneln. Eine Polymerbürste liegt dann vor, wenn der Abstand D zwischen den einzelnen Ankerpunkten der Polymerketten wesentlich kleiner ist als der mittlere End-zu-End-Abstand bzw. der Gyrationradius R_g der Kette [Mil91], [Min02], [Zhu89]. In diesem Zustand befindet sich die Kette im Bürstenregime und ist gezwungen, sich von dem Substrat weg zu strecken.

Mit Hilfe dieser Oberflächenmodifikation können unter anderem Benetzbarkeit, Biokompatibilität oder auch Adhäsionseigenschaften stark verändert werden [Nor95], [Lee80], [Luz98], [Stu10]. Polymerbürsten werden mittlerweile vielfältig angewendet: für schaltbare Oberflächen, zur Stabilisierung von Kolloiden, zur Verbesserung der Biokompatibilität z.B. von künstlichen Gelenken oder auch zur Verhinderung der

Proteinadsorption wie beim Biofouling [Berg08], [Bit10], [Bit12], [Bro89], [May97], [Oua99], [Rüh99].

Polymerbürsten können über zwei verschiedene Methoden an der Oberfläche angebunden werden: ‚grafting from‘ und ‚grafting to‘. ‚Grafting from‘ bedeutet, dass die Polymerketten sich direkt an der Oberfläche des Substrats durch oberflächeninduzierte Polymerisation bilden. Diese beginnt an einem Initiator, der an der Oberfläche angebunden ist, und setzt sich durch Anbindung weiterer Monomere fort. Dafür können mittlerweile fast alle bekannten Polymerisationsarten, wie z.B. lebende anionische und kationische Polymerisation, verwendet werden [Jor99]. Dagegen werden bei der ‚grafting to‘ Methode Polymerketten einer definierten Molmasse an eine funktionalisierte Oberfläche chemisch angebunden [Ion04]. Die maximal erreichbaren Schichtdicken sind bei der ‚grafting to‘ Methode wesentlich geringer (5 - 20 nm) als bei der ‚grafting from‘ Methode (< 1000 nm). Dies beruht zum einen auf dem unterschiedlichen Diffusionsverhalten von Monomeren und Polymeren. Das heißt, die Polymere sind ab einer gewissen Pfropfdichte nicht mehr in der Lage, an bereits gebundenen Polymerketten vorbei zur Substratoberfläche zu diffundieren [Pru98]. Zum anderen gibt es noch eine thermodynamische Ursache: die Anzahl möglicher Kettenkonformationen verringert sich mit Ansteigen der Pfropfdichte deutlich. Das bedeutet, ein ungestörtes Polymerknäuel muss eine gestreckte Gestalt annehmen, um überhaupt in die nähere Umgebung der Substratoberfläche zu gelangen [Min08]. Dieser Tatsache geschuldet, liegen Polymerbürsten, welche mittels ‚grafting to‘ erzeugt wurden, wegen der niedrigen Pfropfdichte (0,001 – 0,05 Ketten/nm²) eher als pilz- bzw. knäuelartige Strukturen vor. Im Gegensatz dazu weisen mittels ‚grafting from‘ erhaltene Polymerbürsten Pfropfdichten von ca. 0,4 Ketten/nm² auf. Dort liegen die einzelnen Ketten auf Grund des Platzmangels in gestreckter Form, sprich bürstenartig, vor [Yam00].

Es gibt verschiedene Arten von Polymerbürsten: endgruppengebundene Polymerbürsten, Guiselinbürsten (mehrere Ankerpunkte zum Substrat) [Sha05] und Flaschenbürsten (Polymerbürsten mit vielen Seitenketten) [Kim04]. Bürsten aus Polymeren mit dissoziierbaren Gruppen an jedem Monomer nennt man Polyelektrolytbürsten [Gar96]. In der jüngsten Vergangenheit wurden auch zunehmend binäre Polymerbürsten experimentell untersucht [Bit10b], [Bur10], [Ion04b]. Bei binären Polymerbürsten handelt es sich um zwei verschiedene, kovalent angebundene Polymere auf ein und demselben Substrat [Hou03].

Durch die Verwendung von Polymerbürsten ist es möglich, schaltbare Oberflächen herzustellen, die bei Variation der Temperatur, des pH-Wertes oder des Lösungsmittels ihre Eigenschaften ändern. Dieses Phänomen beruht darauf, dass Polymerbürsten in

Lösung zwei verschiedene Konfigurationen aufweisen können, entweder sie liegen als annähernd gestreckte oder als kollabierte Bürste vor.

Polymerbürsten können anhand der freien Energie F der Polymerketten theoretisch beschrieben werden [Hal92]. Diese setzt sich aus der Wechselwirkungsenergie der einzelnen statistischen Segmente F_{int} und der Energiedifferenz der gestreckten und nicht gestreckten Polymerkette F_{el} (freie elastische Energie) zusammen (Gleichung 28).

$$F = F_{int} + F_{el}$$

Gleichung 28

F – freie Energie, F_{int} – Wirkungsenergie der statistischen Segmente. F_{el} – freie elastische Energie

Zu den wichtigsten Parametern, welche für die Beschreibung eines Bürstensystems bedeutend sind, zählen das Segmentdichteprofil der an die Oberfläche angebundenen Ketten $\varphi(z)$, die Bürstenhöhe h als Funktion der Pfropfdichte σ , die Molmasse (bzw. der Polymerisationsgrad) der angebundenen Kette und die Lösungsmittelqualität [Rüh04]. ALEXANDER war der erste, der solch ein Polymerbürstensystem theoretisch beschrieben hat [Ale77]. Er ging von einem monodispersen System, bestehend aus N Segmenten, welche an eine flache, nicht adsorbierende Oberfläche angebunden sind, aus. Des Weiteren nahm er an, dass der durchschnittliche Abstand der Ankerpunkte kleiner als der Gyrationradius ist. Diese ungestörten Ketten weisen keinerlei Kontakt zu der Oberfläche auf. Demzufolge kann die folgende Gleichung 29 für Bürsten im guten Lösungsmittel aufgestellt werden.

$$h_B \sim N \cdot \sigma^{1/3}$$

Gleichung 29

h_B – Bürstenhöhe, N – Monomeranzahl, σ - Pfropfdichte

Der Zustand im schlechten Lösungsmittel (*Theta* - Bedingungen) wird mit einem anderen Exponenten der Pfropfdichte beschrieben (Gleichung 30).

$$h_B \sim N \cdot \sigma^{1/2}$$

Gleichung 30

h_B – Bürstenhöhe, N – Monomeranzahl, σ - Pfropfdichte

In beiden Fällen wächst die Bürstenhöhe linear mit dem Polymerisationsgrad bzw. der Molmasse des Polymeren, wohingegen bei einem Polymerknäuel in Lösung die Größe des Gyrationradius im guten Lösungsmittel mit $R_g \sim N^{0,59}$ und bei *Theta* - Bedingungen mit $R_g \sim N^{0,5}$ korreliert. Obwohl das Modell von ALEXANDER recht einfach ist, können damit Vorhersagen z.B. zur Benetzung getroffen werden.

3.4. Wechselwirkungen

Da im untersuchten System mehrere Komponenten miteinander in Wechselwirkung treten – Lösungsmittel, Polymer, funktionalisierte Nanopartikel und Polymerbürste – ist es wichtig, diese einzeln zu betrachten und die wirkenden Kräfte zu beschreiben. In diesem Kapitel sollen Grundlagen bzw. bereits bestehende Theorien diskutiert werden.

Nähern sich einzelne Atome bzw. Moleküle aneinander an, können sie physikalisch miteinander wechselwirken oder chemische Bindungen ausbilden. Physikalische Wechselwirkungen unterteilen sich in elektrostatische, hydrophile, hydrophobe und VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen. Des Weiteren spielen in organischen Systemen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, sterische Wechselwirkungen und entropische Effekte eine entscheidende Rolle.

Wird eine polymere Lösung auf eine hydrophob funktionalisierte Nanopartikelschicht mittels Rotationsbeschichtung aufgebracht, können die Partikel in Abhängigkeit von ihrer chemischen Natur unterschiedlich stark entweder bevorzugt mit dem Lösungsmittel oder dem Polymer in Wechselwirkung treten. Des Weiteren spielen die Wechselwirkungen des Lösungsmittels, des Polymers und der Nanopartikel mit der Polymerbürste eine zusätzliche Rolle. In diesem komplexen System wirken hauptsächlich VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen, Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, entropische und osmotische Effekte. Diese Wechselwirkungen und Kräfte werden zusätzlich von den Prozessen, die während des Aufschleuderns stattfinden, beeinflusst.

3.4.1. Kräfte während des Rotationsbeschichtens

Bringt man eine Polymerlösung auf ein Substrat und lässt dieses rotieren, benetzt die Lösung das Substrat vollständig. Während des Aufschleuderns wird ein Großteil der Polymerlösung durch die Zentrifugalkraft vom Substrat geschleudert (Abbildung 6). Während dieses Prozesses wird zusätzlich durch das Verdampfen die Polymerkonzentration und somit auch die Viskosität in der Lösung erhöht. Dadurch bildet sich ein Konzentrationsgradient aus, und nach Verdampfen des restlichen Lösungsmittels bedeckt ein dünner, fester Polymerfilm das Substrat [Nom05].

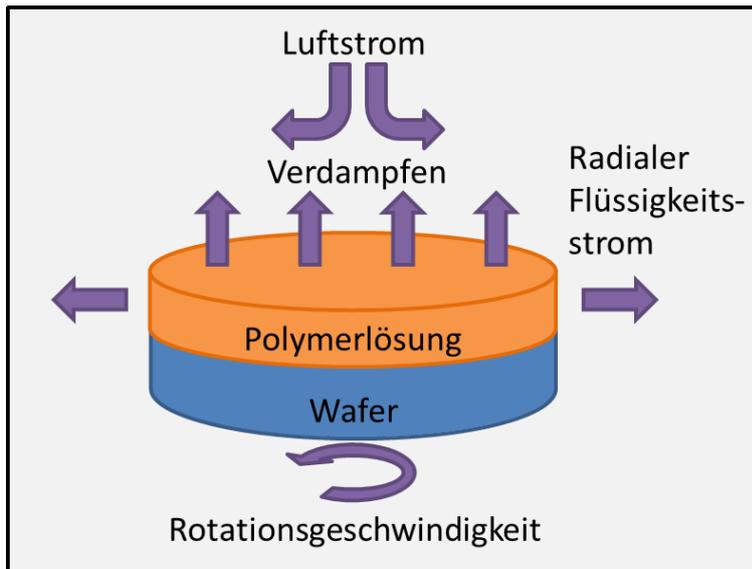


Abbildung 6: Prozesse während des Rotationsbeschichtens [Nom05]

Die resultierende Schicht ist dabei nicht nur von der Rotationsgeschwindigkeit und der Konzentration der Lösung, sondern auch von vielen anderen Parametern abhängig, wodurch ein sehr komplexes Zusammenspiel der Kräfte und Wechselwirkungen während des Rotationsbeschichtens zustande kommt.

EMSLI et al. und MEYERHOFER et al. waren die Ersten, die versucht haben, den Prozess des Rotationsbeschichtens theoretisch zu beschreiben [Ems58], [Mey78]. Sie nahmen an, dass sich die Polymerlösung wie eine NEWTON'sche Flüssigkeit verhält, bei der ein linearer Zusammenhang zwischen der Scherbeanspruchung und der Schergeschwindigkeit existiert. Dabei vernachlässigten sie solche Faktoren wie die Corioliskraft, die Gravitationskraft und Konzentrationsänderungen. Trotzdem konnten allgemeine Voraussagen zur Schichtdicke gemacht werden. Spätere Untersuchungen von anderen Arbeitsgruppen konnten die Modelle verbessern und bessere Übereinstimmungen mit experimentellen Daten erzielen [Jen84], [Bor87], [Law88]. Andere versuchten, einen empirischen Zusammenhang zwischen experimentellen Daten und der Schichtdicke herzuleiten [Spn90], [Jan01], [Pha02]. Daher ist bekannt, dass die Rotationsgeschwindigkeit, Lösungsviskosität und Konzentration der Lösung den größten Einfluss auf die Schichtdicke ausüben. Die Lösungsmenge, welche auf das Substrat aufgebracht wird, sowie die Rotationsbeschleunigung und die Gesamtdauer der Rotationsbeschichtung hingegen haben kaum einen Einfluss auf die Schichtdicke.

Die Viskosität einer Polymerlösung korreliert mit der Konzentration, je höher die Konzentration, umso höher ist die Lösungsviskosität. BORNSIDE et al. und LAWRENCE haben experimentell ermittelt, dass die Schichtdicke von der Rotationsgeschwindigkeit und der Konzentration in der Lösung abhängig ist [Bor87], [Law88].

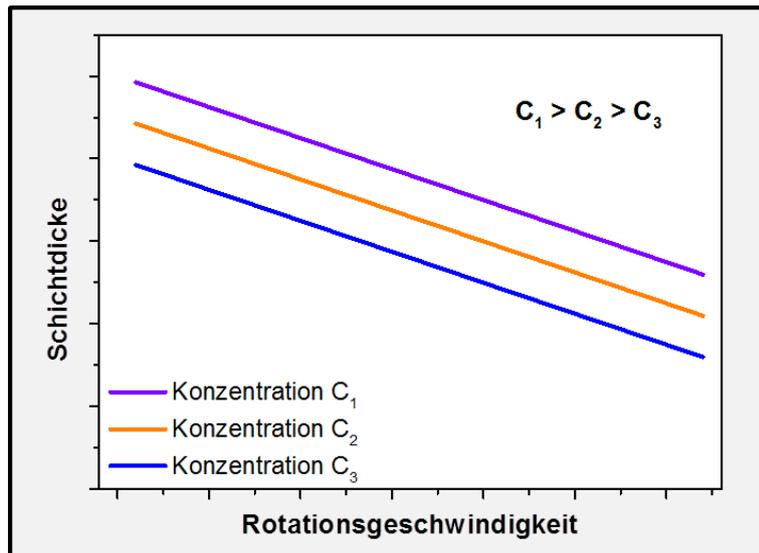


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Schichtdicke von Konzentration und Rotationsgeschwindigkeit

In Abbildung 7 sieht man, dass die Schichtdicke bei steigenden Rotationsgeschwindigkeiten abnimmt, ebenso wie bei geringeren Konzentrationen bei einer gegebenen Rotationsgeschwindigkeit. Diese Abhängigkeit kann mit der nachfolgenden Gleichung beschrieben werden (Gleichung 31) [Nom05].

$$d = k_1 \omega^\alpha$$

Gleichung 31

d – Schichtdicke, ω – Rotationsgeschwindigkeit, k_1 und α – empirisch bestimmte Konstanten

Die empirisch ermittelten Konstanten sind unter anderem von den physikalischen Eigenschaften des Polymers, des Lösungsmittels und des Substrats abhängig, ebenso wie von den Polymer – Lösungsmittel – Wechselwirkungen und Polymerlösung – Substrat – Wechselwirkungen.

Während in früheren Annahmen die Verdampfung des Lösungsmittels während des Aufschleuderns nicht berücksichtigt wurde, wird ihr in den aktuellen Studien eine bedeutendere Rolle zuteil [Ems58], [Mey78], [Jen84], [Bor87], [Law88]. Die Verdampfung beeinflusst während des Rotationsbeschichtens die physikalischen und damit rheologischen Eigenschaften der polymeren Lösung. Es kann dadurch Nicht-NEWTONsches Verhalten wie Elastizität oder scherverdünnendes Verhalten hervorgerufen werden. Nach CHEN et al. kann die Schichtdicke quantitativ mit der Lösungsmittelverdampfungsrate, der Lösungsviskosität und der Rotationsgeschwindigkeit korreliert werden (Gleichung 32) [Che83].

$$d = k_2 \left(\frac{E \lambda}{C_p} \right) \eta_0^\beta \omega^\alpha$$

Gleichung 32

d – Schichtdicke, k_2 – Proportionalitätskonstante, E – durchschnittliche Verdampfungsrate, λ – latente Verdampfungswärme. C_p – Heizkapazität des Lösungsmittels, η_0 – Lösungsviskosität, ω – Rotationsgeschwindigkeit, α und β – empirisch bestimmte Konstanten

Diese Gleichung besagt, dass für eine gegebene Rotationsgeschwindigkeit die gleiche Schichtdicke erhalten wird, wenn man entweder eine polymere Lösung mit einer geringen Viskosität und einem gut verdampfbaaren Lösungsmittel oder eine hochviskose polymere Lösung mit einem schlecht verdampfbaaren Lösungsmittel verwendet.

Ein anderer Term, der zusätzlich von LAWRENCE berücksichtigt wird, ist die Lösungsdiffusion [Law88]. Er fand heraus, dass die Lösungsviskosität und die Lösungsdiffusion für geringe Konzentrationen in der eingesetzten Lösung zunehmen. Das heißt, erhöht man die Anfangskonzentration, erhält man einen dickeren Polymerfilm, wenn man die Rotationsgeschwindigkeit erhöht, erhält man einen dünneren Film. Zur Berücksichtigung der Lösungsdiffusion fehlen allerdings die Daten für viele Polymer – Lösungsmittel – Paare.

BORNSIDE et al. erweiterten das von LAWRENCE erstellte Modell, indem sie berücksichtigten, dass die Konzentration in der Lösung konstant bleibt und sich nur an der Grenzfläche zur Luft verändert [Bor87]. Sie gingen davon aus, dass sich eine ‚Haut‘ an der Flüssigkeitsoberfläche ausbildet und Defekte im Polymerfilm entstehen können, wenn der Konvektionsfluss in der Lösung bei Beginn der Hautbildung noch nicht beendet ist. Die Bildung der Haut kann durch das Arbeiten in einer gesättigten Dampfphase des Lösungsmittels verhindert werden.

SPANGLER et al. haben außerdem herausgefunden, dass die Schichtdicke mit dem Dampfdruck des Lösungsmittels korreliert [Spn90]. Wird ein Lösungsmittel mit einem hohen Dampfdruck verwendet, resultiert das in einem dicken Polymerfilm, im Gegensatz zu einem Lösungsmittel mit einem niedrigen Dampfdruck.

Auf Grund dieser vielen Parameter, die die Schichtbildung während des Beschichtens beeinflussen, wurden in der vorliegenden Arbeit die Rotationsbedingungen wie auch die verwendeten Polymerkonzentrationen nicht variiert, sondern konstant gehalten.

Nachdem sich ein Polymerfilm während des Aufschleuderns ausgebildet hat, kann dieser verschiedene Morphologien aufweisen, die auf verschiedene Ursachen, wie z.B. Grenzflächeneffekte, Glasübergangstemperatur, Molmasse und Art des Lösungsmittels zurückzuführen sind.

Wird ein Polymerfilm auf ein Substrat aufgebracht, sind in diesem zwei Grenzflächen zu finden: Substrat – Polymer und Polymer – Luft. Sind das Polymer und das Substrat

chemisch ähnlich, wird es zu starken Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und dem Substrat kommen. Dadurch wird die Beweglichkeit der einzelnen Segmente in der Nähe des Substrats eingeschränkt [Jan01], [Pha02]. An der Grenzfläche Polymer – Luft verhält es sich entgegengesetzt, die Beweglichkeit der einzelnen Ketten ist im Vergleich zu dem Rest des Systems auf Grund von mehr strukturellen Freiheiten erhöht. Es wird angenommen, dass dynamische kooperative Effekte die erhöhte Mobilität der Ketten an der Oberfläche bis zu einem bestimmten Abstand unterhalb dieser ausweiten, wobei dieser Prozess unabhängig von der Schichtdicke und der Temperatur ist [Gen00]. Diese unterschiedlichen Mobilitäten der einzelnen Polymerketten führen zu Schichten mit verschiedenen Eigenschaften in der Polymerlösung, was zu einer Asymmetrie in der Filmstruktur führt. Das bedeutet für dünne Filme, dass die Grenzflächeneffekte der Substrat-Polymer-Grenzfläche auf Grund des großen Oberflächen/Volumenverhältnisses dominieren und somit die durchschnittlichen Eigenschaften des gesamten Polymerfilms beeinflussen.

Der Einfluss der Schichtdicke auf die Glasübergangstemperatur T_g ist ein gut charakterisiertes Gebiet. Mit der Abnahme der Schichtdicke wurden in Abhängigkeit von der Kompatibilität des untersuchten Polymer – Substrat – System ein Anstieg, aber auch Abfall des Glasübergangs festgestellt [Jan01], [Gen00], [Ash04], [Erb10], [Map10]. Die höhere Kettenbeweglichkeit an der Oberfläche reduziert den T_g und trägt damit dazu bei, dass die Gesamt-Glasübergangstemperatur verringert wird. Ist das Polymer sehr gut mit dem Substrat verträglich, wobei die Beweglichkeit der Ketten verringert wird, erhöht sich die Gesamt-Glasübergangstemperatur. FORREST et al. verglichen Polymerfilme mit Substrat (asymmetrischer Film) und ohne Substrat (symmetrischer Film) und stellten fest, dass Filme ohne Substrat eine größere Verringerung der Glasübergangstemperatur zeigten als Filme mit Substrat [For02]. Dies bestätigt, dass die Polymer – Substrat-Wechselwirkungen die durchschnittliche Glasübergangstemperatur beeinflussen.

Während des Rotationsbeschichtens kann es zu Agglomeratbildung kommen. Dies wird durch kurzreichweitige, attraktive Kräfte zwischen den einzelnen Ketten verursacht. In der polymeren Lösung können diese Kräfte, vor allem für geringe Konzentrationen, vernachlässigt werden. Wird während des Aufschleuderns die Konzentration der Lösung durch Verdampfen und Wegschleudern erhöht, dann verstärken sich diese Kräfte, die Polymerketten fangen an sich zu verschlaufen und bilden so genannte ‚schwache Agglomerate‘, bei noch höheren Konzentrationen ‚starke Agglomerate‘ [Shi00]. SHI et al. zeigten, dass die intermolekularen Wechselwirkungen in geringen Konzentrationen vernachlässigbar sind, während für hohe Konzentrationen diese Wechselwirkungen sehr stark sind und dadurch die Viskosität erhöht wird. In diesem Konzentrationsbereich sind die Kräfte zwischen den Ketten stark und es bilden sich starke Aggregate aus. Im

mittleren Konzentrationsbereich beginnen die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten und es bilden sich schwache Agglomerate. In diesem Zwischenregime ist die Morphologie des Polymerfilms und damit der Aggregationszustand von der Rotationsgeschwindigkeit abhängig. Zur Vermeidung der Agglomeratbildung im Polymerfilm sollten Polymerlösungen mit niedrigen Konzentrationen verwendet werden. Den Effekt des Lösungsmittels auf die Oberflächentopographie haben SPANGLER et al. untersucht [Spn90]. Sie haben herausgefunden, dass sowohl der Dampfdruck des Lösungsmittels als auch die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel die Topographie eines aufrotierten Polymerfilms beeinflussen. In einem guten Lösungsmittel sind Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel energetisch bevorzugt, während in einem schlechten Lösungsmittel die Polymerketten kollabieren und bevorzugt Polymer – Polymer miteinander wechselwirken. Für Lösungen mit einem ähnlichen Dampfdruck bilden nur die Lösungen in einem guten Lösungsmittel glatte, homogene Filme. Wenn gute Lösungsmittel verwendet werden, bilden nur die Lösungen, bei denen das Lösungsmittel einen geringen Dampfdruck aufweist, glatte Polymerfilme. SPANGLER et al. untersuchten außerdem den Effekt der Molmasse und Dispersität auf die Schichtdicke. Basierend auf ihren experimentellen Ergebnissen konnte festgestellt werden, dass nicht die massenmittlere oder die zahlenmittlere Molmasse die Schichtdicke beeinflussen, sondern die so genannte viskositätsmittlere Molmasse. Diese ist abhängig von der Art des Lösungsmittels und von der Molmassenverteilung.

3.4.2. VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen

Die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen wirken sowohl zwischen ungeladenen als auch geladenen Molekülen. Sie setzen sich aus Kräften zusammen, die ihren Ursprung in der Quantenmechanik haben und von der Polarisierbarkeit der einzelnen Moleküle abhängig sind: den Dipol-Dipol-Kräften (Orientierungskräfte), den Dipol-induzierten Dipol-Kräften (Induktionskräfte, DEBYE-Kräfte) und den Dispersionskräften (induzierte Dipol-induzierte-Dipol-Kräfte, LONDON-Kräfte). Dabei sind Letztere die dominierenden Kräfte (Gleichung 33) [Isr91].

$$W_{vdW} = -\frac{C_{vdW}}{l^6} = -\frac{(C_{Orientierung} + C_{Induktion} + C_{Dispersion})}{l^6}$$

Gleichung 33

W_{vdW} - VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungsenergie, C_{vdW} - summierte VAN-DER-WAALS-Konstante, l - Abstand zwischen den Molekülen, $C_{Orientierung}$ - Energie Orientierungskraft, $C_{Induktion}$ - Energie der Induktionskraft, $C_{Dispersion}$ - Energie der Dispersionskraft

Diese Wechselwirkungen sind ungerichtet und unabhängig von den beteiligten Atomen, wobei ihre Energie durch das LENNARD-JONES-Potential beschrieben wird. Das Potential ist abhängig vom Abstand der Atome und setzt sich aus einem repulsiven Teil (bei Annäherung weichen teilweise Elektronen in höhere Orbitale aus, um das PAULI-Prinzip nicht zu verletzen) und einem attraktiven Part (VAN-DER-WAALS-Kraft) zusammen.

Moleküle lassen sich in unpolare und polare Moleküle unterteilen, wobei polare Moleküle einen permanenten Dipol besitzen. Dieser Dipol beeinflusst auf Grund seiner asymmetrischen Ladungsverteilung Nachbarmoleküle, und diese ordnen sich neu an. Deswegen wird die Dipol-Dipol-Kraft auch Orientierungskraft genannt [Kee21]. Bei der Dipol-induzierter Dipol-Kraft verursacht der permanente Dipol eines Moleküls ein Dipolmoment in einem benachbarten Molekül. Dieser Einfluss wird auch DEBYE-Kraft genannt und wurde von DEBYE 1921 näher beschrieben [Deb21]. Die Dispersionskraft wurde von LONDON 1930 abgeleitet und nach ihm benannt [Lon30], [Lon37]. Darunter versteht man die schwachen Anziehungskräfte zwischen unpolaren Molekülen, welche durch induzierte Dipole benachbarter Moleküle entstehen. Das heißt, die Elektronenwolke eines Moleküls kann sich verformen, wobei ein momentaner Dipol entsteht. Dieser ist nur einen Augenblick stabil und ändert sofort wieder seine Orientierung. Im Durchschnitt heben sich diese momentanen Dipole auf, so dass kein permanenter Dipol entsteht. Diese momentanen Dipole können genauso in benachbarten Molekülen Dipole induzieren und sind somit die Ursache für die schwachen Anziehungskräfte unter unpolaren Molekülen. Am stärksten sind die LONDON-Kräfte zwischen großen, vielatomigen Molekülen, und da alle Moleküle Elektronen besitzen, treten diese Kräfte immer auf, auch bei polaren Molekülen. In unpolaren Molekülen sind die Dispersionskräfte die einzigen zwischenmolekularen Kräfte, die vorhanden sind. Diese Wechselwirkungskräfte wurden von LONDON anhand der LONDON-Konstante näher beschrieben (Gleichung 34).

$$A' = \frac{3}{4} h \nu \alpha^2$$

Gleichung 34

A' – LONDON-Konstante, h – PLANCK'sche Konstante ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Js), ν - charakteristische Frequenz, α - Polarisierbarkeit des Atoms oder Moleküls

Diese Konstante ist von den Eigenschaften der einzelnen Moleküle abhängig und lässt sich nur näherungsweise durch experimentell zugängliche Messgrößen berechnen [Eve92].

Für die Übertragung dieser Theorien auf makroskopische Körper stehen zwei verschiedene Methoden zur Verfügung: die mikroskopische Theorie nach HAMAKER oder die makroskopische Theorie nach LIFSHITZ [Vis72], [Son72]. HAMAKERS mikroskopische

Methode berücksichtigt alle Wechselwirkungen der einzelnen Atome und Moleküle und summiert diese auf, wobei die LONDON-Konstante auf die Stoffmenge normiert wird (Gleichung 33) [Ham37]. Dabei hängt die Intensität der Wechselwirkung zweier Körper von deren HAMAKER-Konstante A ab. Die HAMAKER-Konstante kann wie folgt beschrieben werden (Gleichung 35).

$$A = A' \pi^2 q^2$$

Gleichung 35

A – HAMAKER-Konstante, A' – LONDON-Konstante, q , q_1 , q_2 – Anzahl der Atome pro Volumeneinheit der zwei Körper 1 und 2

Da die frequenzabhängige Polarisierbarkeit, welche durch die LONDON-Konstante beschrieben wird, nicht bekannt ist, kann die HAMAKER-Konstante nur schwer bestimmt werden. Für einige Stoffgruppen kann man folgende Werte nach LAGALY zuordnen (Tabelle 1) [Lag97]:

Tabelle 1: HAMAKER-Konstanten nach LAGALY

Stoffgruppe	HAMAKER-Konstante [J]
Metalle & Kohlenstoffe	$(20 - 45) 10^{-20}$
Polymere	$(3 - 8) 10^{-20}$
Lösungsmittel	$(4 - 7) 10^{-20}$

Eine recht einfache Methode zur Bestimmung der HAMAKER-Konstante erfolgt über die Bestimmung der Oberflächenenergie der Stoffe. Dabei ist die Oberflächenenergie die Energie pro Fläche, welche notwendig ist, um die beiden Stoffe voneinander zu trennen, wobei zwei neue Oberflächen entstehen. Das heißt, die Adhäsionsarbeit muss die Oberflächenenergien von Stoff 1 und 2 kompensieren und wird dabei um die Grenzflächenenergie verringert (Gleichung 36).

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

Gleichung 36

W_{12} – Adhäsionsarbeit, γ_1 , γ_2 – Oberflächenenergie von Stoff 1 bzw. Stoff 2, γ_{12} – Grenzflächenenergie von Stoff 1 und 2

Bezieht man die Gleichung 36 auf den Abstand zwischen den einzelnen Oberflächen, erhält man Gleichung 37.

$$W_{vdW} = \frac{A}{12 \cdot \pi \cdot l^2} = 2 \gamma_1$$

Gleichung 37

W_{vdW} - VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungsenergie pro Flächeninhalt in Abhängigkeit vom Abstand, l - Abstand zwischen zwei Oberflächen, A - HAMAHER-Konstante, γ_1 - Oberflächenenergie von Stoff 1

Für zwei gleiche Oberflächen im Kontakt ergibt sich aus Gleichung 37 für die HAMAHER-Konstante folgende Beziehung (Gleichung 38).

$$A_1 = \gamma_1 \cdot 24 \cdot \pi \cdot l^2$$

Gleichung 38

A - HAMAHER-Konstante, γ_1 - Oberflächenenergie von Stoff 1, l - Abstand zwischen zwei Oberflächen

Betrachtet man die Wechselwirkung zwischen zwei Stoffen unterschiedlichen Materials, berechnet sich die HAMAHER-Konstante aus den Konstanten der einzelnen Materialien (Gleichung 39).

$$A_{12} = \sqrt{A_{11} \cdot A_{22}}$$

Gleichung 39

Werden zwei unterschiedliche Feststoffe 1 und 2 mit einem Fluid 3 in Kontakt gebracht, ergibt sich für die HAMAHER-Konstante des Dreikomponentensystems folgender Ausdruck (Gleichung 40) [Isr91].

$$A_{123} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) \cdot (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})$$

Gleichung 40

Die VAN-DER-WAALS-Kraft ist im Vakuum bzw. zwischen zwei gleichen Materialien prinzipiell eine Anziehungskraft.

Bei der makroskopischen Theorie nach LIFSHITZ werden die einzelnen Beiträge zur zwischenmolekularen Wechselwirkung im Gegensatz zur mikroskopischen Theorie nach HAMAHER nicht aufsummiert. HAMAHER vernachlässigt durch die einfache Addition der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen. Die effektive Polarisierbarkeit eines Atoms ändert sich jedoch, wenn es von anderen Molekülen umgeben ist. LIFSHITZ führt die Kräfte zwischen den Körpern auf messbare Stoffeigenschaften, wie z.B. die Dielektrizitätskonstante, zurück [Lif56]. Für die Berechnung der Wechselwirkungsenergien wird eine LIFSHITZ-Konstante eingeführt, die wie nachfolgend dargestellt (Gleichung 41) mit der HAMAHER-Konstante in Beziehung steht.

$$\hbar \omega = \frac{4}{3} \pi A$$

Gleichung 41

$\hbar \omega$ – LIFSHITZ-Konstante, A – HAMAHER-Konstante

In dieser Arbeit spielen die bereits in Abbildung 2 dargestellten Wechselwirkungen eine wichtige Rolle. Diese Wechselwirkungen können nach HAMAHER, BRADLEY, DERJAGUIN, DE BOER mit unterschiedlichen Geometrien beschrieben werden [Bra32], [Der34], [Boe36]. Für die Wechselwirkungen Polymerbürste – funktionalisierte Nanopartikel und Polymer – funktionalisierte Nanopartikel kann die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungsenergie als Kugel-Platte-Modell wie folgt beschrieben werden (Gleichung 42).

$$W_{vdW} = - \frac{A r}{6 l}$$

Gleichung 42

W_{vdW} – VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungsenergie, A – HAMAHER-Konstante, r – Radius der Kugel, l – Abstand zwischen den Festkörpern

Im Fall der Wechselwirkungen zwischen den funktionalisierten Nanopartikeln untereinander im Lösungsmittel wird die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungsenergie als Kugel-Kugel-Modell beschrieben (Gleichung 43).

$$W_{vdW} = - \frac{A}{6 l} \frac{r^2}{2 r}$$

Gleichung 43

W_{vdW} – VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungsenergie, A – HAMAHER-Konstante, r – Radius der Kugel, l – Abstand zwischen den Festkörpern

Das Platte-Platte-Modell beschreibt die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungsenergie für die Wechselwirkungen zwischen Polymerbürste und Polymer (Gleichung 44).

$$W_{vdW} = - \frac{A}{12 \pi l^2}$$

Gleichung 44

W_{vdW} – VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungsenergie, A – HAMAHER-Konstante, l – Abstand zwischen den Festkörpern

Diese hergeleiteten Beziehungen gelten streng genommen nur für die Wechselwirkungen zweier Komponenten im Vakuum. In einem Lösungsmittel unterliegen die einzelnen Komponenten schwächeren Anziehungskräften. Die HAMAHER-Konstante für ein System bestehend aus zwei verschiedenen Komponenten ergibt sich nach Gleichung 45.

$$A = (\sqrt{A_1} - \sqrt{A_{LM}})^2$$

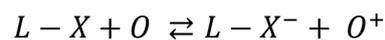
Gleichung 45

A – HAMAHER-Konstante für Komponente 1 und Lösungsmittel, A_1 – HAMAHER-Konstante für Komponente 1, A_{LM} – A – HAMAHER-Konstante für Lösungsmittel

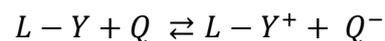
Je kleiner der Unterschied zwischen den beiden Komponenten, das heißt je ähnlicher sie sich sind, umso kleiner wird die HAMAHER-Konstante der Komponente 1 im Lösungsmittel und demzufolge auch die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungsenergie. Das bedeutet für suspendierte Nanopartikel, dass die Wechselwirkungen dieser untereinander in einem Lösungsmittel klein sind. Sobald das Lösungsmittel entfernt wird, nimmt die Anziehungskraft zwischen den Nanopartikeln zu, und sie fangen an zu agglomerieren.

3.4.3. Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen

In Nanopartikelsuspensionen und polymeren Lösungen mit nicht wässrigen, sondern organischen Lösungsmitteln können trotz neutraler Substanzen hohe Oberflächenladungsdichten und damit hohe elektrophoretische Beweglichkeiten auftreten [Spa91]. Die Ursache dafür sind Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, bei denen es zu einem Elektronenübergang zwischen Lösungsmittel und Oberfläche kommt, wobei das Lösungsmittel entweder als Elektronendonator (Gleichung 46) oder Elektronenakzeptor (Gleichung 47) wirkt.



Gleichung 46



Gleichung 47

L-X, L-Y – Lösungsmittel, O, Q - Oberflächenmolekül

Die Ladung der Oberfläche ist abhängig von den Donoreigenschaften des Lösungsmittels, welche mit Hilfe der GUTMANN'schen Donorzahl beschrieben werden können (Tabelle 2) [Mon06]. Die GUTMANN'sche Donorzahl ist definiert als die negative Enthalpie der Reaktion der Lewis-Säure Antimonpentachlorid mit einer Base [Huh03].

Tabelle 2: GUTMANN'sche Donorzahlen der verwendete Lösungsmittel

Lösungsmittel	Donorzahl [kcal/mol]
Toluol	0,1
Chloroform	4
Tetrahydrofuran	20

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmitteln handelt es sich bei Toluol und Chloroform um unpolare Lösungsmittel mit sehr geringen Donorzahlen und bei THF um ein polares Lösungsmittel mit starker Donorwirkung. Das bedeutet, weisen die Polymere bzw. die funktionalisierten Nanopartikel einen großen Unterschied in der Polarität zu den Lösungsmitteln auf, kann sich entlang der Polymerkette bzw. an der Oberfläche der funktionalisierten Nanopartikel eine andere Elektronenverteilung als bei gleicher Polarität ausbilden. Dadurch sind andere Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten, Nanopartikel und Polymere, im Lösungsmittel möglich. Es können unter Umständen auch Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen Partikel und Polymer ausgebildet werden.

3.4.4. Sterische Wechselwirkungen

Diese Wechselwirkung spielt hauptsächlich bei der Suspendierung der funktionalisierten Nanopartikel und bei dem Kontakt der Nanopartikel mit den Polymerbürsten eine Rolle. Ist ein Polymer an ein Nanopartikel adsorbiert, beeinflusst das die VAN-DER-WAALS-Anziehungskräfte und Abstoßungseffekte können hervorgerufen werden. Diese Polymerschicht verhindert, dass sich zwei Nanopartikel auf einen Abstand kleiner als $2(r + d)$, wobei r der Partikeldurchmesser und d die Polymerschichtdicke ist, annähern. Ist die Polymerschicht nicht verformbar, kann das beschichtete Nanopartikel als harte Kugel betrachtet werden. Sind die Eigenschaften von der Nanopartikelpolymerschicht und dem Lösungsmittel ähnlich, wird die Anziehung der Partikel untereinander nicht beeinflusst. Sind die Eigenschaften allerdings stark verschieden, verhält sich das Nanopartikel mit Polymerschicht wie ein größerer Partikel und zeigt eine höhere Anziehungskraft als ein unbeschichtetes Partikel [Mac51].

Zusätzlich dazu muss berücksichtigt werden, dass die umgebende Polymerschicht, in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Art des Lösungsmittels, nicht immer dicht genug ist, um als harte Kugel betrachtet zu werden. Die Polymerketten werden sich, je nach Art der Wechselwirkungen, in das Lösungsmittel hinein strecken. Die Schicht wird lockerer und offener, je ähnlicher die Eigenschaften von Polymer und Lösungsmittel sind. Das heißt, nähern sich die Partikel einander an, werden sich die Polymerketten gegenseitig durchdringen, was zu einer Zunahme der lokalen Dichte der Polymersegmente führt. Die Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten hängen demzufolge empfindlich von der Güte des Lösungsmittels ab. Ein schlechtes Lösungsmittel fördert die Durchdringung der Polymerketten und erhöht damit die Wechselwirkungen, während ein gutes Lösungsmittel das Durchdringen verhindert.

Während der Durchdringung wirken osmotische Kräfte, das heißt, Lösungsmittel diffundiert in den Bereich zwischen den Partikeloberflächen, um die

Polymersegmentkonzentration zu senken, wodurch die Partikel auseinander gedrückt werden [Nap83]. Außerdem führt die Verringerung der Freiheitsgrade der Polymerketten zu einer entropischen Abstoßung, um die Entropie des Systems zu erniedrigen [Mac52]. Demzufolge hängt die sterische Stabilisierung von der Konformation der Polymerketten, der Art des Lösungsmittels und dem intra- und intermolekular ausgeschlossenen Volumen ab [Lag97]. Dieses Verhalten tritt bei chemisch ähnlichen Eigenschaften der Polymerketten, auch bei dem Kontakt der funktionalisierten Nanopartikel mit den Polymerbürsten auf. Dadurch werden die Partikel nicht in die Bürste eindringen, sondern auf ihr liegen bleiben.

4. Experimentelle Techniken und Methoden

Nachfolgend werden die verwendeten Materialien aufgelistet, es wird auf die Schichtpräparation des Modellsystems eingegangen und die angewendeten experimentellen Techniken mit den für die Analysen spezifischen Grundlagen werden näher erläutert.

4.1. Materialien

Die verwendeten Materialien werden in Substrat, Polymere, Lösungsmittel und Nanopartikel unterteilt.

Als Substrat für die Polymerfilmpräparation wurden native Siliziumwafer (\varnothing 100 mm) der Firma SiMat Silicon Materials verwendet. Des Weiteren wurden zusätzlich Versuche auf PET-Folie mit PECVD abgeschiedenem Siliziumdioxid (200 μm mit 100 nm SiO_2), bereitgestellt von M. Baier (Fraunhofer IGB), durchgeführt [Wuu05].

In dieser Arbeit wurden die in Tabelle 3 aufgelisteten Polymere und in Tabelle 4 genannten Lösungsmittel verwendet.

Tabelle 3: in dieser Arbeit verwendete Polymere

Polymer	Herstellerangaben
PGMA	Polyglycidylmethacrylat, Polymer Source Inc., M_n 17500 g/mol, PDI 1,70
PNiPAAm	Carboxy terminiertes Poly(N-isopropyl acrylamid), Polymer Source Inc., M_n 56000 g/mol, M_w/M_n 1.40, ρ 1,07 g/cm ³
P2VP	Carboxy terminiertes Poly(2-vinyl pyridin), Polymer Source Inc., M_n 40600 g/mol, M_w/M_n 1.08, Tg 89 °C
PS	Carboxy terminiertes Polystyrol, Polymer Source Inc., M_n 48000 g/mol, M_w/M_n 1.05, Tg 105 °C
PMMA	Poly(methyl methacrylat), Degussa, M_n 48600 g/mol, M_w/M_n 1.84, Tg 108 °C

Tabelle 4: in dieser Arbeit verwendete Lösungsmittel

Lösungsmittel	Herstellerangaben
Toluol	absolut, Sigma Aldrich Co. LLC.
Tetrahydrofuran (THF)	p.A., Fluka GmbH
Chloroform (CHCl_3)	Amylen stabilisiert, Fisher Scientific GmbH

Die Strukturformeln der verwendeten Polymere sind in Abbildung 8 dargestellt.

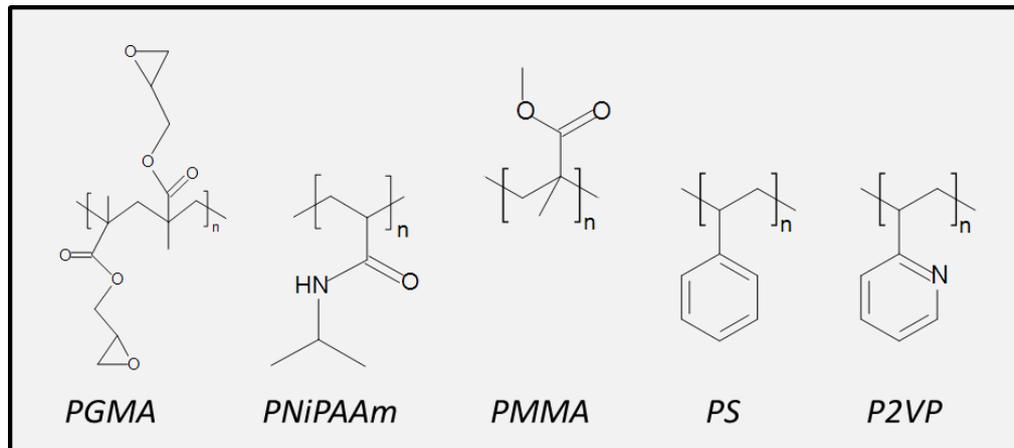


Abbildung 8: Strukturformeln der verwendeten Polymere

Die Nanopartikel wurden am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden von S. Rauch synthetisiert und für die vorliegende Arbeit zur Verfügung gestellt.

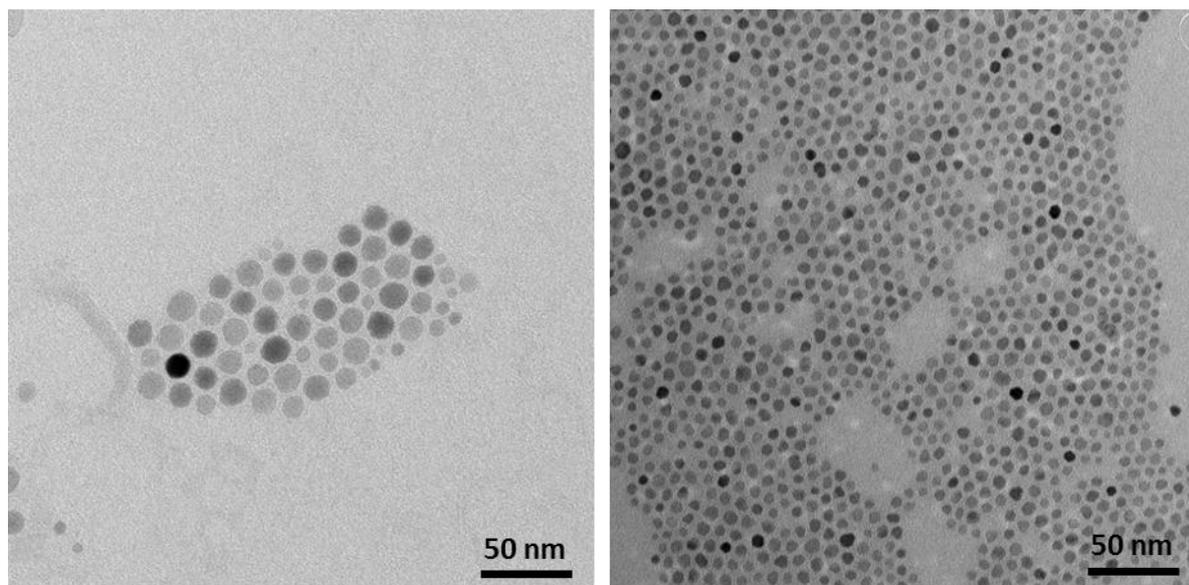


Abbildung 9: links: CoFe_2O_4 -Partikel, rechts: Fe_3O_4 -Partikel (TEM-Aufnahmen) [Kru10], [Rau12b]

Es handelt sich dabei um CoFe_2O_4 -Partikel (Abbildung 9, links) und Fe_3O_4 -Partikel (Abbildung 9, rechts). Die Größe der Nanopartikel wurde unter der Verwendung von zwei Methoden bestimmt: zum einen über eine Bildanalyse von TEM-Bildern der auf TEM-Grids aufgetragenen Nanopartikelsuspension unter Verwendung der Auswertesoftware ITEM, zum anderen über die dynamische Lichtstreuung, bei der der hydrodynamische Radius und daraus der Durchmesser d_{DLS} der Partikel in der Suspension in Hexan ermittelt wurde. Der mittlere Durchmesser der CoFe_2O_4 -Partikel wurde mit $d_{\text{TEM}} = 13,5 \pm 1,4 \text{ nm}$ und $d_{\text{DLS}} = 16,9 \pm 4,6 \text{ nm}$ bestimmt. Für die Fe_3O_4 -Partikel lagen die

Werte bei $d_{TEM} = 6,7 \pm 1,0$ nm und $d_{DLS} = 11,2 \pm 3,5$ nm. Der Durchmesser erscheint bei der Bestimmung mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung größer, die Ursache dafür liegt bei dem angebondenen Oleylamin und der Ölsäure (Verhältnis 1:1), mit denen die Partikel stabilisiert sind (Abbildung 10).

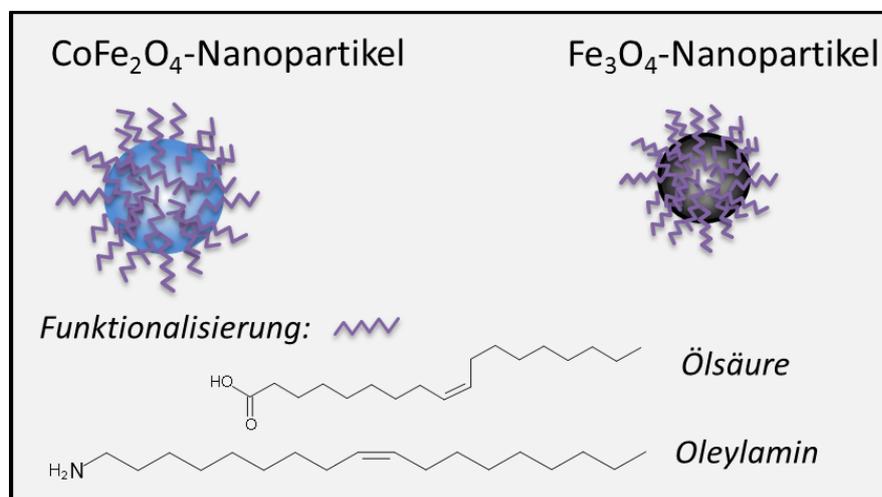


Abbildung 10: Aufbau der funktionalisierten Nanopartikel

Die Nanopartikel wurden in einer Ein-Topf-Synthese durch die Reaktion von Eisen(III)-acetylacetonat und Cobaltacetylacetonat (im Fall von CoFe₂O₄-Partikeln) mit 1,2-Alkandiol, Ölsäure und Oleylamin hergestellt [Sun04, Xie06].

4.2. Schichtpräparation

Die Schichtpräparation der Polymerbürste sowohl des Zwei- als auch des Dreischichtsystems erfolgte mittels Aufschleudern auf nativen Siliziumwafern. Dafür wurde das Substrat mit einem Diamantschneider angeritzt und auf eine Größe von circa 1,8 x 1,0 cm² gebrochen. Zusätzlich zu dem Siliziumsubstrat wurde PET-Folie, auf die Siliziumdioxid mittels PECVD abgeschieden wurde, für die Schichtpräparation verwendet. Dabei sollte kein zu hoher Druck auf die abgeschiedene sehr spröde Siliziumdioxidschicht ausgeübt werden, weswegen unregelmäßige Stücke mit Hilfe einer Rasierklinge zugeschnitten wurden.

Zur Entfernung von groben Schmutzpartikeln und Fetten auf den Wafern wurden diese zuerst in Aceton (p.A., Merck KGaA) oder THF gereinigt. Die weitere Waferreinigung erfolgte mittels ammoniakalischer Wasserstoffperoxidlösung, welche sich aus einer Mischung von Ammoniumhydroxid (p.A., Acros Organics BVBA), Wasserstoffperoxid (30 %, Merck KGaA) und Wasser (Millipore) im Verhältnis 1:1:6 zusammensetzt. Bei einer Temperatur von 70 °C wurden organische Substanzen sowie Metallverunreinigungen entfernt und die Siliziumoberfläche OH-funktionalisiert. Nach der Reinigung mit

naszierendem Wasserstoff wurden die Wafer in Wasser neutralisiert und unter Stickstoffstrom getrocknet.

Die PET-Folien wurden auf Grund ihrer chemischen Unbeständigkeit gegenüber konzentrierten Laugen und Säuren mit reinem Ethanol (100 %, Merck KGaA) und Aceton abgespült und ebenfalls unter Stickstoffstrom getrocknet.

Nach der Substratreinigung erfolgte sofort die Schichtpräparation der PGMA-Haftvermittlerschicht (0,02 M% in CHCl_3 , 100 μl je Wafer) durch Aufschleudern bei 2000 rpm für 10 Sekunden mit einer Beschleunigung von 1000 rpm. Anschließend wurden die Schichten 20 Minuten bei 100 °C unter Vakuum getempert.

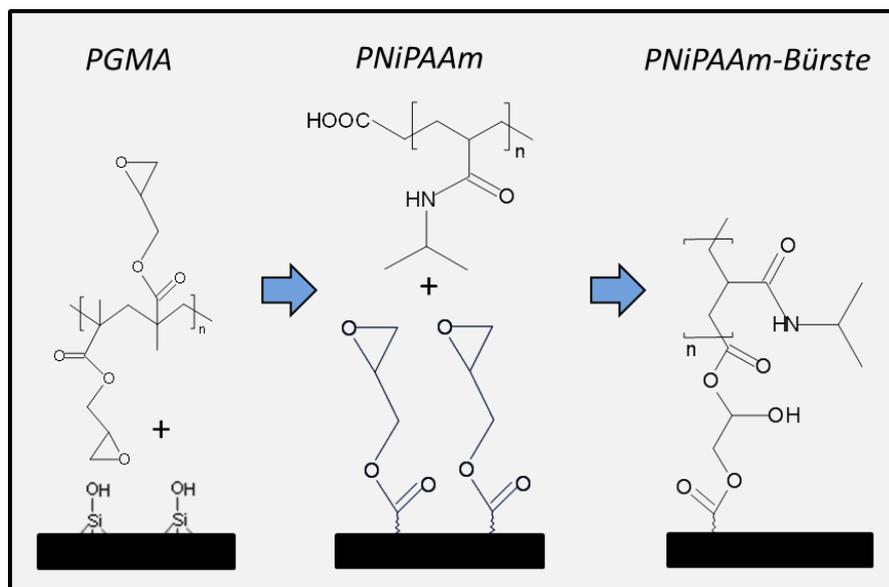


Abbildung 11: Reaktionsschema der Präparation der PNiPAAm-Bürsten

Dieser Schritt diente der Verankerung des PGMA am Siliziumwafer unter der Reaktion der Ethergruppen des PGMA mit den Hydroxylgruppen des Siliziumoxids zu Silylether (Abbildung 11). Die PGMA-Schichtdicke wurde danach stichprobenartig mittels Ellipsometrie charakterisiert.

Die weitere Schichtpräparation variierte geringfügig je nach gewünschtem Schicht-System. Im Allgemeinen wurden die Polymerlösungen (mit oder ohne Nanopartikel) bei 3000 rpm für 25 Sekunden und einer Beschleunigung von 1000 rpm auf die Haftvermittlerschicht aufgeschleudert.

Als Grundlage für alle Mehrschichtsysteme wurde auf die Haftvermittlerschicht zuerst eine PNiPAAm-Schicht (0,8 M% in THF, 120 μl je Wafer) aufgebracht. Diese wurde dann in einem Tempersschritt bei 150 °C im Vakuumofen für 4 Stunden an die PGMA-Schicht angebunden. Hierbei reagierte die terminale Säuregruppe des PNiPAAms unter Bildung eines Esters mit der Epoxygruppe des PGMA. Die gewünschte Pfropfdichte wurde dabei über die Dauer der Temperung eingestellt. Danach wurde nicht gebundenes PNiPAAm

über Nacht in THF extrahiert, in Chloroform gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Schichtdicke wurde vor und nach dem Tempern mittels Ellipsometrie bestimmt.

In Vorversuchen wurden Nanopartikel (CoFe_2O_4 , 13 nm oder Fe_3O_4 , 7 nm) direkt mit dem PNiPAAm (gelöst in THF (absolut, Sigma Aldrich Co. LLC.) 1,3 M%) in verschiedenen Massekonzentrationen (20 M%, 25 M%, 30 M% bzgl. Polymer) gemischt und auf die Haftvermittlerschicht aufgeschleudert. Diese Systeme wurden direkt charakterisiert und mit gleichen Systemen, bei denen die PNiPAAm-Moleküle für 4 Stunden bei 150 °C unter Vakuum an das Substrat angebunden und nicht gebundenes PNiPAAm über Nacht in THF entfernt wurde, verglichen.

Für das Zweischichtsystem wurde die Nanopartikelschicht (Fe_3O_4 -Partikel, verschiedene Konzentrationen 0,1 – 2,0 mg/ml, dispergiert in THF, 120 μl je Wafer) bei gleichen Bedingungen wie die PNiPAAm-Schicht aufrotiert. Hier erfolgte die Schichtdickenbestimmung über den Scratch-Test mit der Rasterkraftmikroskopie.

Das Dreischichtsystem unterschied sich dahingehend, dass eine weitere Polymerschicht auf das Zweischichtsystem aufgebracht wurde, um die Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln und diesem Polymer zu charakterisieren. Als Polymere wurden P2VP, PNiPAAm, PS und PMMA verwendet. Jedes dieser Polymere wurde in drei verschiedenen Lösungsmitteln (THF, CHCl_3 und Toluol) mit 0,8 M% gelöst und auf das Zweischichtsystem unter oben genannten Bedingungen (100 μl je Wafer) aufgeschleudert. Danach wurde die Schichtdicke mittels Scratch-Test ermittelt. Das Dreischichtsystem wurde direkt nach der Präparation und nach zusätzlicher Temperung (2 Stunden, 130 °C (> Tg)) charakterisiert.

Für die Bestimmung der Oberflächenenergie der reinen Polymere mittels Kontaktwinkelmessungen wurden die Polymerlösungen unter den gleichen Bedingungen unmittelbar auf die PGMA beschichteten Wafer aufgebracht und es wurde der Einfluss der thermischen Behandlung sowie des Lösungsmittels auf das Benetzungsverhalten untersucht.

Des Weiteren wurden Kontaktwinkel- und XPS-Untersuchungen an einer reinen Nanopartikelschicht durchgeführt. Dafür wurde die Nanopartikelsuspension (2 mg/ml) zweimal nacheinander auf einen PGMA beschichteten Wafer mittels Aufschleudern (3000 rpm, 1000 rpm, 25 s) aufgebracht, wodurch der Wafer komplett mit Nanopartikeln bedeckt war.

4.3. Charakterisierung der Schichtdicke

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden zwei Methoden verwendet: die Ellipsometrie für reine Polymerschichten und die Analyse eines Kratzers mittels Rasterkraftmikroskopie

für Nanopartikel-Polymersysteme. Letzteres System konnte auf Grund nicht vorhandener Schichtmodelle nicht mittels Ellipsometrie untersucht werden. Des Weiteren haben Rauch et al. herausgefunden, dass Ellipsometrieuntersuchungen an vergleichbaren Systemen nur bis zu 4 M% Nanopartikel bzgl. Polymer möglich sind, das heißt, solange sich keine Nanopartikel an der Oberfläche befinden [Rau12].

4.3.1. Ellipsometrie

Mittels Ellipsometrie kann der komplexe Brechungsindex und die Schichtdicke dünner Filme zerstörungsfrei ermittelt werden. Dabei wird die Änderung des Polarisationszustandes des eingestrahnten, polarisierten Lichts nach erfolgter Reflexion an einer planaren, glatten Probenoberfläche detektiert [Azz77; Fuj07; Tom05].

Elektromagnetische Lichtwellen bestehen aus einem elektrischen und einem magnetischen Feldanteil. Der elektrische Feldanteil kann in zwei orthogonale Komponenten aufgeteilt werden: den parallel zur Einfallsebene polarisierten ($|\vec{E}_p|$) und den senkrecht zur Einfallsebene polarisierten ($|\vec{E}_s|$) Anteil. Der Polarisationszustand von Licht kann durch das Amplitudenverhältnis ($\frac{|\vec{E}_p|}{|\vec{E}_s|}$) und die Phasendifferenz ($\delta_p - \delta_s$) beschrieben werden. In den meisten Fällen liegt das reflektierte Licht elliptisch polarisiert vor, das heißt $|\vec{E}_p| \neq |\vec{E}_s|$ und $\delta_p \neq \delta_s$. Die Grenzfälle der elliptischen Polarisation sind der lineare ($|\vec{E}_p| = |\vec{E}_s|$; $\delta_p = \delta_s = 0^\circ$ oder 180°) und der zirkulare ($|\vec{E}_p| = |\vec{E}_s|$; $\delta_p - \delta_s = 90^\circ$) Polarisationszustand. Die Änderung der Polarisation bei der Reflexion wird durch das relative Amplitudenverhältniss $\tan\Psi$ (Gleichung 48) und durch die relative Phasenverschiebung Δ (Gleichung 49), bezogen auf den einfallenden (e) und reflektierten (r) Lichtstrahl, beschrieben.

$$\tan\Psi = \frac{|\vec{E}_p^r|/|\vec{E}_s^r|}{|\vec{E}_p^e|/|\vec{E}_s^e|}$$

Gleichung 48

$$\Delta = (\delta_p^r - \delta_s^r) - (\delta_p^e - \delta_s^e)$$

Gleichung 49

$\tan\Psi$ - relatives Amplitudenverhältnis, \vec{E}_p, \vec{E}_s - elektrischer Feldvektor des parallel/senkrecht polarisierten Lichts, Δ - relative Phasenverschiebung, $(\delta_p - \delta_s)$ - Phasendifferenz, e - elliptisch, r - zirkular

Die beiden Parameter $\tan\Psi$ und Δ werden außer von experimentellen Parametern (Einfallswinkel, Wellenlänge) unmittelbar von der Schichtdicke und den optischen Konstanten der zu charakterisierenden Schicht, des Substrats und des umgebenden Mediums beeinflusst. Diese Abhängigkeiten werden mit Hilfe der komplexen

Reflexionskoeffizienten (R_p und R_s) in der Fundamentalgleichung der Ellipsometrie beschrieben (Gleichung 50).

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}$$

Gleichung 50

$\tan \Psi$ - relatives Amplitudenverhältnis, Δ - relative Phasenverschiebung, R_p - Reflexionskoeffizient des parallel zur Einfallsebene polarisierten Lichts, R_s - Reflexionskoeffizient des senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Lichts

Der Quotient der Koeffizienten ist abhängig von dem komplexen Brechungsindex des Substrates N_s und der einzelnen Schichten N_j , dem Brechungsindex des umgebenden Mediums n_0 , dem Einfallswinkel Φ_0 , der Wellenlänge λ sowie der Schichtdicke d_j . Der komplexe Brechungsindex setzt sich aus dem Brechungsindex n (Realteil) und dem Extinktionskoeffizienten k (Imaginärteil) des Materials zusammen (Gleichung 51).

$$N_k(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda)$$

Gleichung 51

N_k - komplexe Brechungsindex, λ - Wellenlänge, n - Realteil des Brechungsindex, k - Imaginärteil des Brechungsindex

Beide Parameter sind keine „festen“ Materialkonstanten, sie ändern sich in Abhängigkeit von der Temperatur und der Wellenlänge. Die Fundamentalgleichung der Ellipsometrie wurde für homogene, glatte und isotrope Schichtsysteme abgeleitet.

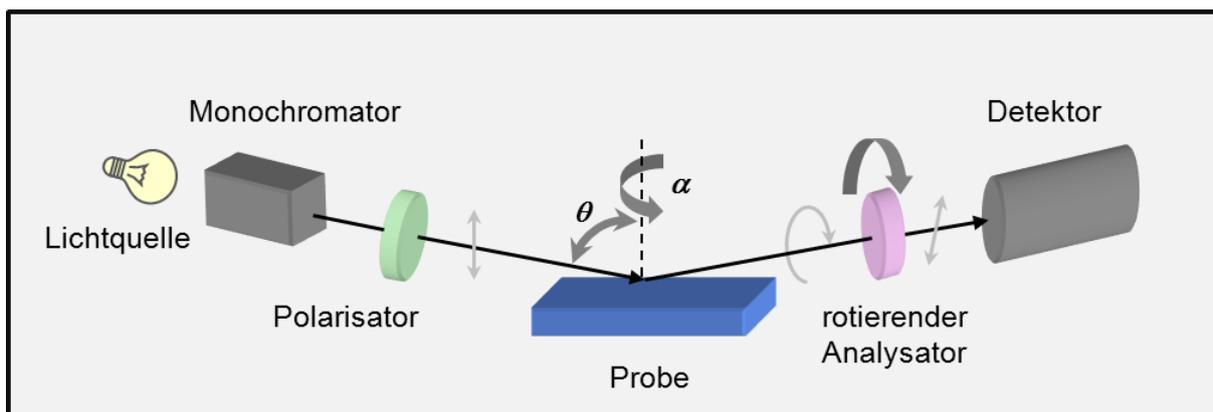


Abbildung 12: Reflexion von linear polarisiertem Licht an einer Oberfläche

Im ellipsometrischen Experiment trifft ein (meist) linear polarisierter Lichtstrahl auf die Probenoberfläche und wechselwirkt dort mit dieser, so dass der Polarisationszustand elliptisch wird (Abbildung 12). Bei dem abgebildeten Rotating-Analyzer-Ellipsometer werden winkelabhängige Lichtintensitäten detektiert und über eine Fourier-Analyse in die ellipsometrischen Parameter $\tan \Psi$ und Δ umgerechnet. Die Analyse der optischen

Konstanten und Materialparameter basiert auf einem optischen Schichtmodell (Abbildung 13), welches die Probe beschreibt. Das in dieser Arbeit verwendete Modellsystem wurde durch das folgende Schichtmodell beschrieben: Siliziumsubstrat ($n = 3,8580$), Siliziumdioxidschicht ($n = 1,4598$), PGMA-Haftvermittlerschicht ($n = 1,525$) und PNiPAAm-Schicht ($n = 1,4859$), wobei sich die Brechungsindices n auf die Wellenlänge 632,5 nm beziehen (Abbildung 13). In einem iterativen Verfahren werden üblicherweise die Dicke und gegebenenfalls der Brechungsindex der Schicht (hier: nichtabsorbierend, d.h. $k = 0$) so lange variiert, bis die damit berechneten (generierten) theoretischen Werte möglichst exakt mit den experimentellen Daten übereinstimmen (best fit).

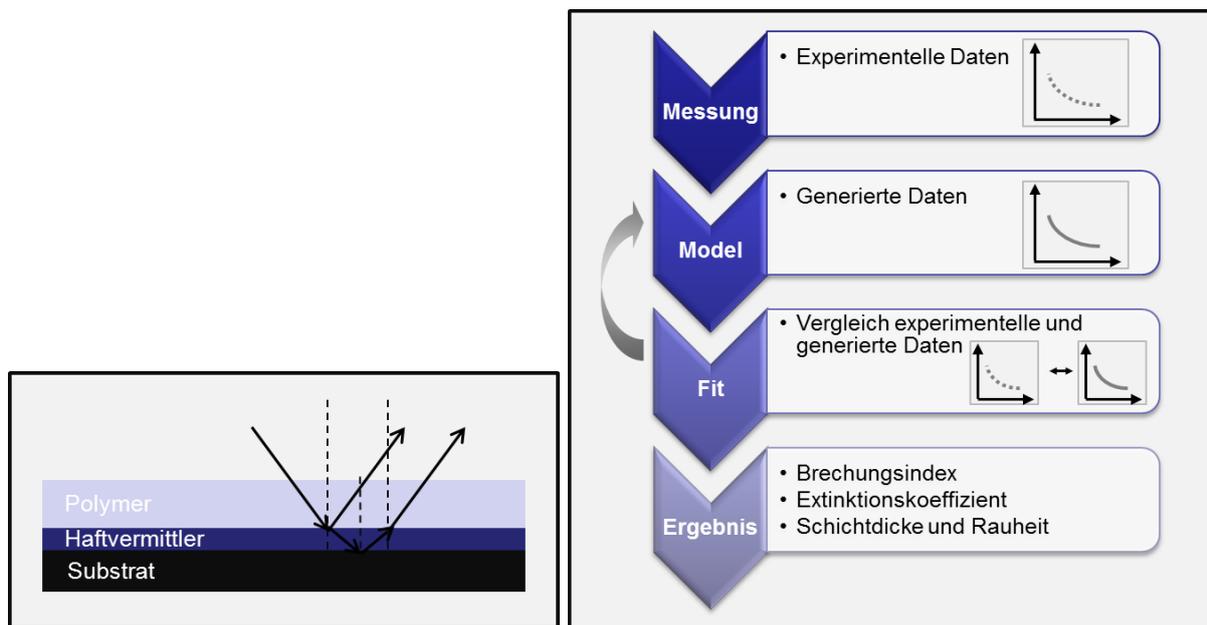


Abbildung 13: Schichtmodell und Schema des iterativen Verfahrens zur Bestimmung der Materialparameter

Neben dem Brechungsindex, der Schichtdicke und dem Extinktionskoeffizienten der Schichten können prinzipiell aus spektralellipsometrischen Daten auch Aussagen über die Zusammensetzung, Homogenität, Oberflächenrauheit, Kristallinität sowie Anisotropie der einzelnen Schichten getroffen werden.

Die Schichtdicke der dünnen Polymerfilme in dieser Arbeit wurde mit einem einfachen Einwellenellipsometer SE400adv (mit HeNe Laser) der Firma SENTECH bei einem Einfallswinkel von 70° bestimmt. Der Gerätefehler wird für $\tan \Psi$ und Δ mit $0,002^\circ$ angegeben. Für die Polymerproben, in denen die Nanopartikel enthalten waren, konnte damit allerdings keine zufriedenstellende Bestimmung der Schichtdicke durchgeführt werden, da die verwendeten Nanopartikelkonzentrationen die Grenze von 4 M% Nanopartikel bzgl. Polymer weit überschritt [Rau12].

4.3.2. Scratch-Test mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Bei Systemen, die Nanopartikel enthielten, wurde die Schichtdicke mittels Rasterkraftmikroskopie bestimmt. Dazu wurde in das Schichtsystem mittels einer scharfen Kanüle oder Rasierklinge ein 20 – 50 µm breiter Kratzer eingebracht und an dieser Stelle ein Topographiebild (wie unter 4.4.1) aufgenommen. Die Tiefe des Kratzers wurde anhand des Querschnitts des AFM-Bilds bzw. der Stufenhöhenfunktion der AFM-Auswertesoftware ermittelt. Dabei wurde die Schichtdicke zwischen Kratzerboden und Probenoberfläche über 3 Bilder mit je 4 – 8 Messwerten pro Bild gemittelt.

4.4. Charakterisierung der Oberflächentopographie und –morphologie

Die Charakterisierung der Probenoberfläche mit Hilfe unterschiedlicher Methoden bei Polymer-Nanopartikelsystemen gibt nicht nur Aufschluss über die Topographie oder Morphologie der Grenzschicht zur Luft, sondern lässt auch Aussagen über darunter liegende Strukturen zu. So ist es zum Beispiel möglich, mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie im Phasenkontrast mit Polymer bedeckte Nanopartikel sichtbar zu machen. Eine weitere Methode, mit der tiefere Nanopartikelstrukturen weitaus besser sichtbar gemacht werden können, ist die Rasterelektronenmikroskopie.

4.4.1. Rasterkraftmikroskopie

Die Oberflächenanalyse wurde unter anderem mit der Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic force microscopy; AFM oder Scanning force microscopy; SFM) mit einem Dimension 3100 (Veeco Instruments, USA), welches mit einem Nanoscope-V-Controller ausgestattet ist, durchgeführt. Die Messung erfolgte im Soft Tapping Mode mit einem Cantilever (Multi 75, Budget Sensor) bei einer Resonanzfrequenz von ca. 75 kHz und mit einer Amplitude von ca. 75 % der ungedämpften Schwingung. Im Tapping Mode (intermittierender Modus) wird der Cantilever mit einer festen Frequenz, welche nahe der Resonanzfrequenz ist, angeregt. Die entstehenden Wechselwirkungskräfte zwischen Cantilever und Probenoberfläche dämpfen die Schwingung, wodurch es zu einer Änderung der Phase und Schwingungsamplitude kommt. Dabei wird die Schwingungsamplitude als Regelsignal für das Abrastern der Probenoberfläche genutzt. Ein Regelkreis passt über ein Piezoelement die Lage des Cantilevers so an, dass die Amplitude konstant bleibt, so dass die Bewegung des Piezoelements der Probenoberfläche folgt. Diese Messvariante ist üblich bei Analysen unter Umgebungsbedingungen, aber auch in Flüssigkeiten.

Im Phasenbild werden die Wechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Cantilever sichtbar gemacht. Unterschiedliche Wechselwirkungen bewirken eine unterschiedliche Phasenverschiebung der Cantileverschwingung. Je nach Dämpfung des Cantilevers unterscheidet man den Adhäsions- oder Hart-Weich-Kontrast. Mit Letzterem kann man zum Beispiel Partikel, welche sich unter der Oberfläche befinden, sichtbar machen. Es wurden Topographie- und Phasenbilder verschiedener Größen (10 x 5 µm², 2 x 1 µm², 0,5 x 0,25 µm²) aufgenommen. Anhand dieser Bilder wurde das quadratische Mittel der Rauheit R_q (RMS – roughness mean square error) für eine Fläche mit einer definierten Größe, bestehend aus M x N Bildpunkten, bestimmt (Gleichung 52).

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{M N} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N |z^2(x_m; y_n)|}$$

Gleichung 52

R_q – Mittelwert der Rauheit, M,N – Anzahl der Bildpunkte in x- und y-Richtung, z – Probenhöhe an den entsprechenden Bildpunkten x_m, y_n , x_m, y_n – Bildpunkte, m, n – laufende Nummer der Bildpunkte

Dabei kann bei einem RMS-Wert < 0,5 nm von einer ebenen bzw. glatten Oberfläche gesprochen werden.

4.4.2. Rasterelektronenmikroskopie

Eine weitere Methode zur Oberflächencharakterisierung ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl. Scanning electron microscopy; SEM). Alle Analysen wurden mit dem Neon 40EsB Crossbeam der Firma Carl Zeiss NTS GmbH durchgeführt. In Abbildung 14 ist der schematische Aufbau des benutzten REM dargestellt.

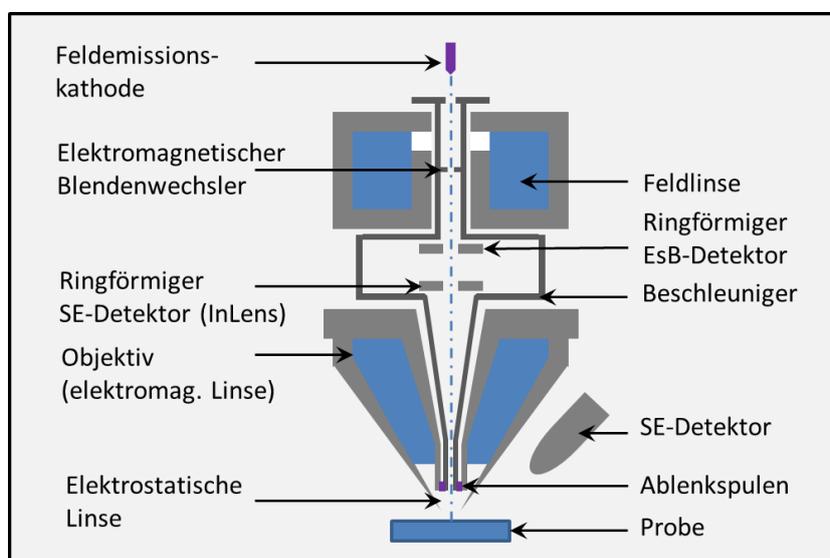


Abbildung 14: Aufbau des verwendeten Rasterelektronenmikroskops [Zei12]

Das verwendete Gerät ist mit einer Schottky-Feldemissionsquelle und mit drei verschiedenen Detektoren ausgestattet. Jeder dieser Detektoren liefert dabei verschiedene Informationen über die Probe (Abbildung 15) [Sch94].

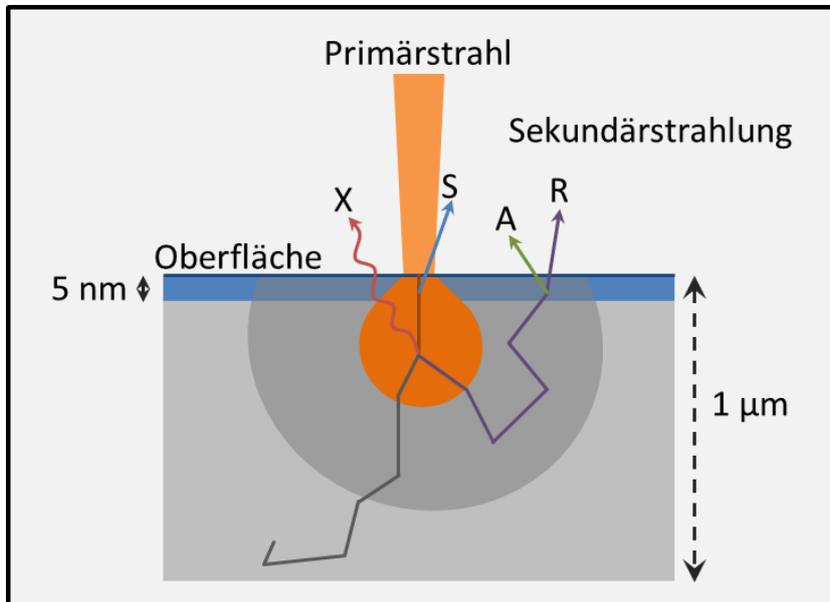


Abbildung 15: Primärstrahl der auf Probe trifft und verschiedene Arten an Sekundärstrahlung erzeugt

Trifft ein Primärstrahl mit einer bestimmten Energie auf eine Probe, so werden die Elektronen mehrfach elastisch und unelastisch gestreut, wodurch es zu einer Abbremsung der Elektronen kommt. Es kommt zur Ausbildung einer Elektronenbirne, mit einer materialspezifischen Ausdehnung und Tiefe (Abbildung 15) [Col08]. Die Elektronen, die die Probe nach den verschiedenen Streuprozessen wieder verlassen, werden Sekundärstrahlung genannt. Es werden Rückstreuelektronen (R), Sekundärelektronen (S), AUGER-Elektronen (A) und Röntgenstrahlen (X) emittiert. Die mit dem EsB-Detektor aufgefangenen Rückstreuelektronen erfahren dabei hauptsächlich elastische Streuprozesse und nur wenige unelastische Streuprozesse. Ein derartiges Signal liefert wichtige Informationen über die Zusammensetzung des Materials, da die Streuwahrscheinlichkeit stark von der Ordnungszahl der streuenden Atome abhängig ist. Man erhält außerdem Informationen aus tieferen Probenregionen ($< 1 \mu\text{m}$), da die Elektronen aus dem gesamten Volumen stammen, in das die Primärelektronen eindringen. Für den Nachweis von Rückstreuelektronen aus tieferen Schichten ist es notwendig, dass sich metallische bzw. Substanzen, die einen hohen Rückstreukoeffizienten aufweisen, in der Polymerprobe befinden, damit eine hohe Rückstreuelektronendichte entsteht. Bei einer geringen Beschleunigungsspannung (z.B. 1 kV) werden Strukturen an der Oberfläche sichtbar. Wird diese schrittweise erhöht, dringt der Strahl tiefer ein, wobei sich die Informationen aus tieferen Schichten zunächst mit denen von der Oberfläche überlagern. Ab einer

Beschleunigungsspannung von ca. 3 kV sind nur Strukturen, die sich in tieferen Regionen befinden, als helle Strukturen erkennbar. Auf Grund dessen ist es möglich, Aussagen zur vertikalen Verteilung der Nanopartikel zu erhalten, ohne dass ein Querschnitt angefertigt werden muss. Dabei ist zu beachten, dass es sich um eine qualitative Methode handelt und die Eindringtiefe der Elektronen vom jeweiligen Materialsystem abhängig ist.

Die vom SE-Detektor (Everhart-Thornley-Detektor) aufgefangenen Sekundärelektronen stammen aus oberflächennahen (< 5 nm) Schichten, da Sekundärelektronen aus tieferen Probenregionen auf Grund ihrer geringen Energie nicht an die Oberfläche gelangen. Sie liefern nur geringe Informationen über die Materialzusammensetzung, bilden aber die Topographie der Oberfläche ab, da ihre Entstehungswahrscheinlichkeit stark von der Orientierung der Austrittsfläche abhängt. Da sich der SE-Detektor schräg über der Probe in der Probenkammer befindet, detektiert er Sekundärelektronen aus einem größeren Bereich.

Der InLens-Detektor befindet sich direkt im Strahlengang und detektiert Sekundärelektronen, die durch das Magnetfeld des Objektivs in den Strahlengang gelenkt werden. Aus diesem Grund ist es möglich, bei einem geringen Arbeitsabstand und bei einer niedrigen Beschleunigungsspannung des Primärstrahls hochaufgelöste Bilder der Probe mit einer hohen Schärfentiefe zu erhalten.

Neben den bereits näher erläuterten Elektronenarten kann auch Röntgenstrahlung entstehen. Dies geschieht, wenn in einem ionisierten Atom ein Hüllenelektron mit hohem Niveau auf das niedrigere Energieniveau der Elektronenlücke springt. Tritt die dabei frei werdende Energie nicht als charakteristische Röntgenstrahlung aus, sondern wird auf ein anderes Elektron übertragen, entsteht ein AUGER-Elektron, welches dann das Atom verlässt.

Üblicherweise müssen Polymerfilme, in denen keine metallischen Bestandteile enthalten sind, mit einer leitenden Schicht, wie zum Beispiel Platin oder Kohlenstoff, bedampft werden, um Aufladungen der Polymeroberfläche zu verhindern.

Zur Charakterisierung der Nanopartikelverteilung wurden Bilder mit verschiedenen Vergrößerungen im Bereich von 300 – 100.000x bei Beschleunigungsspannungen von 1,0 – 5,0 kV aufgenommen. Von Proben, bei denen keine klare Aussage zur vertikalen Partikelverteilung mit Hilfe des REM möglich war, wurden Querschnitte für TEM-Untersuchungen mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB) präpariert.

4.5. Charakterisierung der Oberflächenspannung von Polymeroberflächen und Polymerlösungen

Das Benetzungsverhalten der Polymere wurde an dünnen Schichten auf Siliziumwafer mit Hilfe von dynamischen Kontaktwinkelmessungen mit Wasser untersucht. Dazu wurde ein OCA 35L der Firma DataPhysics sowie die implementierte Software SCA20 zur Durchführung bzw. Auswertung der Messungen verwendet.

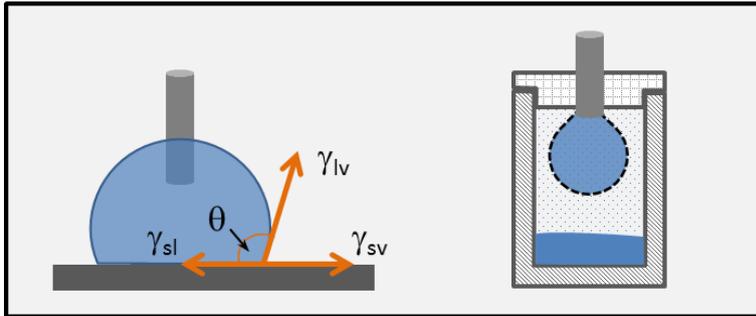


Abbildung 16: Kontaktwinkelbestimmung am liegenden Tropfen (links), achsensymmetrische Tropfenprofilanalyse eines hängenden Tropfens (rechts)

Wie in Abbildung 16, links dargestellt, wurden die Kontaktwinkel am liegenden Tropfen mit Nadel im Tropfen (sessile drop (needle in)) im Dreiphasenkontaktpunkt flüssig-fest-gasförmig bestimmt. Bei diesen Messungen wird zuerst ein Tropfen mit einem definierten Volumen ($3 \mu\text{l}$) vorgelegt und danach die Kanüle ($\varnothing 0,206 \text{ mm}$) zentrisch in den Tropfen eingetaucht. Im Anschluss daran wird während der Vergrößerung ($+ 10 \mu\text{l}$, $0,1 \mu\text{l/s}$) und der Verkleinerung ($- 13 \mu\text{l}$, $0,1 \mu\text{l/s}$) des Tropfenvolumens ein Video mit einer Bildsequenz von ca. 3 Bildern/s aufgenommen. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgt unter Verwendung der Tangentenmethode mit einem Fehler von $2^\circ - 3^\circ$ [Jac95].

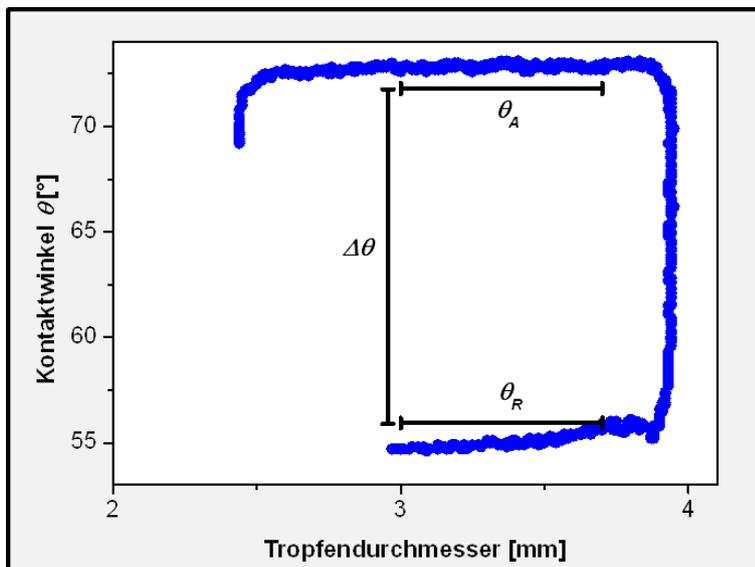


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Bestimmung des Fortschritt- und Rückzugswinkels sowie der Kontaktwinkelhysterese anhand von Messdaten eines Polymerfilms

Ist der Winkel während der Volumenvergrößerung konstant, wird der Fortschrittswinkel (θ_A) bestimmt (Abbildung 17). Analog dazu erfolgt die Ermittlung des Rückzugswinkels (θ_R) bei Verkleinerung des Tropfens. Die Differenz zwischen den beiden Winkeln bezeichnet man als Kontaktwinkelhysterese $\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$. Diese wird durch viele Faktoren beeinflusst, vor allem durch die Rauheit der Oberfläche, Quellungsprozesse, chemische Heterogenität und die Umorientierung von oberflächennahen Molekülgruppen. Daraus lassen sich Informationen über die Morphologie, chemische Zusammensetzung und Reorientierungsprozesse der Oberfläche ableiten [Goo92]. Für die Bestimmung der Festkörperoberflächenspannung müssen die Oberflächen idealerweise glatt, unlöslich, homogen, isotrop und chemisch inert gegenüber dem Lösungsmittel sein.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung der verwendeten Polymerlösungen erfolgte mittels achsensymmetrischer Tropfenprofilanalyse (ADSA) [Gru96] eines hängenden Tropfens (pendant drop; Abbildung 16, rechts) in gesättigter Dampfphase. Dabei geht man davon aus, dass der Tropfen an einer Kanüle bei seinem maximalen Volumen eine charakteristische Form und Größe annimmt, aus der die Oberflächenspannung ermittelt werden kann. Die Voraussetzung dafür ist, dass sich der Tropfen im hydromechanischen Gleichgewicht befindet. Der analytisch-geometrischen Beschreibung eines rotations-symmetrisch hängenden Tropfens liegt die LAPLACE-Gleichung (Gleichung 53) der Kapillarität zu Grunde [Li96].

$$\Delta P = \gamma_{lv} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \Delta P_0 + \Delta \rho g h_T$$

Gleichung 53

ΔP – Druckdifferenz zwischen Innen- und Außenseite des Tropfens, γ_{lv} – Oberflächenspannung flüssig-gas, r_1, r_2 – Hauptkrümmungsradien des Tropfens, ΔP_0 – Druckdifferenz am Scheitelpunkt des Tropfens, $\Delta \rho$ – Dichtedifferenz zwischen Tropfenflüssigkeit und Umgebung, g – Schwerebeschleunigung, h_T – Höhe des Tropfens

Im hydromechanischen Gleichgewicht ergibt sich der höhenabhängige LAPLACE-Druck aus der Krümmung der Tropfenkontur an dieser Stelle. Dieser resultiert aus den senkrecht aufeinander stehenden Krümmungsradien. Die LAPLACE-Gleichung beschreibt den Druckunterschied ΔP unter und über einem gekrümmten Oberflächenausschnitt eines Tropfens mit den Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 . Die Druckdifferenz zwischen der Innen- und Außenseite des Tropfens wird durch die Oberflächenspannung γ_{lv} bewirkt.

Bei der Auswertung wird so lange ein Tropfenprofil, basierend auf der LAPLACE-Gleichung, an das experimentell ermittelte Profil angenähert, bis der kleinste gemittelte Fehler erreicht ist und somit die Oberflächenspannung bestimmt ist.

4.6. Präparation der Probenquerschnitte

Die Präparation der Probenquerschnitte erfolgte mit mehreren Methoden in Abhängigkeit vom verwendeten Substrat.

Um die vertikale Verteilung der Nanopartikel charakterisieren zu können, wurden Brüche (bei Raumtemperatur oder unter Kryobedingungen), Schliffe oder Anschnitte mittels FIB oder Ultramikrotomie präpariert und diese anschließend mit AFM oder REM untersucht.

Für TEM-Untersuchungen werden sehr dünne Probenquerschnitte benötigt, damit diese von Elektronen durchstrahlt und somit charakterisiert werden können. Im Fall der mit Siliziumdioxid beschichteten PET-Folie war es möglich, die Querschnitte mittels Ultramikrotomie herzustellen. Für die Proben, die Siliziumwafer als Substrat haben, wurden dünne Lamellen mittels FIB präpariert.

4.6.1. Ultramikrotomie

Die Querschnittspräparation der mit Siliziumdioxid beschichteten PET-Folien erfolgte mit dem Ultramikrotom EM UC 6 der Firma Leica unter Verwendung von Diamantmessern der Firma Diatome. Dafür wurden die verwendeten Proben mit einer Rasierklinge vorgeschritten und mit einem Trimmesser vorgetrimmt (Abbildung 18).

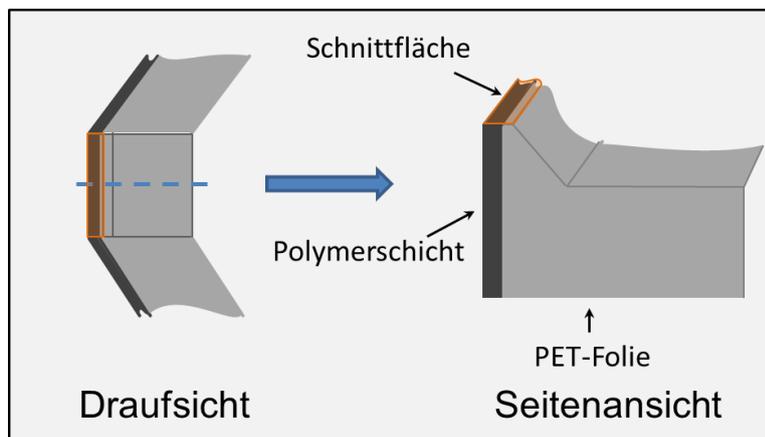


Abbildung 18: Ansichten des getrimmten Profils

Dabei wurden die Seiten geglättet und die Querschnittsbreite und -länge vorbestimmt. Die Querschnittspräparation an sich erfolgte unter Verwendung eines oszillierenden Diamantmessers (35°) mit einem Messertrog. Dadurch wird im Vergleich zu normalen Messern die Stauchung und Kompression des Schnitts verringert. In dieser Arbeit wurden verschiedene Schnitttechniken verwendet, zum einen das Trockenschneiden und zum anderen das Nassschneiden, bei dem als Abschwemmflüssigkeit Wasser verwendet wurde.

Beim Trockenschneiden ist die Schnittaufnahme wesentlich schwieriger und es kann zu stärkeren Kompressionen des Schnittes kommen, wobei der Vorteil darin liegt, dass die Abschwemmflüssigkeit keinen Einfluss auf die Probe hat. Verwendet man hingegen das Nassschneiden, werden die Kompressionen des Schnittes verringert und die Schnittaufnahme gestaltet sich leichter. Die Schnitte wurden mit einer Perfect Loop (Nassschneiden) oder einer Wimper auf die Trägernetzchen (Kohlefilmnetzchen – 200 mesh, Formvarnetzchen – 200 mesh) überführt.

Trimmbedingungen:

Trimmmesser – 35°; Kippwinkel – 8°, Schnittgeschwindigkeit – 100 mm/s, Schnittdicke – 500 nm

Schnittbedingungen:

oszillierendes Messer – 35°, Kippwinkel – 6°/8°, Oszillationsparameter – 33,8 kHz & 10 V, Schnittgeschwindigkeit – 0,6 mm/s & 1 mm/s, Schnittdicke – 60 nm/ 70 nm

4.6.2. Focused Ion Beam

Die Querschnittspräparation mittels Ultramikrotomie ist für Proben, die Siliziumwafer als Substrat verwenden, ungeeignet, da Siliziumwafer nicht mit einem Diamantmesser geschnitten werden können. Deswegen wurden die Querschnitte mittels fokussiertem Ionenstrahl an einem Neon 40EsB Crossbeam der Firma Carl Zeiss AG angefertigt.

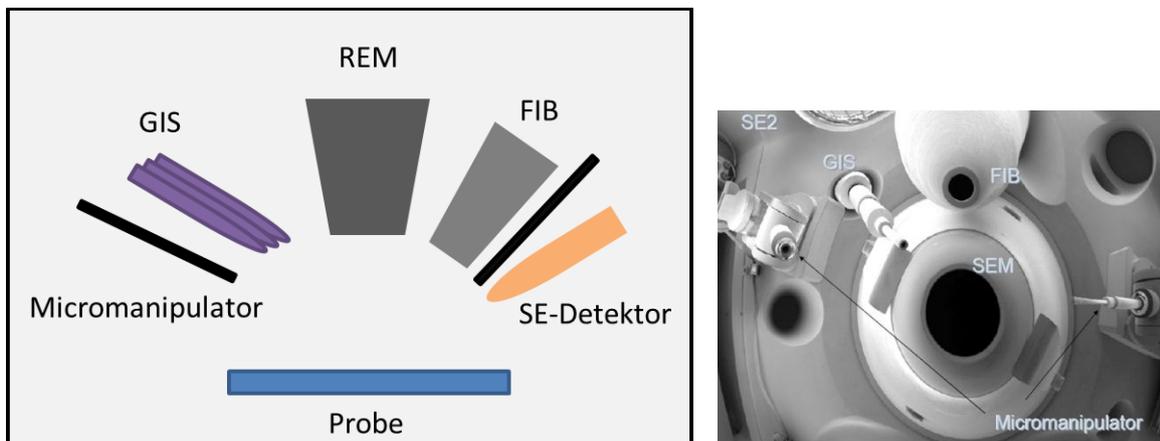


Abbildung 19: links: schematischer Querschnitt einer Crossbeam-Arbeitsstation; rechts: Innenansicht

Unter Crossbeam versteht man, dass eine Ionenquelle (FIB) in einem festen Winkel zu einer Elektronenquelle (REM) installiert ist (Abbildung 19). Damit ist es möglich, mit dem Ionenstrahl Oberflächen zu bearbeiten, während man mit dem Elektronenstrahl den Fortschritt überwacht. Der Galliumionenstrahl hat eine Auflösung von 7 nm bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV. Die Beschleunigungsspannung ist zwischen 4 und 30 kV und der Strom zwischen 10 pA und 10 nA variierbar. Das Neon 40EsB ist außerdem

mit einem 5-Kanal-Gasinjektionssystem (GIS) ausgestattet, womit es möglich ist, Platin, Wolfram, Siliziumoxid, Wasser und Fluor kontrolliert in den Probenraum einströmen zu lassen. Mit dem Neon 40EsB können gezielt Strukturen auf der Oberfläche abgeschieden (z.B. Platin) oder Strukturen unter Verwendung von Wasser oder Xenondifluorid in die Oberfläche geätzt werden.

Vor der Querschnittspräparation wurden auf die Oberfläche der Proben zuerst eine Kohlenstoffschicht (ca. 10 nm) und eine Platinschicht (30 nm) mit Hilfe eines Sputtercoaters (Leica EM SCD 500) als Schutzschichten aufgebracht. Danach überführte man die Proben in das Neon 40EsB und evakuierte den Probenraum. Nach erfolgreicher Justierung des Elektronen- und Ionenstrahls wurde eine weitere Schicht Platin im Bereich der späteren Lamelle mit Hilfe des Elektronenstrahls abgeschieden (Abbildung 20, I).

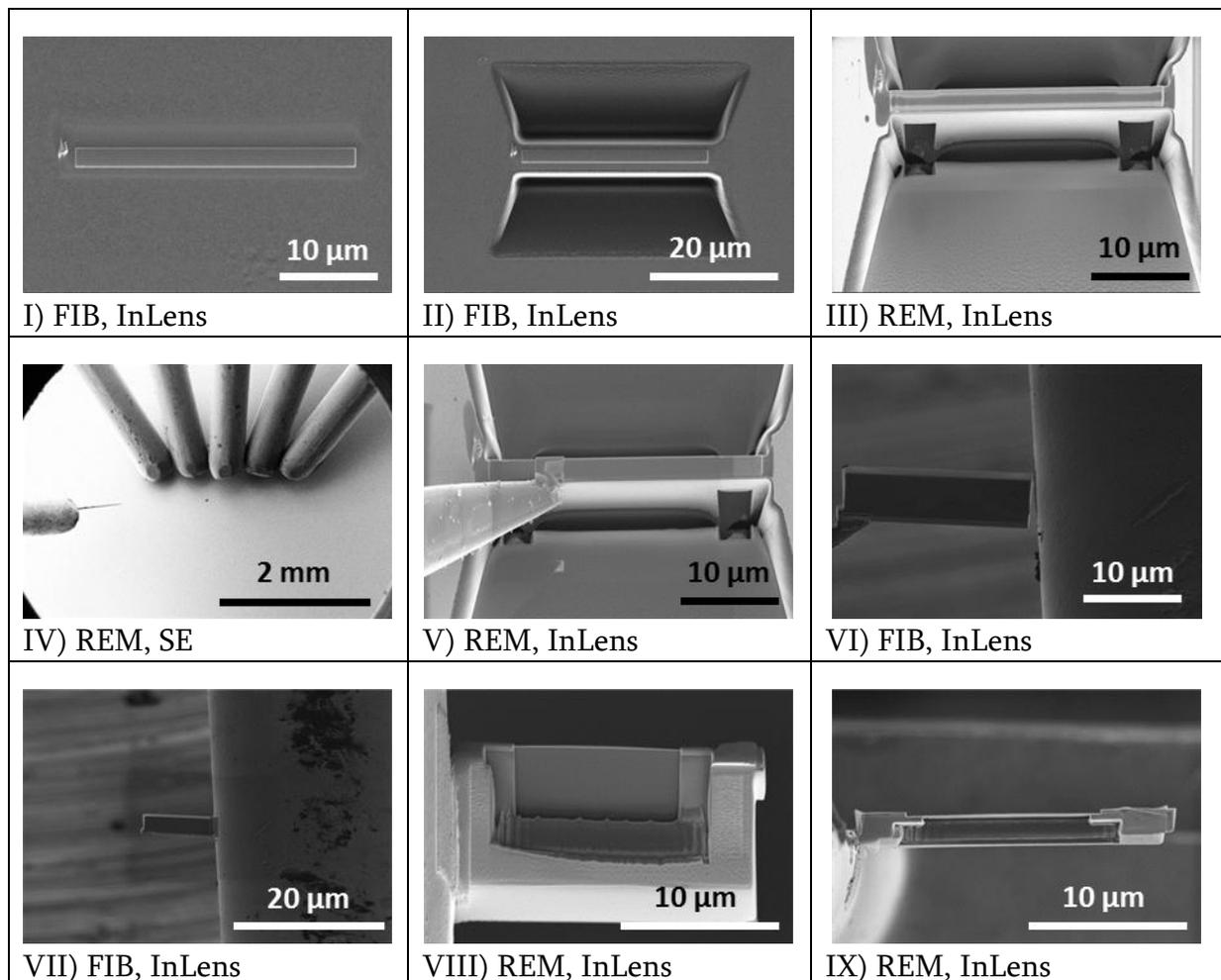


Abbildung 20: Schritte der Querschnittspräparation mittels Neon 40EsB (Aufnahmeart, Detektorart)

Danach werden ober- und unterhalb des Platinbalkens trapezförmige Vertiefungen mit dem Ionenstrahl herausgeschnitten (Abbildung 20, II) und im weiteren Verlauf der Querschnitt so vom Substrat gelöst, dass er nur noch über zwei dünne Stege mit der Probe verbunden ist (Abbildung 20, III). Anschließend werden der Mikromanipulator und das

Gasinjektionssystem eingefahren (Abbildung 20, IV). Mit Hilfe von Platin wird der Manipulator an die Querschnittslamelle angebracht. Nachfolgend trennt man die zwei verbliebenen Verbindungsstege und überführt die Lamelle zum TEM-Trägernetzchen (Abbildung 20, V), an dem diese wiederum mit Platin angeheftet und der Manipulator gelöst wird (Abbildung 20, VI, VII). Schließlich wird der Querschnitt auf einer Breite von 15 – 20 μm auf ca. 50 – 100 nm in mehreren Schritten verkleinert und mit geringen Strömen von 5 oder 30 pA bei 4 kV poliert (Abbildung 20, VIII, IX).

4.7. Charakterisierung der Querschnitte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Charakterisierung der mit Ultramikrotomie und fokussierten Ionenstrahl hergestellten Querschnitte erfolgte mittels der Transmissionselektronenmikroskopie. Dabei wird eine sehr dünne Probe (50 – 100 nm) mit Elektronen durchstrahlt und diese mit einer CCD-Kamera detektiert. Die durchstrahlbare Probendicke ist dabei von der Ordnungszahl der Elemente, aus denen die Probe besteht, und von der Beschleunigungsspannung des Mikroskops abhängig.

Das in dieser Arbeit verwendete TEM Libra 200 MC der Firma Carl Zeiss AG arbeitet mit einem Schottky-Feldemissionssystem bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und ist mit einem Ω -Filter ausgestattet (Abbildung 21).

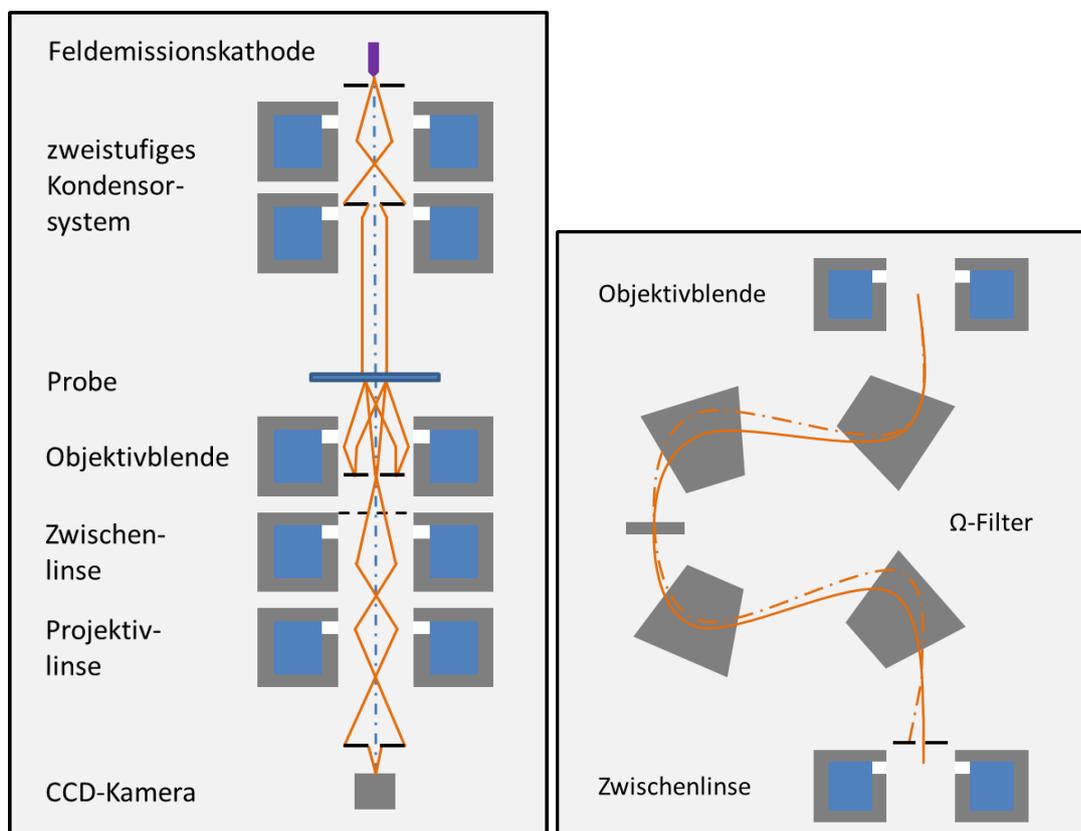


Abbildung 21: Strahlengang eines Libra 200MC (links) und Aufbau eines Ω -Filters (rechts)

Der Ω -Filter ist ein abbildender Energiefilter, der aus vier Sektormagneten besteht und zwischen der Objektivblende und der Zwischenlinse eingebaut ist [Rei84]. Er ermöglicht es, Bilder zu erzeugen, die einem definierten Energiefenster im Energieverlustspektrum entsprechen. Die Auflösung des verwendeten TEMs beträgt für die Punktauflösung 0,24 nm und für die Informationsgrenze 0,2 nm.

Mit Hilfe des TEM ist es neben der Abbildung von Proben möglich, Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (EELS) in ausgewählten Bereichen der Probe (ca. 50 nm – 3 μ m) zu betreiben und so elementspezifische Aussagen über die untersuchten Proben zu erhalten. Dafür wird von der gewünschten Stelle ein Übersichtsspektrum aufgenommen, um die vorliegenden Elemente zu charakterisieren. Anschließend können energiegefilterte Bilder (EFTEM) unter Verwendung der Dreifenstermethode mit verschiedenen Primärenergien aufgenommen werden.

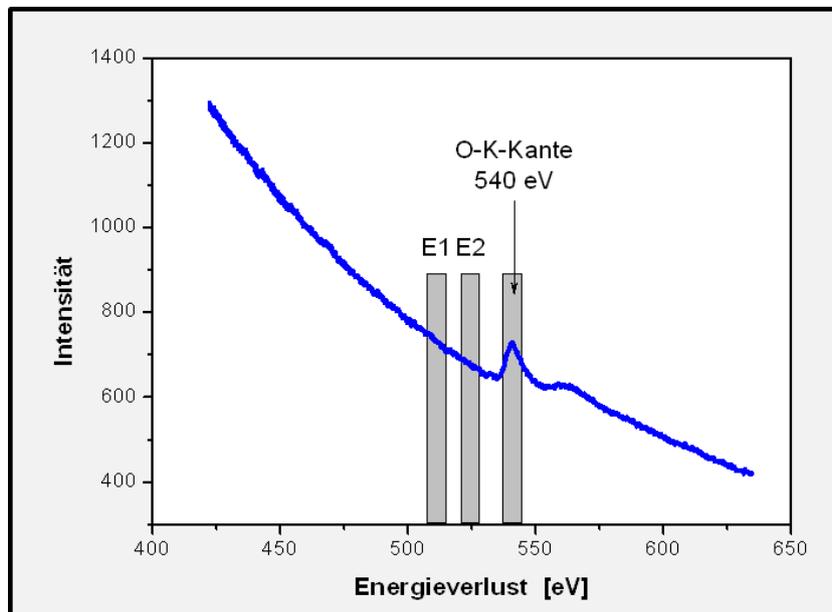


Abbildung 22: Dreifenstermethode am Beispiel eines Energieverlustspektrums der Sauerstoff-K-Kante

In Abbildung 22 ist die Intensität der Elektronen über den Energieverlust an der Sauerstoffkante der Probe aufgetragen. An diesem Beispiel ist verdeutlicht, wie die Dreifenstermethode zum ‚elemental mapping‘ funktioniert. Zuerst werden nacheinander zwei Bilder vom Untergrund mit Elektronenenergien (E1 und E2) unterhalb der Energieverlustkante aufgenommen. Diese Bilder sind notwendig, um den Untergrund an der Stelle des Peaks zu extrapolieren. Danach wird ein Bild mit Elektronen höherer Energie, deren Energiedifferenz genau dem Energieverlust entspricht, aufgenommen und der extrapolierte Untergrund abgezogen, wodurch nur Bereiche mit hoher Dichte des untersuchten Elements hervorgehoben werden [Ahn04].

Die Bild- wie auch die Spektrenaufnahme erfolgten über das Programm iTEM der Firma Olympus.

4.8. Charakterisierung der Nanopartikelverteilung mit GISAXS

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der Nanopartikelverteilung ist die Kleinwinkel-Röntgenstreuung unter streifendem Einfallswinkel (engl. Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering; GISAXS). Diese von LEVINE und COHEN eingeführte Methode kombiniert das SAXS-Experiment mit dem Prinzip der Reflektometrie. Sie wird zur Strukturanalyse von mikro- und nanostrukturierten Materialien, vor allem von dünnen Blockcopolymer-Filmen, eingesetzt [Lev89], [Gom09], [Mue03].

Dabei wird ein monochromatischer Röntgenstrahl (k_i) unter einem sehr kleinen Winkel (α_i) auf die Probe gestrahlt und wechselwirkt mit dieser. Die gestreute Röntgenstrahlung (k_f) wird von der Probe reflektiert. Mit Hilfe eines zweidimensionalen Detektors wird das Streumuster aufgenommen (Abbildung 23).

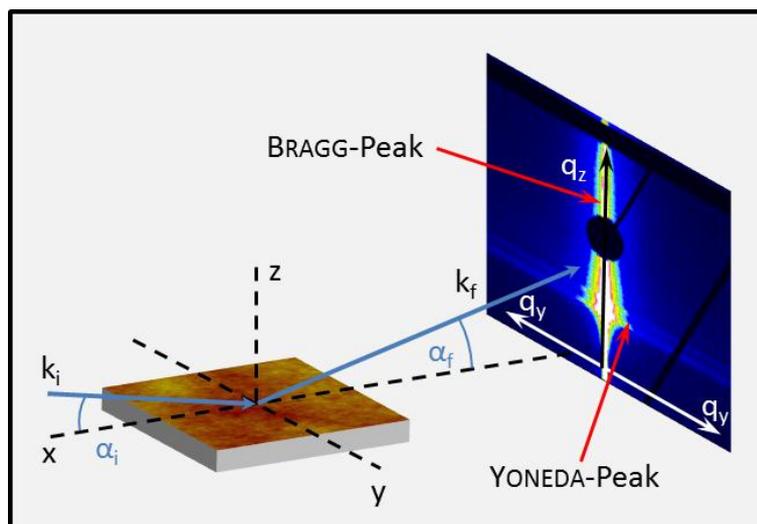


Abbildung 23: Schema des experimentellen Aufbaus für eine GISAXS-Messung

Es werden die Beiträge des Streuvektors senkrecht (q_z) und parallel (q_y) zur Einfallsebene analysiert. Das so ermittelte Streubild enthält eine Vielzahl von Informationen. Da die Messungen mit Winkeln unterhalb des kritischen Winkels, bei dem der Röntgenstrahl an der Oberfläche totalreflektiert wird, durchgeführt werden, erhält man aus den lateralen Streupeaks entlang der YONEDA-Region Informationen über die Periodizität der Strukturen an der Oberfläche eines Polymerfilms [Yon63]. Wird zur Analyse ein Winkel größer als der kritische Winkel verwendet, dann kann der Röntgenstrahl tiefer in die Probe dringen, und es werden zusätzlich Informationen über die Struktur im Inneren eines Polymerfilms erhalten. Die zweidimensionalen GISAXS-Bilder werden in zwei

Richtungen ausgewertet: zum einen entlang der q_y -Achse, wobei die Streuintensität über q_y aufgetragen werden kann. Die erhaltenen Diagramme werden als *out-of-plane scans* bezeichnet und liefern Informationen in lateraler Richtung. Zum anderen kann in q_z -Richtung ausgewertet werden, wobei die Intensität über q_z aufgetragen wird. Diese Diagramme werden als *detector scans* bezeichnet und liefern Informationen über die Schichtdicke und Oberflächenbeschaffenheit. Die Komponenten der Streuvektoren q_y und q_z sind folgendermaßen definiert (Gleichung 54) [Haz00]:

$$q_y = \left(2 \frac{\pi}{\lambda}\right) \cdot \sin 2\theta \cdot \cos \alpha_f$$

$$q_z = \left(2 \frac{\pi}{\lambda}\right) \cdot (\sin \alpha_i + \sin \alpha_f)$$

Gleichung 54

q_y – Streuteil parallel zur Einfallsebene, q_z – Streuteil senkrecht zur Einfallsebene, θ – Streuwinkel, λ – Wellenlänge, α_i – Einfallswinkel, α_f – Ausfallswinkel senkrecht zur Einfallsebene.

In der nachfolgenden Abbildung 24 sind verschiedene Orientierungsarten von Block-Copolymer-Lamellen und die resultierenden Peaks in den GISAXS-Bilder schematisch dargestellt [Pap04], [Smi02].

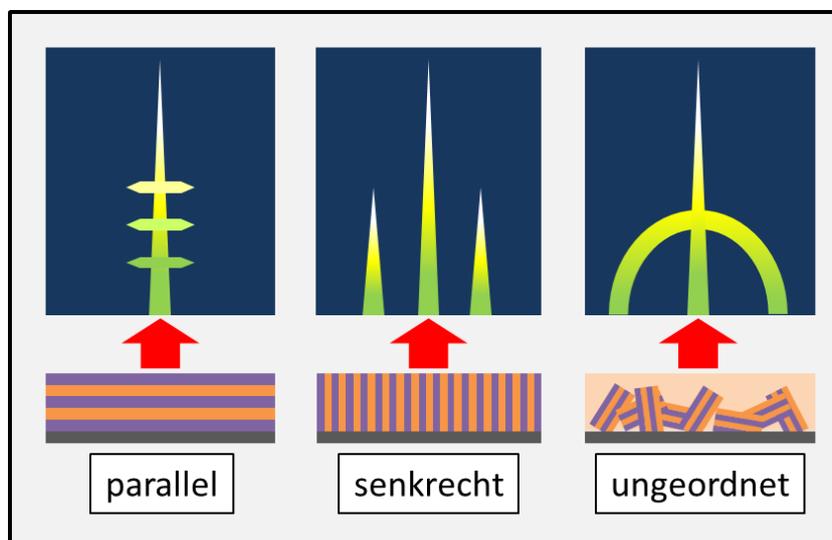


Abbildung 24: schematische GISAXS-Spektren von BCP-Lamellenstrukturen, in verschiedenen Ausrichtungen

Ähnlich wie bei SAXS liefert der BRAGG-Peak 1. Ordnung Informationen über den Abstand der einzelnen Domänen, während die Peaks höherer Ordnung vom Grad der Domänenordnung abhängig sind.

Die GISAXS-Messungen wurden an der Beamline P03 von PETRA, DESY in Hamburg durchgeführt. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlen betrug 0,0957 nm und der Einfallswinkel α_i 0,283°. Als Detektor wurde ein Pilatus 300k, mit einer Aufnahmegröße

von 487 x 619 Pixeln und einer Pixelgröße von 0,172 mm, verwendet. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 3130 mm.

4.9. Berechnung der Löslichkeitsparameter nach FEDORS

Zur theoretischen Beschreibung des Modellsystems wurden unter anderem die Löslichkeitsparameter für die verwendeten Substanzen berechnet. Dazu wurde über Gleichung 7 der Löslichkeitsparameter nach HILDEBRAND aus der Wurzel des Quotienten der Kohäsionsenergiedichte und des Monomervolumens der betrachteten Substanz ermittelt. Die Berechnungen beruhen auf dem Inkrementverfahren nach FEDORS, welches besagt, dass sich die Kohäsionsenergien wie auch das Monomervolumen additiv aus denen der einzelnen Molekülfragmente zusammensetzen (Gleichung 55, Gleichung 56) [Fed74].

$$E^{koh} = \sum E_{Molekülfragmente}$$

Gleichung 55

E^{koh} – Gesamtkohäsionsenergie, $E_{Molekülfragmente}$ – Kohäsionsenergie der einzelnen Monomerfragmente

$$V_i = \sum V_{Molekülfragmente}$$

Gleichung 56

V_i - hydrodynamisches Volumen des Monomers, $V_{Molekülfragmente}$ – Volumen der einzelnen Monomerfragmente

Die Kohäsionsenergien und Volumina der einzelnen Monomerfragmente wurden VAN KREVELEN entnommen und befinden sich im Anhang [Kre09].

4.10. Berechnung der Phasendiagramme

Für die Erstellung der Phasendiagramme war es notwendig, die Wechselwirkungsparameter unter Verwendung der zuvor ermittelten Löslichkeitsparameter und hydrodynamischen Volumina über Gleichung 6 zu berechnen. Danach wurden mit Hilfe der Inkremente [Kre09] die Phasendiagramme für die Verträglichkeit der einzelnen Komponenten unter Verwendung des Programms Gnuplot angefertigt [Gnu04]. Die theoretischen Grundlagen für die Berechnung eines Zweiphasendiagramms als auch für ein dreidimensionales Dreiphasendiagramm wurden bereits in Kapitel 3.1 hergeleitet und näher erläutert.

5. Ergebnisse zum Verhalten funktionalisierter Nanopartikel an Grenzschichten mit Polymerbürsten

Zu Beginn dieser Arbeit wurde anhand der Zielstellung ein Modellsystem abgeleitet und entwickelt, dieses wird in Kapitel 4.1. ausführlich vorgestellt. Danach wird die Charakterisierung der Nanopartikelverteilung näher erläutert. Im Anschluss daran werden die einzelnen Einflussfaktoren auf die Nanopartikelverteilung betrachtet und die Ergebnisse vorgestellt. Am Ende dieses Kapitels werden die theoretisch ermittelten Oberflächenenergien, Löslichkeitsparameter und Phasendiagramme dargestellt.

5.1. Ableitung eines Modellsystems zur Charakterisierung der Nanopartikelverteilung

Wie bereits in der Einleitung vorgestellt, wurde ein geeignetes sowie komplexes Modellsystem entwickelt, um verschiedene Faktoren, welche die Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Nanopartikeln beeinflussen, zu untersuchen. Über die Entwicklung, den Aufbau und die Besonderheiten der einzelnen Komponenten des Systems soll in diesem Kapitel näher eingegangen werden.

Für diese Arbeit war es notwendig, ein definiertes organisches Substrat zu etablieren, welches bereits ausreichend hinsichtlich reproduzierbarer Eigenschaften und Schichtstabilität charakterisiert wurde. Die Wahl fiel auf Poly-N-isopropylacrylamid, ein wasserlösliches Polymer, welches auf Grund seiner unteren kritischen Entmischungstemperatur (LCST) von circa 32 °C interessant für schaltbare Oberflächen in der pharmazeutischen oder biomedizinischen Anwendung ist [Hes68]. Im wässrigen Medium liegen die Polymerketten unterhalb der LCST im gequollen Zustand vor, das heißt, die Ketten werden hydratisiert und weiten sich aus [Tak94]. Demzufolge ist die PNiPAAm-Bürste im betrachteten Temperaturbereich hydrophil und es sind kaum attraktive Wechselwirkungen zwischen dieser und den hydrophob funktionalisierten Nanopartikeln zu erwarten, so dass eine Umverteilung der Nanopartikel möglich ist. RAUCH et al. zeigten bereits, dass sich hydrophob funktionalisierte Nanopartikel ab einer bestimmten Konzentration auf der PNiPAAm-Oberfläche anreichern [Rau12]. Im nachfolgend untersuchten Dreischichtsystem stellt die PNiPAAm-Bürstenschicht eine hydrophile Grenzfläche dar, im Gegensatz zur Grenzfläche zu Luft, die als sehr hydrophob betrachtet werden kann.

5.1.1. Zweikomponentensysteme

Das erste Ziel dieser Arbeit war es, dünne Polymerfilme, bedeckt mit einer definierten Nanopartikelschicht, zu erzeugen. Dies wurde in Anlehnung an RAUCH et al. zunächst durch die Herstellung dünner Polymer-Nanopartikel-Kompositfilme versucht [Rau12]. Dafür wurden Poly-N-isopropylacrylamid und CoFe_2O_4 - bzw. Fe_3O_4 -Nanopartikel in THF gelöst bzw. suspendiert, vermischt und zur Charakterisierung auf ein Substrat aufgeschleudert. Der Anteil der Nanopartikel, bezogen auf das Polymer, betrug 20 M%, 25 M% und 30 M%. Als Substrat wurden Siliziumwafer und mit Siliziumdioxid beschichtete PET-Folien verwendet. Die so präparierten Proben wurden unter Stickstoffstrom getrocknet. Weitere Proben wurden zusätzlich 4h bei 150 °C getempert und in THF extrahiert, um durch chemische Anbindung des PNiPAAs ein definiertes Polymer-Nanopartikel-Schichtsystem zu erzeugen.

Danach wurden Rauheit, Oberflächentopographie sowie vertikale Nanopartikelverteilung der ungetemperten und getemperten Proben mit Hilfe des AFM, REM und TEM charakterisiert.

Im Folgenden soll zunächst anhand einer Probe gezeigt werden, welche Informationen bezüglich der Nanopartikelverteilung die einzelnen Methoden liefern. Dabei handelt es sich um die ungetemperte Probe PNiPAAm + 30 M% CoFe_2O_4 -Nanopartikel auf Siliziumwafer. In Abbildung 25 sind die mittels AFM erhaltene Topographie und das Phasenbild dieser Probe dargestellt. Im Topographiebild wie auch im Phasenbild sind die Domänen miteinander verbundener Nanopartikel deutlich erkennbar.

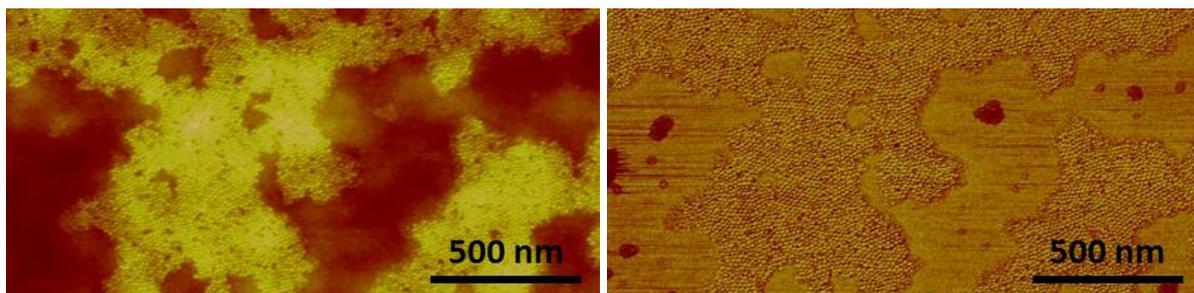


Abbildung 25: AFM-Topographie und Phasenbild der ungetemperten Probe PNiPAAm + 30 M% CoFe_2O_4 - NP, Höhengkala: $z_{\text{Topo}} = 20 \text{ nm}$, $z_{\text{Phase}} = 30^\circ$

Das Phasenbild zeigt härtere Bereiche (dunkle Stellen) innerhalb der PNiPAAm-Schicht. Dies deutet darauf hin, dass sich Nanopartikeldomänen unterhalb der Polymeroberfläche befinden. Die Schichtdicke dieses Kompositfilms beträgt $70,8 \pm 1,7 \text{ nm}$ und die Oberfläche weist eine Rauheit von $2,6 \pm 0,1 \text{ nm}$ auf.

Anhand der AFM-Bilder wurde zusätzlich ein Schichtprofil erstellt (Abbildung 26), in dem Bereiche unterschiedlicher Schichtdicken erkennbar sind.

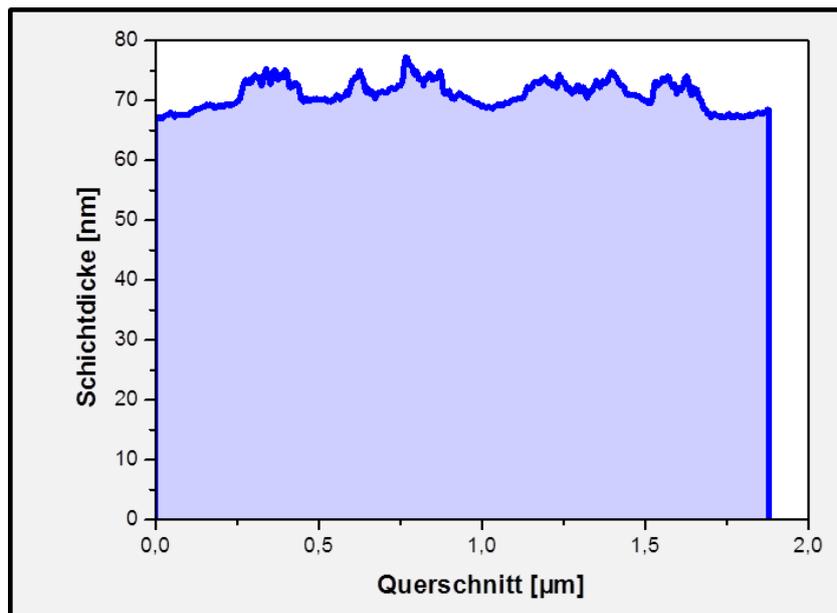


Abbildung 26: AFM-Schichtprofil der ungetemperten Probe PNiPAAm + 30 M% CoFe₂O₄-NP

Die geringere Schichtdicke (~ 70 nm) kennzeichnet dabei die Polymerschicht und die höhere (~ 75 nm) die Nanopartikelschicht. Die Differenz zwischen beiden beträgt 5 – 7 nm, das heißt, die CoFe₂O₄-Nanopartikel (\varnothing 13 nm) sind zur Hälfte an der Grenzfläche zwischen Polymer und Luft in das PNiPAAm eingesunken.

Bei der Analyse der Proben im REM (InLens-Detektor) wurden die Informationen, die mit dem AFM erhalten wurden, bestätigt. Die Nanopartikeldomänen, die sich auf der Oberfläche befinden, sind als weiße Punkte sehr gut erkennbar (Abbildung 27). Zusätzlich zu diesen sind Nanopartikeldomänen in tieferen Schichten als hellgraue Punkte nachweisbar. Die im AFM-Phasenbild sichtbaren dunklen Bereiche sind Teile dieser oberflächennahen Nanopartikeldomänen.

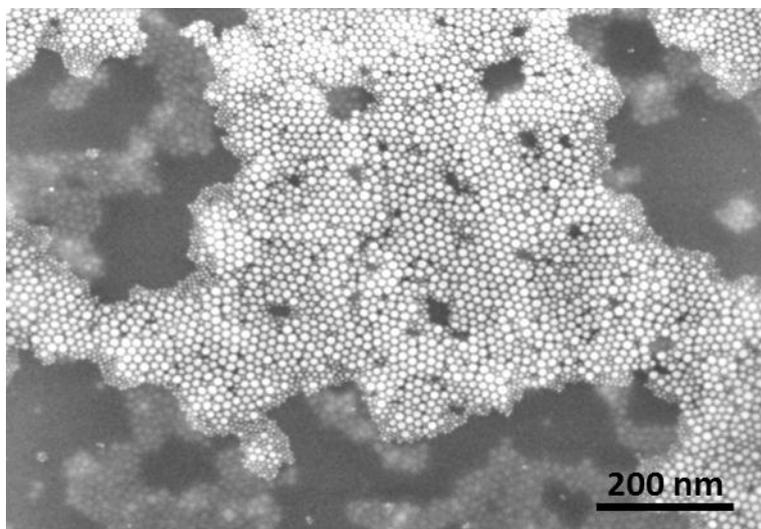


Abbildung 27: REM-Aufnahme der ungetemperten Probe PNiPAAm + 30 M% CoFe₂O₄-NP, InLens-Detektor

5. Ergebnisse zum Verhalten funktionalisierter Nanopartikel an Grenzschichten mit Polymerbürsten

Zur Charakterisierung der vertikalen Nanopartikelverteilung wurde eine dünne Querschnittslamelle (Dicke ~ 60 nm) mit Hilfe des FIB zur Untersuchung im TEM präpariert (Abbildung 28).

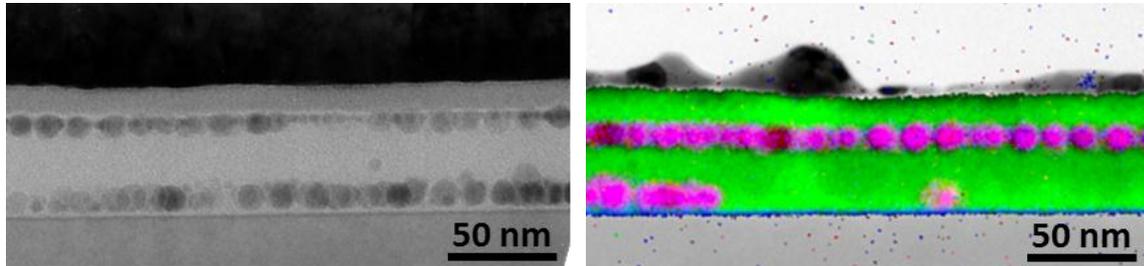


Abbildung 28: PNiPAAm + 30 M% CoFe_2O_4 -NP (ungetempert) auf Siliziumwafer, links: TEM- Aufnahme, rechts: Kombination von EFTEM-Aufnahmen (grün – Kohlenstoff, rot – Eisen, blau – Sauerstoff)

In Abbildung 28 erkennt man verschiedene Schichten (von oben nach unten): 1. Platinschicht (schwarz, abgeschieden mit Sputtercoater), 2. Kohlenstoffschicht (abgeschieden mit Sputtercoater), 3. Nanopartikelschicht, 4. PNiPAAm-Schicht, 5. Nanopartikelschicht, 6. Siliziumdioxidschicht, 7. Silizium. Dies zeigt, dass sich die Partikel nicht nur an der Grenzfläche Polymer – Luft anreichern, sondern auch an der Grenzfläche Polymer – Substrat. In der Schicht dazwischen konnten keine Nanopartikel nachgewiesen werden. Des Weiteren lässt sich gut erkennen, dass die Partikel an beiden Grenzflächen Monolagen ausbilden. Die Kombination von bezüglich verschiedener Elemente energiegefilterten Aufnahmen zeigt, dass es sich bei den Partikeln an beiden Grenzflächen um eisenoxidhaltige Nanopartikel handelt (Abbildung 28, rechts). Vergleicht man die mit verschiedenen Nanopartikel-konzentrationen präparierten Schichten untereinander, kann man erkennen, dass immer ein Teil der in der Polymerlösung suspendierten Nanopartikel während des Aufschleuderns an die Grenzfläche zwischen PNiPAAm und Luft wandert (Abbildung 29).

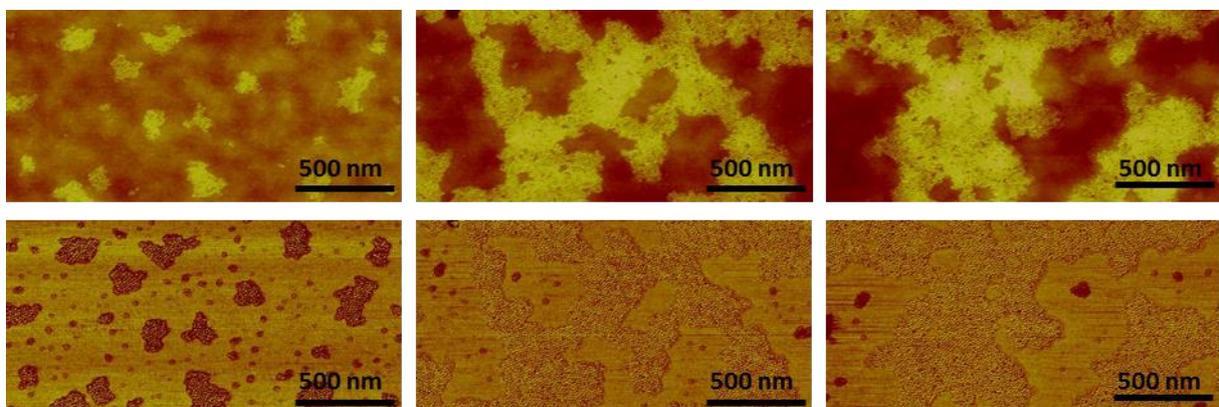


Abbildung 29: AFM-Topographie-Aufnahmen (oben) und Phasenbilder (unten) der ungetemperten Proben PNiPAAm + x M% CoFe_2O_4 - NP, links: 20 M%, Mitte: 25 M%, rechts: 30 M%, Höhenskala: $Z_{\text{Topo}} = 20$ nm, $Z_{\text{Phase}} = 30^\circ$

Dort bilden sich in Abhängigkeit von der verwendeten Massekonzentration an Nanopartikeln verschieden große Domänen bzw. Inseln aus. Bei 20 M% Nanopartikel im Polymer sind kleine, regelmäßig verteilte Inseln, in denen die Nanopartikel agglomeriert sind, sichtbar. Des Weiteren kann man im Phasenkontrastbild erkennen, dass sich kleinere Nanopartikelinseln direkt unter der Polymerschicht befinden. Bei einer Massekonzentration von 25 % sind die bereits erwähnten Domänen keine Inseln mehr, sondern wesentlich größer und miteinander verbunden, so dass sich größere nanopartikel freie Löcher ausbilden. Im Phasenkontrast sind ebenfalls kleine Nanopartikelinseln im Polymerfilm erkennbar. Bei 30 M% Nanopartikel in der Polymerlösung ist das Erscheinungsbild der Nanopartikeldomänen ähnlich wie bei 25 M%. Die Domänen sind größer und die nanopartikel freien Flächen dafür zunehmend kleiner.

Wie man anhand Abbildung 30 erkennen kann, steigt die Schichtdicke bei den ungetemperten Proben kaum mit der Zunahme der Nanopartikelkonzentration. Die Ursache dafür liegt in dem geringen Anteil Nanopartikel bezüglich des Polymers.

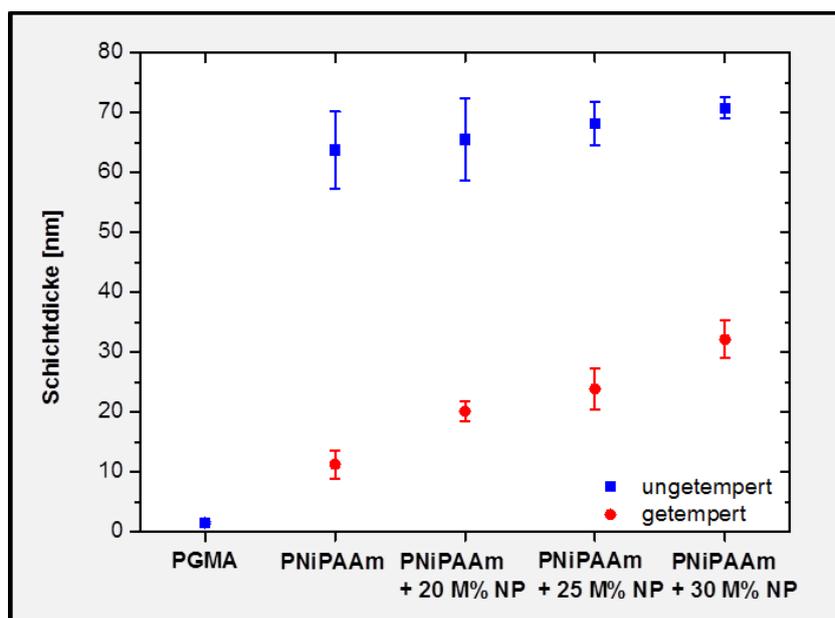


Abbildung 30: Schichtdicken mittels AFM-Scratch-Test bestimmt von PGMA, PNiPAAm, ungetemperten und getemperten Proben PNiPAAm + x M% CoFe₂O₄-NP

Bei den getemperten Proben sind die Schichtdicken wesentlich geringer, da alle nicht angebondenen Polymerketten extrahiert wurden. Des Weiteren sieht man in Abbildung 30, dass die Schichtdicke mit der Erhöhung der Nanopartikelkonzentration zunimmt. Dieser Effekt ist auf die größere Menge Nanopartikel bezüglich des Polymers zurückzuführen.

5. Ergebnisse zum Verhalten funktionalisierter Nanopartikel an Grenzschichten mit Polymerbürsten

Die Oberflächen der getemperten Proben (Abbildung 31) sind durch die vielen Nanopartikel wesentlich rauer als die ungetemperten Proben (siehe Anhang A, Tabelle 14). In den Phasenbildern sind Nanopartikel erkennbar, aber die Nanopartikelverbände der ungetemperten Proben können hier nicht nachgewiesen werden. Daher kann anhand der AFM-Aufnahmen keine Aussage getroffen werden, ob sich die Nanopartikel auf der Oberfläche oder in der PNiPAAm-Schicht befinden.

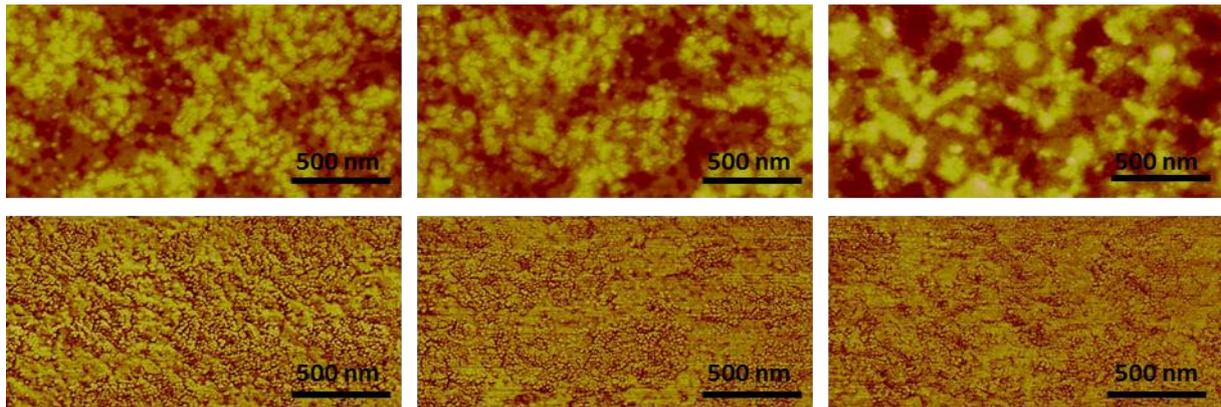


Abbildung 31: AFM-Topographie-Aufnahmen (oben) und Phasenbilder (unten) der getemperten Proben PNiPAAm + x M% CoFe₂O₄- NP, links: 20 M%, Mitte: 25 M%, rechts: 30 M%, Höenskala: $z_{\text{Topo}} = 20 \text{ nm}$, $z_{\text{Phase}} = 30^\circ$

Vergleicht man die Schichtprofile einer ungetemperten Probe mit einer getemperten, sieht man, dass die Probe mit angebondenen Polymerketten eine wesentlich höhere Rauheit gegenüber der ungetemperten aufweist (Abbildung 32).

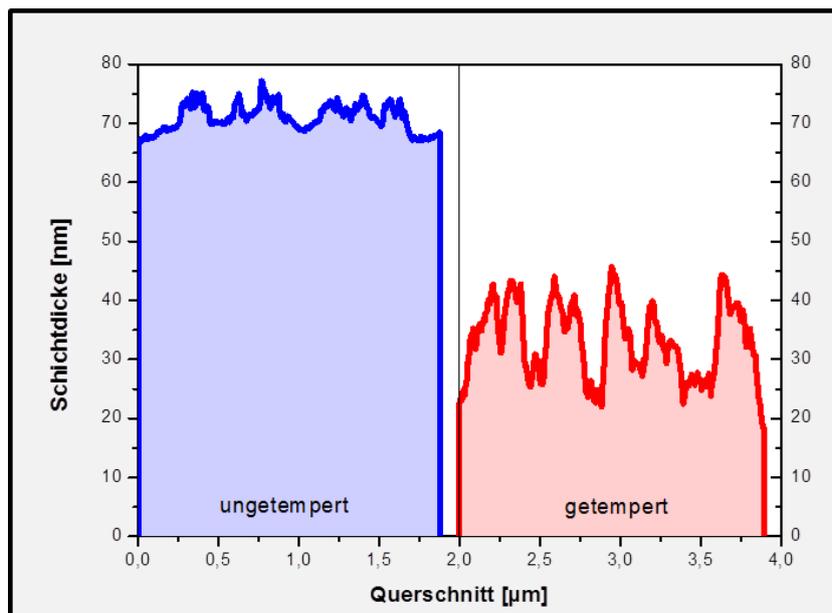


Abbildung 32: AFM-Schichtprofil der ungetemperten und getemperten Probe PNiPAAm + 30 M% CoFe₂O₄- Nanopartikel

Der Anstieg der Rauheit ist darauf zurückzuführen, dass sich der Anteil der Nanopartikel in Bezug auf das PNiPAAm durch die Extraktion erhöht. Die verbliebenen, durch das Pfropfen in ihrer Beweglichkeit eingeschränkten Polymermoleküle passen sich an die Konturen der Nanopartikelagglomerate an, so dass sich keine ebene Polymerschicht ausbilden kann. Zusätzlich ändert die PNiPAAm-Bürste während des Erwärmens ihre Konformation (LCST 32 °C), wodurch sie hydrophob wird. Dadurch ist die PNiPAAm-Bürstenschicht besser mit den Nanopartikeln verträglich, wodurch diese von in die Oberfläche einsinken können.

Zusätzlich zur Probenpräparation auf Siliziumwafern wurden dünne Polymer-Nanopartikel-Kompositfilme auf Siliziumdioxid beschichtete PET-Folie aufgebracht. Dies erfolgte unter dem Aspekt der Charakterisierung der vertikalen Nanopartikelverteilung in der Polymerschicht und der leichteren Querschnittspräparation mittels Ultramikrotomie. Prinzipiell wurden ähnliche Resultate wie auf den Siliziumwafern erhalten. Als nachteilig erwies sich jedoch eine gewisse Inhomogenität und Grundraugigkeit der Folien.

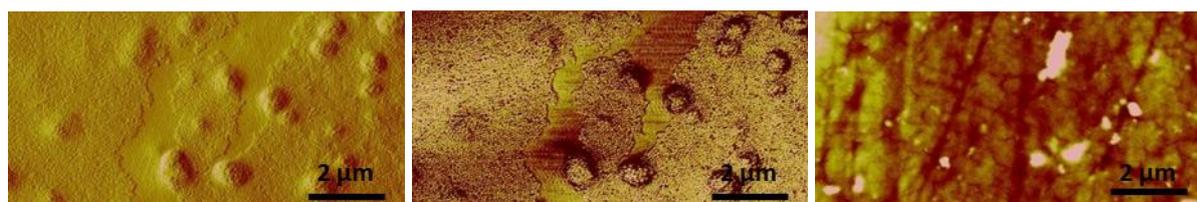


Abbildung 33: links: AFM-Amplituden- und Phasenbild der Probe PNiPAAm + 30 M% CoFe₂O₄-NP auf PET-Folie, Bildgröße: 1 x 2 µm², rechts: Topographie der Probe PNiPAAm + 30 M% Fe₃O₄-NP auf PET-Folie, Höhenskala: z_{Topo} = 20 nm, z_{Phase} = 30°

Bei dem System PNiPAAm mit CoFe₂O₄-Nanopartikeln (Abbildung 33) sind zusätzlich kreisförmige runde Erhebungen erkennbar. Diese scheinen nicht durch die Probenpräparation entstanden, sondern bereits auf der PET-Folie vorhanden gewesen zu sein. Des Weiteren sind Kratzer in der Siliziumdioxidschicht im Topographiebild des Fe₃O₄-Systems erkennbar.

Von der Probe mit 30 M% CoFe₂O₄-Nanopartikeln wurden mittels Ultramikrotomie 60 nm dicke Querschnitte durch Nassschneiden präpariert. Als Abschwemmflüssigkeit diente Wasser. Danach wurden die Proben auf ein TEM-Trägernetzchen überführt und im Transmissionselektronenmikroskop charakterisiert. Dabei musste festgestellt werden, dass die auf die PET-Folie gedampfte Siliziumdioxidschicht sehr spröde ist und während des Schneidens schollenartig zerbricht (Abbildung 34, links).

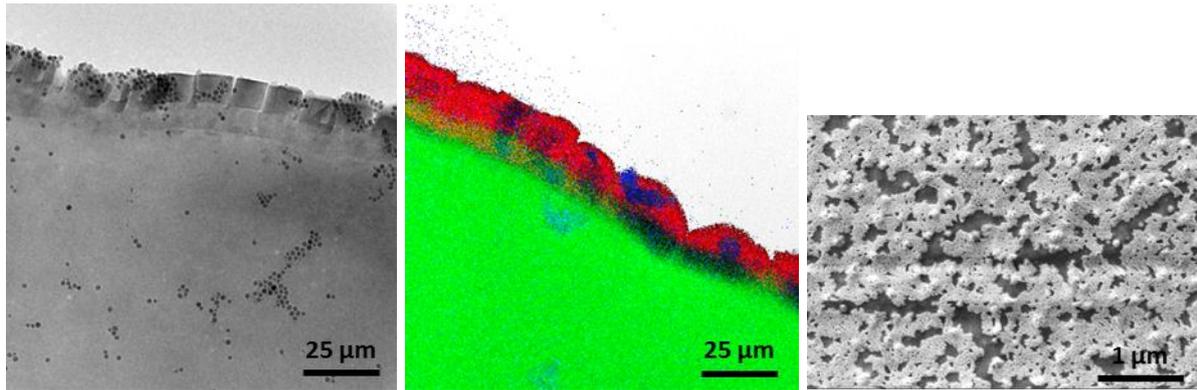


Abbildung 34: PNiPAAM mit 30 M% CoFe_2O_4 -NP auf PET-Folie; links: TEM-Aufnahme, Mitte: Kombination von EFTEM-Aufnahmen (grün – Kohlenstoff, rot – Silizium, blau – Eisen), rechts: REM-Aufnahme, SE-Detektor, 1 kV

Des Weiteren konnte kein klarer Schichtaufbau auf der Siliziumdioxidschicht nachgewiesen werden. Dies ist deutlich in der Kombination energiegefilterter TEM-Aufnahmen (EFTEM, Abbildung 34, Mitte) zu sehen. Das heißt, es konnte kein Kohlenstoff (grün) auf der Siliziumdioxidschicht nachgewiesen werden. Außerdem sind die CoFe_2O_4 -Nanopartikel auf dem gesamten Dünnschnitt verteilt (Abbildung 34, links). Die Ursache dafür ist das wasserlösliche PNiPAAM, welches während der Querschnittspräparation mit dem Ultramikrotom quillt und sich von der Siliziumdioxidschicht löst. Versuche, die Querschnitte mittels Trockenschneiden zu präparieren, brachten nicht den gewünschten Erfolg, da die Siliziumdioxidschicht während des Schneidens gestaucht wird und splittert. Außerdem zeigten die Proben bei der Charakterisierung im Rasterelektronenmikroskop Aufladungserscheinungen (Abbildung 34, rechts). Diese Phänomene konnten bei der gleichen Kompositschicht auf Siliziumwafer nicht beobachtet werden (Abbildung 27). Im Gegensatz zu der PET-Probe konnten von den Proben auf Siliziumwafer Bilder mit sehr großer Vergrößerung und Auflösung aufgenommen werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass mit dem Zweikomponentensystem PNiPAAM + CoFe_2O_4 -Nanopartikel nicht der gewünschte dünne Polymerfilm mit einer definierten Nanopartikelschicht hergestellt werden konnte. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen an Kompositfilmen, bestehend aus PNiPAAM gemischt mit kleineren Fe_3O_4 -Nanopartikeln, durchgeführt. Von Rauch wurde festgestellt, dass sich für Konzentrationen > 1 Vol% (ca. 4 M%) Nanopartikeldomänen auf der Polymeroberfläche ausbilden, die mit zunehmender Konzentration größer werden [Rau12]. Daher wurden hier deutlich höhere Konzentrationen > 20 M% untersucht. In Abbildung 35 sind die AFM-Topographiebilder des Zweikomponentensystems für die verschiedenen Nanopartikelkonzentrationen dargestellt. Auch bei diesem System reicherten sich die Nanopartikel an der Grenzfläche zwischen Polymer und Luft an.

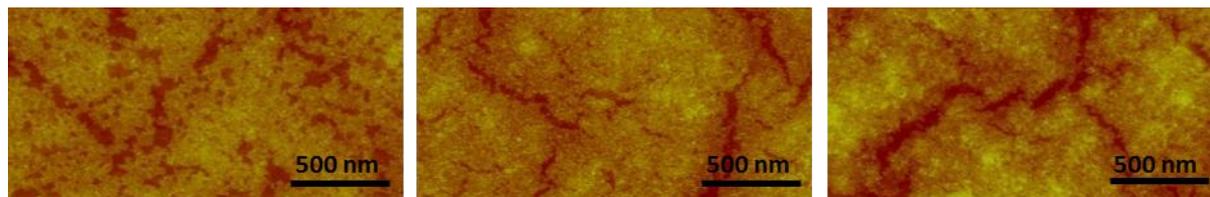


Abbildung 35: AFM-Topographie-Aufnahmen der ungetemperten Proben PNiPAAm + x M% Fe₃O₄-NP, links: 20 M%, Mitte: 25 M%, rechts: 30 M%, Höhenskala: z_{Topo} = 20 nm

Da die Fe₃O₄-Nanopartikel wesentlich kleiner als die CoFe₂O₄-Nanopartikel sind, wurden bereits bei 20 M% Nanopartikel in der Polymerlösung sehr große Domänen auf der Oberfläche festgestellt. Kleine nanopartikelfreie Flächen waren noch vorhanden. Bei 25 M% kann man eine fast geschlossene Nanopartikelschicht erkennen, in der die nanopartikelfreien Flächen rissähnlich aussehen. Dieses Erscheinungsbild ist bei 30 M% noch verstärkt. Die Risse müssen während des Verdampfens des Lösungsmittels aus der darunter liegenden Polymerschicht entstanden sein, wobei die Polymerketten ihre Größe verringern. Betrachtet man die thermisch behandelten Proben, bei denen die PNiPAAm-Ketten an das Substrat gebunden wurden, erkennt man ähnliche Effekte wie bereits für das Zweikomponentensystem mit den CoFe₂O₄-Nanopartikeln beschrieben.

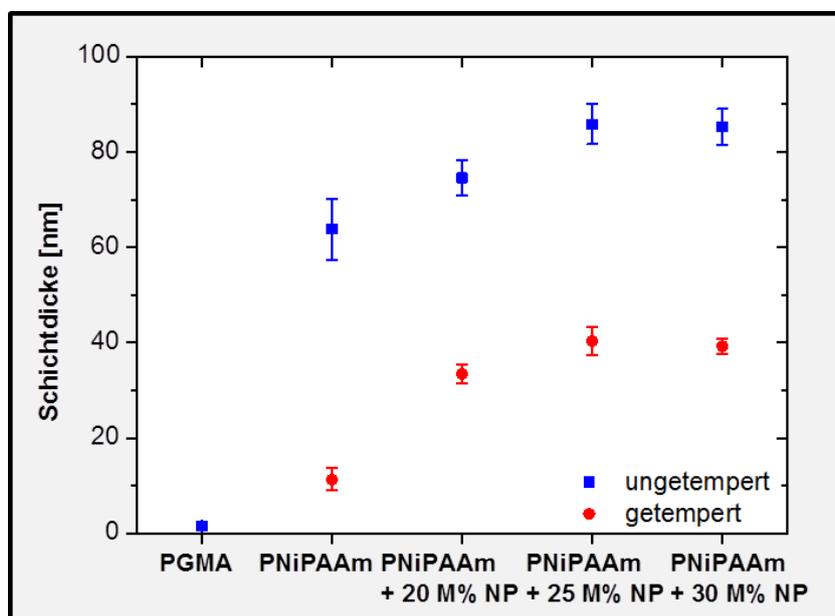


Abbildung 36: Schichtdicken mittels AFM-Scratch-Test bestimmt von PGMA, PNiPAAm, ungetemperten und getemperten Proben PNiPAAm + x M% Fe₃O₄-NP

Die Schichtdicke ist um ein vielfaches geringer und wächst mit der Zunahme der Nanopartikelkonzentration (Abbildung 36). Die Oberflächen sind sehr rau (siehe Anhang A, Tabelle 15) und weisen keine geordneten Nanopartikeldomänen auf. Daher sind kaum noch Unterschiede auf Grund der Nanopartikelkonzentration feststellbar.

Anhand der Ergebnisse dieser Vorversuche mit den Zweikomponentensystemen wurde auf die Verwendung von Siliziumdioxid beschichteter PET-Folie als Substrat verzichtet. Diese erwies sich beim Schneiden mit dem Ultramikrotom als sehr spröde und brüchig. Des Weiteren konnte die schonendere Schnittvariante mit Wasser als Abschwemmflüssigkeit nicht verwendet werden, da PNiPAAm wasserlöslich ist und die Polymerschicht vom Substrat gelöst wird. Folglich wurden im weiteren Verlauf dieser Arbeit Siliziumwafer als Substrat und das FIB zur Präparation der Querschnittslamellen verwendet.

Das Aufschleudern der Polymer-Nanopartikel-Suspensionen erzeugte relativ homogene Polymerschichten mit Domänen agglomerierter Nanopartikel an den Grenzflächen Polymer-Luft und Polymer-Substrat. Die Größe der Nanopartikeldomänen konnte durch die Verwendung unterschiedlicher Nanopartikelkonzentrationen gesteuert werden.

Ziel war es jedoch, eine ebene Bürstenschicht mit einer homogenen, geschlossenen Nanopartikelmonolage auf der Oberfläche zu präparieren. Unter der Verwendung von Nanokomposit-Schichten konnten allerdings keine geschlossenen Nanopartikelschichten auf der Oberfläche erzeugt werden. Außerdem wurden Partikel im Polymervolumen nachgewiesen, welche nach dem thermischen Anbinden zu einer hohen Rauheit führten. Diese Nanokomposit-Schichten eignen sich daher nicht als Grundlage für das Dreischichtsystem Polymer-Bürste – Nanopartikel – Polymer.

5.1.2. Dreischichtsystem

Anhand der Ergebnisse in 5.1.1. wurde geschlussfolgert, dass es sinnvoll ist, die möglichst dicht mit Nanopartikeln bedeckte PNiPAAm-Bürstenschicht in einem 2-Schritte-Prozess zu präparieren: 1. Erzeugen einer chemisch angebundenen PNiPAAm-Bürste und 2. Aufschleudern der Nanopartikel aus einer Dispersion.

Als Nanopartikel wurden in den weiteren Arbeiten die Fe_3O_4 -Nanopartikel verwendet. Dies ist darin begründet, dass auf Grund ihrer geringeren Größe bereits kleinere Partikelmasseanteile ausreichen, um eine vollständige Bedeckung zu erreichen. Auf die Nanopartikelmonolage wurde eine weitere Polymerschicht aufgebracht und anhand dieses entstandenen Dreischichtsystems die vertikale und horizontale Nanopartikelverteilung mit den bereits erwähnten Methoden analysiert.

1. Schicht - Polymerbürste

Um herauszufinden, unter welchen thermischen Bedingungen eine glatte und homogene Polymerbürstenschicht mit der gewünschten Schichtdicke und Ppropfdichte erhalten

werden kann, waren Vorversuche notwendig. Die Siliziumwafer mit dem aufgeschleuderten PNiPAAm wurden für 2 min, 10 min, 65 min und 240 min bei 150°C thermisch behandelt. Danach wurde nicht gebundenes PNiPAAm in THF extrahiert und die Polymerschicht im Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend wurde die Schichtdicke mit Ellipsometrie gemessen und daraus mittels Gleichung 57 die Ppropfdichte ermittelt.

$$\sigma = \frac{N_A \cdot d \cdot \rho}{M_n}$$

Gleichung 57

N_A – Avogadro-Konstante, d – Schichtdicke, ρ – Dichte des Polymers, M_n – zahlenmittlere Molmasse

Zusätzlich wurden die Schichtdicken von der PGMA-Haftvermittlerschicht und der PNiPAAm-Schicht mittels AFM Scratch-Test bestimmt.

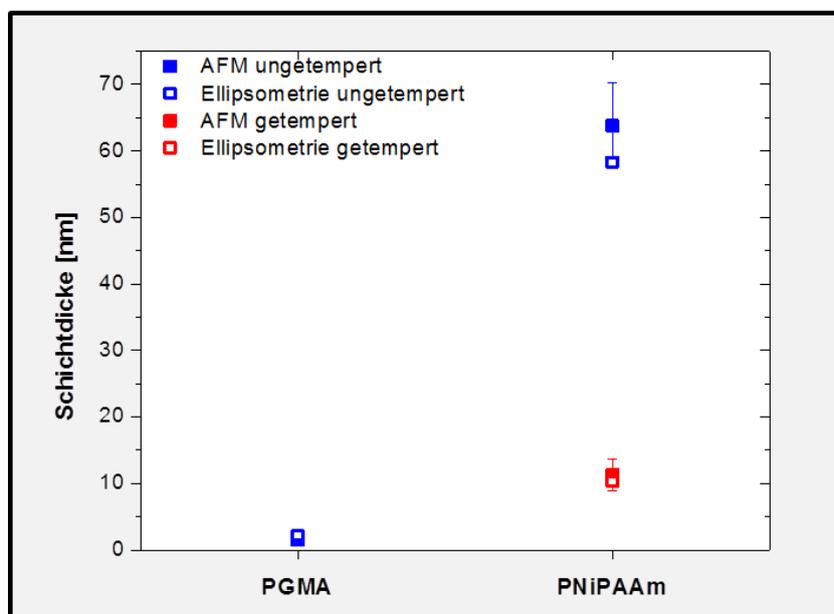


Abbildung 37: Vergleich der mit Ellipsometrie und AFM Scratch-Test bestimmten Schichtdicken

In Abbildung 37 kann man sehen, dass die Schichtdicken beider Methoden gut übereinstimmen und es keine größeren Abweichungen gibt. Demzufolge ist der AFM Scratch-Test eine adäquate Methode zur Schichtdickenbestimmung.

Wie man in Abbildung 38 sehen kann, steigen die bestimmte Ppropfdichte und die Schichtdicke mit der Temperdauer an.

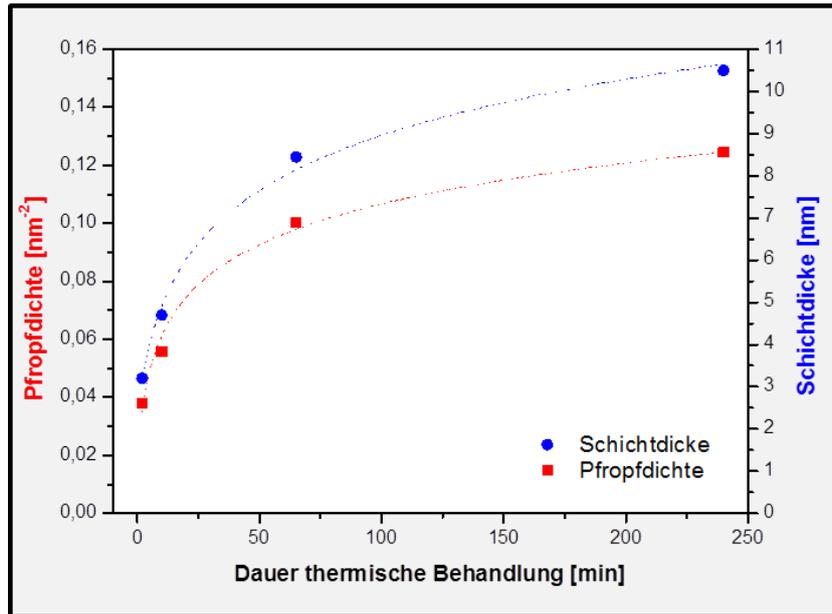


Abbildung 38: Schichtdicke mittels Ellipsometrie bestimmt und daraus berechnete Ppropfdichte von PNiPAAm auf Siliziumwafern

Bis zu einer Dauer von 60 min konnte ein starker Anstieg der Ppropfdichte beobachtet werden. Nach 60 min betrug die Ppropfdichte $0,10 \text{ nm}^{-2}$. Danach nahm sie nur langsam zu und zeigte einen logarithmischen Verlauf, so dass nach 240 min eine Ppropfdichte von $0,12 \text{ nm}^{-2}$ erreicht war. Die AFM-Topographien der PNiPAAm-Schichten zeigen, dass bei 10 min viele kleine Erhebungen durch Verunreinigungen vorhanden sind, diese waren bei 65 min vermindert und nach 240 min verschwunden (Abbildung 39).

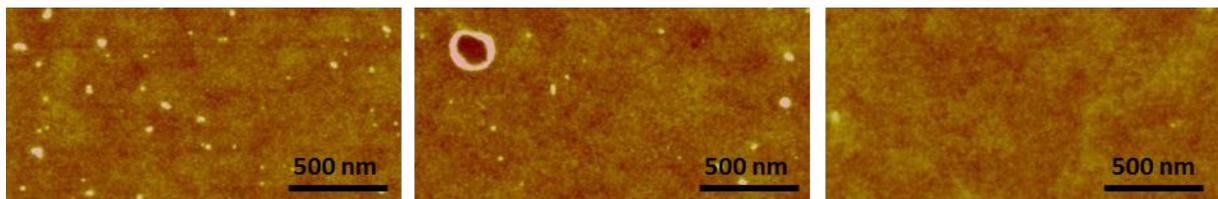


Abbildung 39: AFM-Topographie-Aufnahmen der PNiPAAm-Schicht nach verschieden langer thermischer Behandlung, links: 10 min, Mitte: 65 min, rechts: 240 min, Höhenskala: $z_{\text{Topo}} = 20 \text{ nm}$

Des Weiteren reduzierte sich die Rauheit der Oberflächen von $0,6 \text{ nm}$ auf $0,3 \text{ nm}$ mit Zunahme der Dauer der thermischen Behandlung (Anhang A, Tabelle 16). Weil nach einer thermischen Behandlung von 240 min die höchste Schichtdicke und glatteste Oberfläche erzeugt werden konnte, wurde diese Probe für weitere Versuche in dieser Arbeit verwendet.

An diesen PNiPAAm-Filmen wurde zur Charakterisierung der Oberflächenspannung der Wasserkontaktwinkel bestimmt. Da PNiPAAm wasserlöslich ist, wurde nur der statische Kontaktwinkel anhand dreier Messpunkte direkt nach dem Kontakt des Wassertropfens mit der Oberfläche verwendet. Die daraus ermittelte Oberflächenspannung betrug

$45,7 \pm 2,1$ mN/m (Anhang B, Tabelle 18). Des Weiteren wurde von der PNiPAAm-THF-Lösung die Oberflächenspannung nach der Methode des hängenden Tropfens bestimmt. Die Oberflächenspannung der Lösung betrug $26,5 \pm 0,7$ mN/m (Anhang B, Tabelle 19).

2. Schicht – Nanopartikel

Auf die PNiPAAm-Bürstenschicht wurde eine Monolage aus funktionalisierten Eisenoxidnanopartikeln aus der Suspension abgeschieden. Um eine Monolage der funktionalisierten Fe_3O_4 -Nanopartikel zu erhalten, wurden verschiedene Nanopartikelkonzentrationen (0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0 und 2,5 mg/ml NP in THF) auf die PNiPAAm-Bürste aufgeschleudert und diese untersucht.

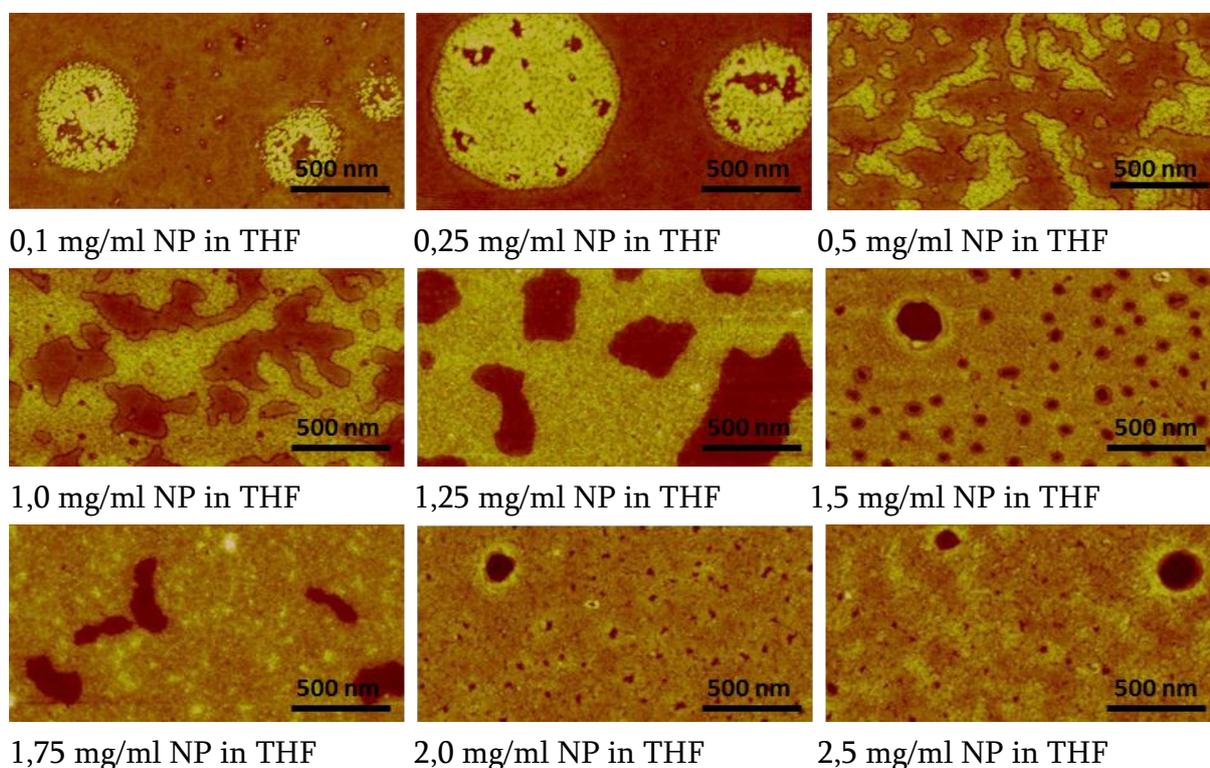
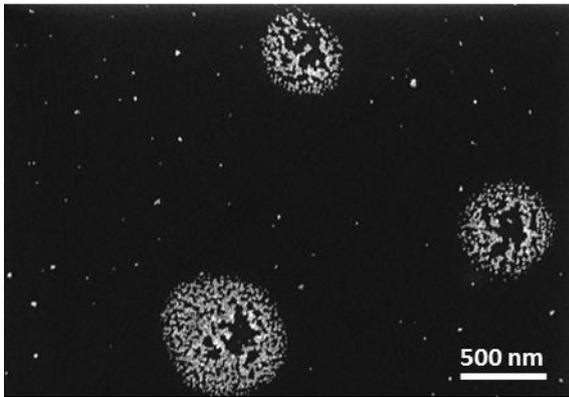


Abbildung 40: AFM-Topographien der verschiedenen Fe_3O_4 -NP-Konzentrationen auf PNiPAAm, Höhenskala: $z_{\text{Topo}} = 20$ nm

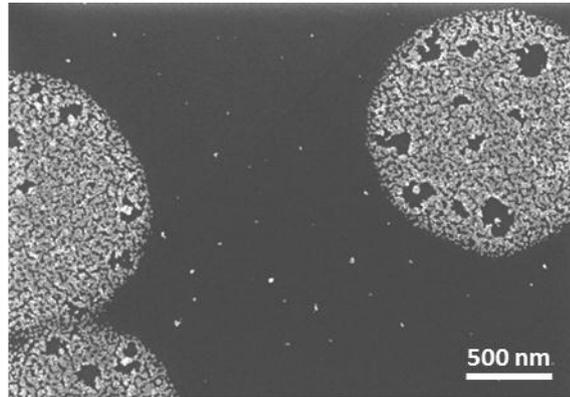
In Abbildung 40 sind die AFM-Topographien für die einzelnen Nanopartikelkonzentrationen dargestellt. Sie zeigen, dass die Ausbildung von agglomerierten Nanopartikeln in Domänen nicht nur bei den Nanopartikelkompositen stattfindet. Bei geringen Nanopartikelkonzentrationen bis 0,5 mg/ml NP in THF sind die Agglomerate inselförmig und voneinander getrennt. Des Weiteren sind sie gleichmäßig über der Polymerschicht verteilt, wobei bei Konzentrationen bis 0,25 mg/ml NP in THF die Inseln kreisförmig sind und erst bei höheren Konzentrationen unregelmäßige Formen

5. Ergebnisse zum Verhalten funktionalisierter Nanopartikel an Grenzschichten mit Polymerbürsten

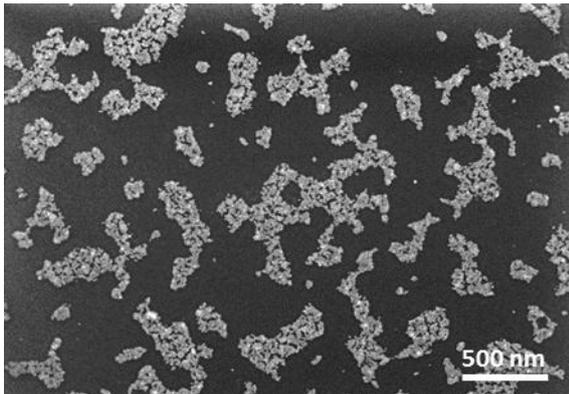
annehmen. Ab einer Nanopartikelkonzentration von 1 mg/ml NP in THF verbinden sich die Inseln zu einem Nanopartikelverbund mit unförmigen Löchern. Erhöht man die Konzentration weiter, werden ab 1,5 mg/ml NP in THF die Löcher kleiner, bis diese bei 2 mg/ml in THF nahezu komplett geschlossen sind und sich eine homogene Nanopartikelschicht, die in weiten Bereichen als Monolage vorliegt, ausgebildet hat.



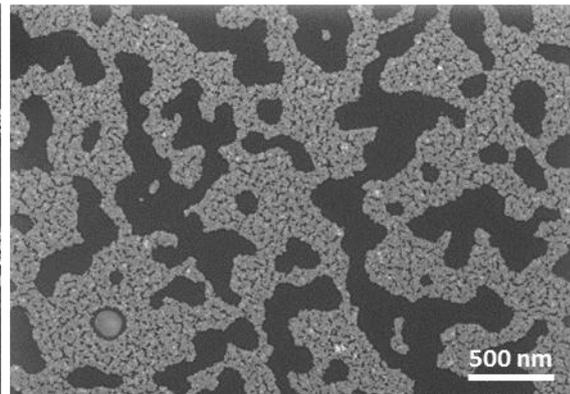
0,1 mg/ml NP in THF



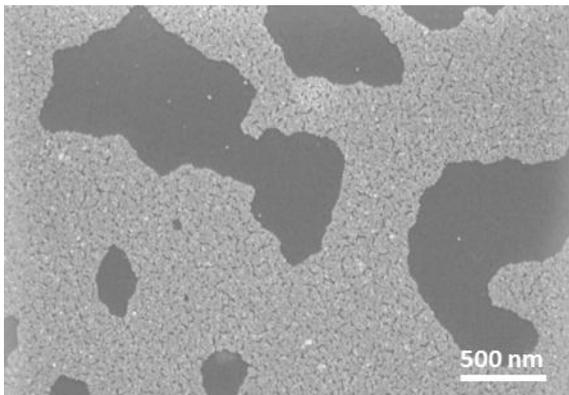
0,25 mg/ml NP in THF



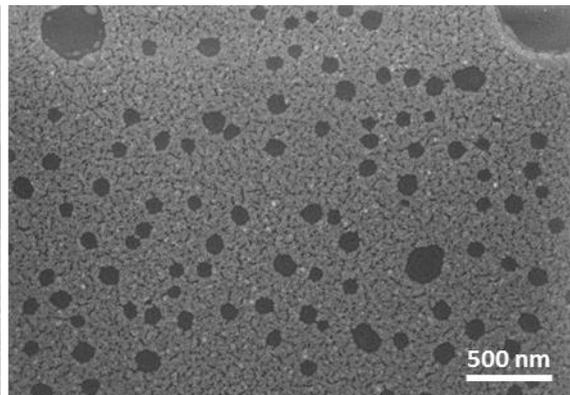
0,5 mg/ml NP in THF



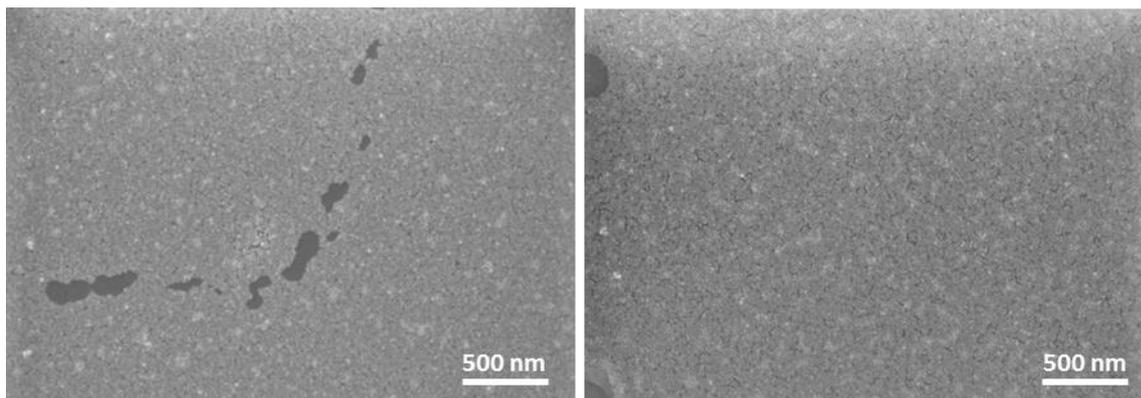
1,0 mg/ml NP in THF



1,25 mg/ml NP in THF

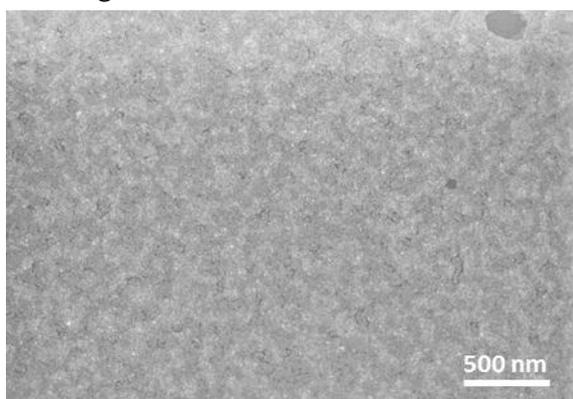


1,5 mg/ml NP in THF



1,75 mg/ml NP in THF

2,0 mg/ml NP in THF



2,5 mg/ml NP in THF

Abbildung 41: REM-Aufnahmen (InLens-Detektor, 3 kV) der verschiedenen Fe_3O_4 -NP-Konzentrationen auf PNiPAAm

Bereits ab einer Konzentration von 1,75 mg/ml Nanopartikel in der Suspension sind hellere Stellen in den REM-Aufnahmen erkennbar (Abbildung 41). Diese werden durch weitere Nanopartikelschichten, die sich direkt unter der ersten befinden, hervorgerufen. Wird die Konzentration bis auf 2,5 mg/ml weiter erhöht, steigt die Anzahl der Nanopartikel, die sich direkt unter der ersten Nanopartikelschicht befinden, so weit an, dass sich größere Partikeldomänen ausbilden und die hellen Flecke im Vergleich zu einer Konzentration von 2,0 mg/ml wesentlich größer sind.

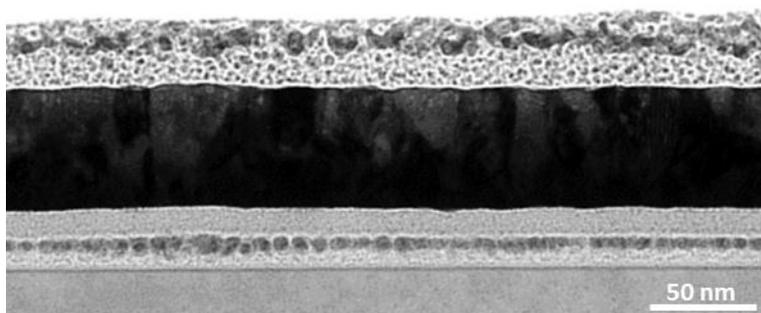


Abbildung 42: TEM-Aufnahme von 2 mg/ml NP in THF auf PNiPAAm

In der TEM-Aufnahme (Abbildung 42) sind von oben nach unten folgende Schichten erkennbar: Platin (abgeschieden mit Sputtercoater und Elektronenstrahl), Kohlenstoff (abgeschieden mit Sputtercoater), Fe₃O₄-Nanopartikel, PNiPAAm-Bürste, Siliziumdioxid, Silizium. Die TEM-Aufnahme bestätigt die Annahme, dass die Nanopartikel bei 2 mg/ml NP in THF eine geschlossene Schicht, die in weiten Bereichen als Monolage vorliegt, bilden.

Zur Charakterisierung der Oberflächenspannung wurde die Nanopartikelschicht direkt auf den mit PGMA beschichteten Wafer aufgeschleudert. Die ermittelte Oberflächenspannung betrug $27,8 \pm 1,4$ mN/m (Anhang B, Tabelle 18). Der untersuchte Film zeigte dabei eine geringe mittlere quadratische Rauheit von 1,0 nm.

Dieses Verhalten der Nanopartikel, Domänen auszubilden (kreisrunde Inseln – unförmige Inseln – verbundene Inseln – geschlossene Schicht mit Löchern – geschlossene Monolage) geht konform mit den Aussagen von Rauch et al. [Rau12]. Der Grund für dieses Verhalten liegt bei den stärker werdenden Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Nanopartikeln mit dem Verdampfen des Lösungsmittels und den Fliehkräften während des Aufschleuderns.

Da durch Erzeugen von PNiPAAm-Bürsten und Beschichtung mit einer 2 mg/ml Fe₃O₄-Nanopartikel-Suspension das Ziel erreicht wurde, eine reproduzierbare ebene, geschlossene Partikelschicht auf einem Polymersubstrat zu erzeugen, wurde dieses Zweischichtsystem im weiteren als Grundlage für die Dreischichtsysteme verwendet.

3. Schicht - Polymer

Auf das Zweischichtsystem, bestehend aus der PNiPAAm-Bürstenschicht und der geschlossenen Magnetitpartikelschicht, wurde zur Charakterisierung der Einflussfaktoren auf die Verteilung der Nanopartikel eine weitere Polymerschicht aufgebracht. Für diese Polymerschicht wurden drei verschiedene Polymere ausgewählt: Polystyrol (PS), Poly(2-vinyl pyridin) (P2VP) und Poly(methyl methacrylat) (PMMA). Diese Polymere wurden ausgesucht, weil sie unterschiedliche chemische Strukturen und damit unterschiedliche Eigenschaften und Wechselwirkungen aufweisen. So ist das PNiPAAm das polarste dieser Polymere, gefolgt von PMMA und P2VP und dem unpolaren PS.

Zusätzlich zu der Art des Polymers wurde der Einfluss des Lösungsmittels – Tetrahydrofuran, Chloroform und Toluol - und der Temperatur – mit oder ohne Erwärmen über die Glasübergangstemperatur - auf die Verteilung der Nanopartikel charakterisiert. Poly(N-isopropyl acrylamid) wurde zusätzlich als Referenzsystem für ein chemisch gleiches Polymer wie die Bürstenschicht untersucht.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung der Polymeroberfläche wurden dünne Filme auf PGMA beschichtete Wafer aufgeschleudert. Die Oberflächenspannungen für die einzelnen Polymere betragen: PS $27,6 \pm 1,8$ mN/m, P2VP $35,9 \pm 1,8$ mN/m, PMMA $39,5 \pm 0,5$ mN/m (Anhang B, Tabelle 18). Dabei konnte kein Unterschied zwischen thermisch behandelten und unbehandelten Polymerfilmen festgestellt werden. Die Oberflächenspannungen für die Polymerlösungen in THF, Toluol und CHCl_3 wurden mittels hängenden Tropfens bestimmt und zeigten Werte von 25,9 – 26,6 mN/m für PS, für P2VP liegen die Werte zwischen 25,8 – 26,6 mN/m und für PMMA bei 25,3 – 26,2 mN/m (Anhang B, Tabelle 19). Die untersuchten Polymeroberflächen wiesen eine geringe mittlere quadratische Rauheit von durchschnittlich 0,4 nm auf.

5.2. Charakterisierung des Dreischichtsystems

Zur Charakterisierung der Nanopartikelverteilung im Dreischichtsystem wurden verschiedene Methoden angewandt. Diese sollen anhand der Probe Zweischichtsystem, zusätzlich mit Poly(2-vinyl pyridin) beschichtet, näher dargestellt werden.

Zur Bestimmung der horizontalen Verteilung der Nanopartikel an der Oberfläche wurden die Rasterkraftmikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie verwendet.

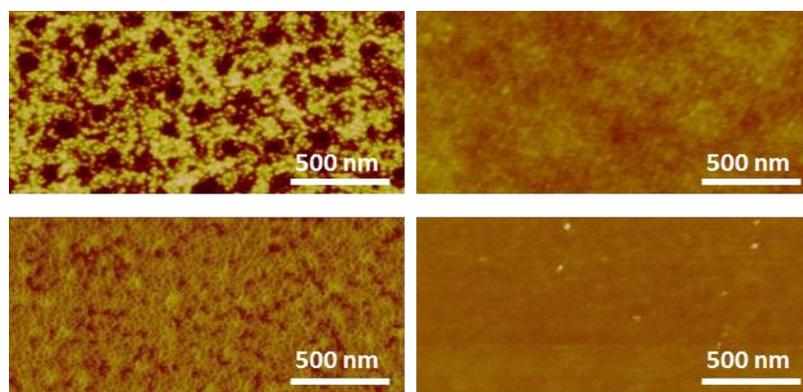


Abbildung 43: AFM-Topographie-Aufnahmen (oben) und Phasenbilder (unten) der ungetemperten Probe (links) und getemperten Probe (rechts), Höhenskala: $z_{\text{Topo}} = 10$ nm, $z_{\text{Phase}} = 30^\circ$

Im AFM-Topographie- und Phasenbild der ungetemperten Probe (Abbildung 43) erkennt man eine strukturierte Oberfläche, die zunächst wie eine Nanopartikelschicht mit Löchern erscheint. Es können jedoch keine einzelnen Nanopartikel unterschieden werden. Daher wird vermutet, dass sich die Partikel dicht unter der Polymeroberfläche befinden und sich durch die Wechselwirkung zwischen Nanopartikeln und Polymer diese markante Struktur ausbildet. Die AFM-Bilder der getemperten Probe zeigen hingegen eine deutlich glattere Oberfläche. Hier befinden sich allenfalls einzelne Nanopartikel auf oder nahe der Polymeroberfläche.

Betrachtet man diese Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 44), sind die Nanopartikel wesentlich deutlicher zu sehen.

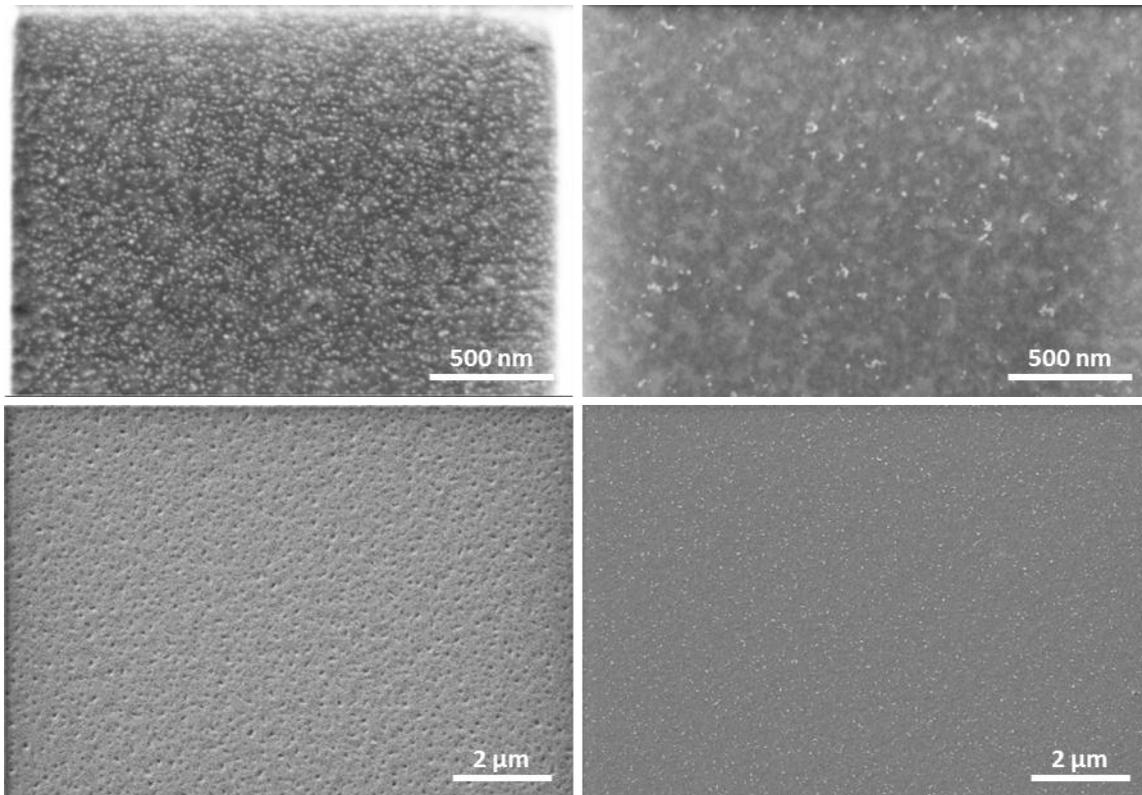


Abbildung 44: REM-Aufnahmen (oben: InLens-Detektor, 3 kV; unten: SE-Detektor, 2 kV) der ungetemperten Probe (links) und getemperten Probe (rechts)

Man erkennt, dass sich bei der ungetemperten Probe einzelne Nanopartikel gut verteilt auf der P2VP-Oberfläche und auch in tieferen Schichten größere Nanopartikeldomänen befinden. Bei der getemperten Probe befinden sich vereinzelte kleine Nanopartikelagglomerate auf der Oberfläche und wesentlich größere Domänen in tieferen Schichten. Anhand der Sekundärelektronenaufnahmen wird deutlich, dass in der Oberfläche der ungetemperten Probe kleine Vertiefungen vorhanden sind, die bei der getemperten Probe verschwunden sind.

Um die genaue Lage der Nanopartikeldomänen in tieferen Schichten besser charakterisieren zu können, wurden unter Verwendung von verschiedenen Beschleunigungsspannungen EsB-Detektorbilder aufgenommen.

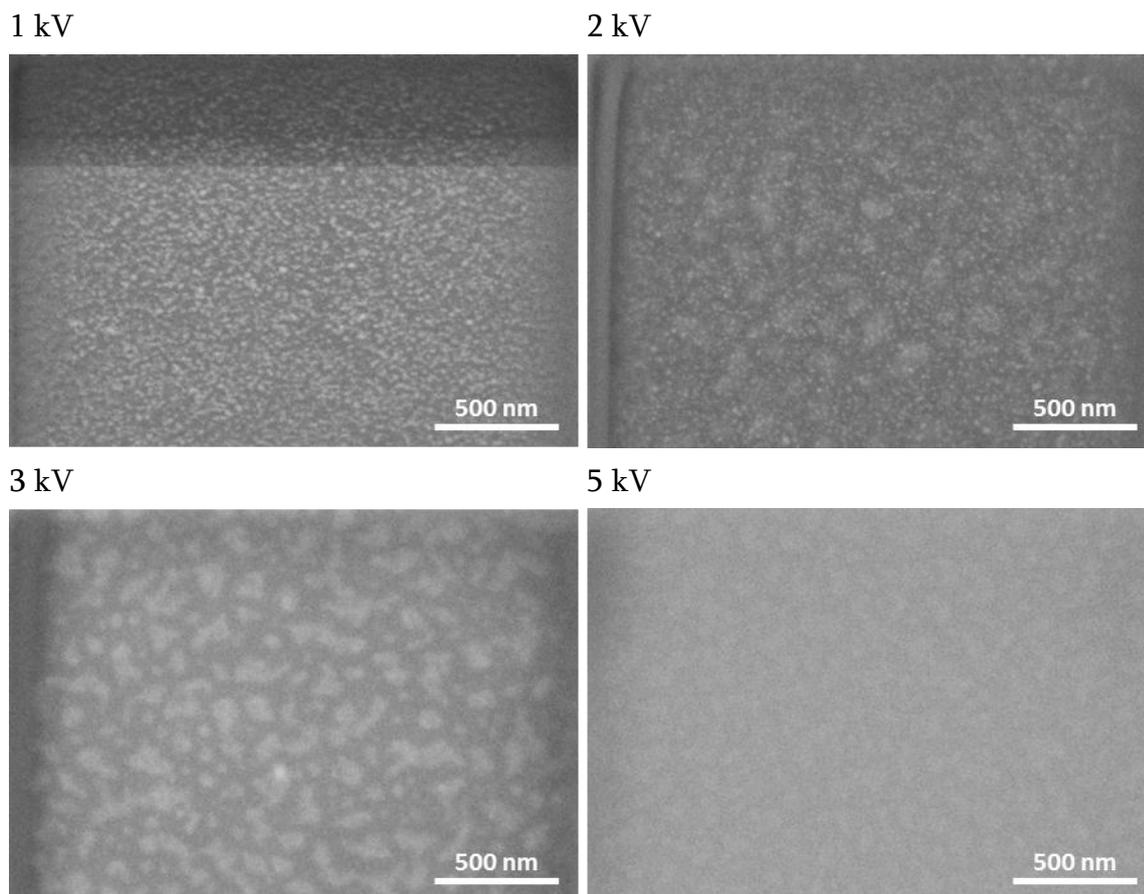


Abbildung 45: REM-Aufnahmen (EsB-Detektor) der ungetemperten Probe bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen

In Abbildung 45 sieht man die REM-Aufnahmen bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV sind die Nanopartikel, welche sich an der Oberfläche der P2VP-Schicht befinden, sichtbar (vgl. Abbildung 44, links oben). Erhöht man die Spannung auf 2 kV, sind zusätzlich zu den Nanopartikeln auf der Oberfläche helle Stellen zu erkennen. Diese werden durch die Nanopartikeldomänen in tieferen Schichten hervorgerufen. Bei 3 kV sind nur noch die Nanopartikeldomänen in tieferen Schichten und bei 5 kV die Siliziumdioxidschicht des Wafers zu erkennen. Das bedeutet, bei der ungetemperten Probe befinden sich auf der P2VP-Schicht viele einzelne Nanopartikel und in tieferen Schichten größere Nanopartikeldomänen.

Betrachtet man nun die EsB-Detektoraufnahmen der getemperten Probe (Abbildung 46) bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV, sieht man, dass sich an der Oberfläche nur vereinzelt Nanopartikel und wenige kleine Nanopartikelagglomerate befinden.

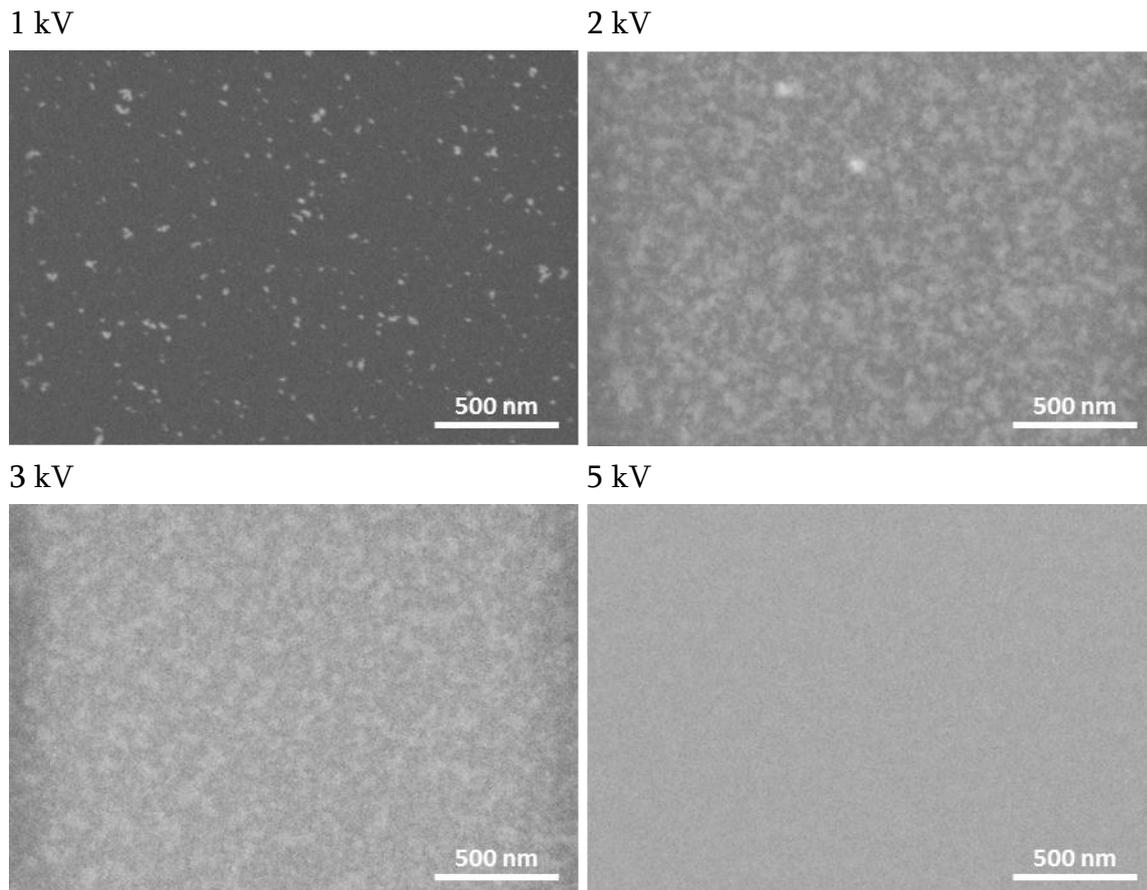


Abbildung 46: REM-Aufnahmen (EsB-Detektor) der getemperten Probe bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen

Wird dagegen die Spannung auf 2 kV erhöht, werden zusätzlich die Nanopartikel aus tieferen Schichten sichtbar. Bei 3 kV sind kleinere Nanopartikeldomänen gut erkennbar, während bei 5 kV (d.h. in größerer Tiefe) keine mehr erkennbar sind. Die getemperte Probe zeigt im Gegensatz zur ungetemperten Probe wenige einzelne und kleine Nanopartikelagglomerate an der Oberfläche und viele kleinere Nanopartikeldomänen in tieferen P2VP-Schichten.

Von beiden Proben, Dreischichtsystem mit P2VP-Schicht, ungetempert und getempert, wurden dünne Querschnittslamellen mittels FIB hergestellt und im TEM analysiert. In Abbildung 47 sieht man die verschiedenen folgenden Schichten (von unten nach oben): Silizium, PNiPAAm-Bürstenschicht, Nanopartikel, P2VP-Schicht, Nanopartikel, abgeschiedene Kohlenstoffschicht und Platinschicht. Die vertikale Nanopartikelverteilung für die ungetemperte und getemperte Probe ist gut erkennbar und bestätigt die Aussagen, die mit Hilfe der EsB-Detektoraufnahmen bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen bereits getroffen wurden.

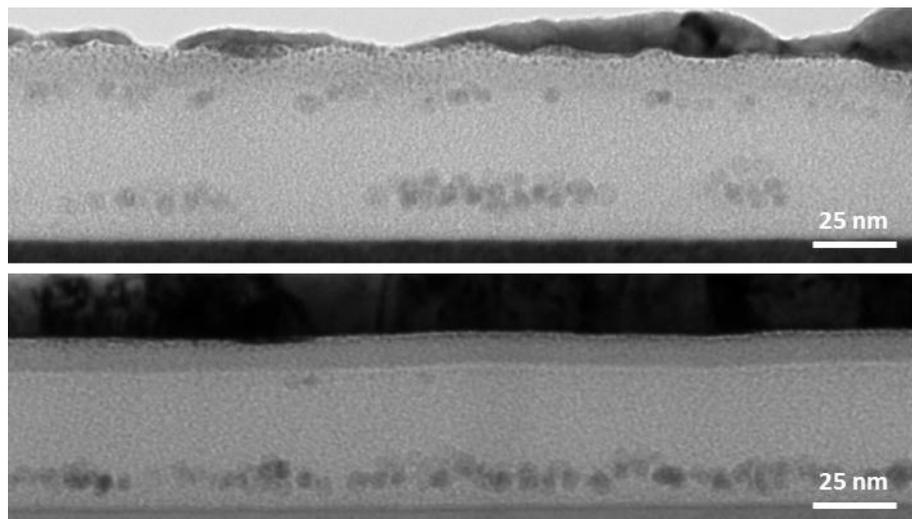


Abbildung 47: TEM-Aufnahme der ungetemperten (oben) und getemperten Probe (unten)

Die gewonnenen Informationen wurden danach mit den Schichtquerschnitten des AFM's vereint, und folgende schematische Darstellung der vertikalen Nanopartikelverteilung konnte erstellt werden (Abbildung 48). Dabei handelt es sich um die Schichtprofile, die mittels AFM bestimmt wurden, und die ungefähre Lage, mit Hilfe des REM oder TEM ermittelt, der schematisch und nicht maßstabsgetreu dargestellten Nanopartikel.

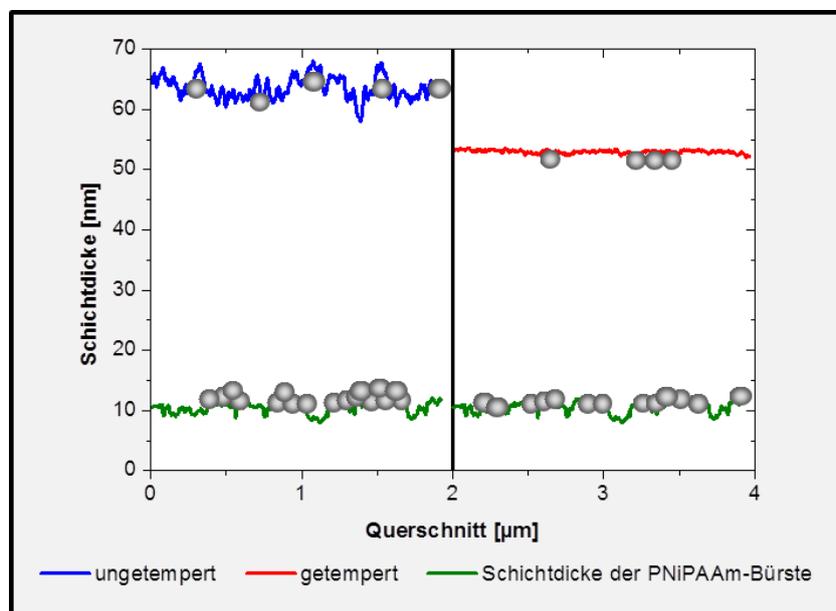


Abbildung 48: AFM-Schichtprofil der ungetemperten und getemperten Probe mit NP-Verteilung

Anhand dieser schematischen Darstellung war ein Vergleich der untersuchten Proben hinsichtlich der Variation des Lösungsmittels und des Polymers gut möglich. Wie man sehen kann, befinden sich die Nanopartikel vor der thermischen Behandlung an beiden Grenzflächen, P2VP – Luft und P2VP – PNIPAAm-Bürste, und die Oberfläche zeigt eine hohe Rauheit (siehe Anhang C, Tabelle 20). Des Weiteren agglomerieren die Nanopartikel

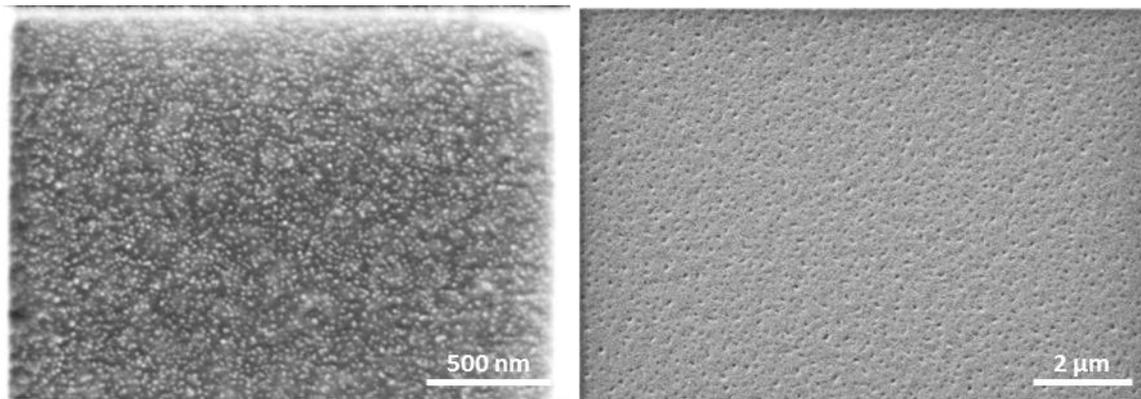
auf der Bürste, und es liegt keine Monolage mehr vor. Nach der Temperung ist die Oberfläche glatt, und nur noch wenige Nanopartikel befinden sich an der Grenzfläche P2VP – Luft. Auf der Bürstenschicht hat sich eine Monolage von Nanopartikelinseln ausgebildet. Das bedeutet, die Nanopartikel sind während der thermischen Behandlung an die Grenzfläche P2VP – PNiPAAm-Bürste diffundiert und haben wieder bevorzugt eine Monolage ausgebildet.

5.2.1. Einfluss des verwendeten Polymers

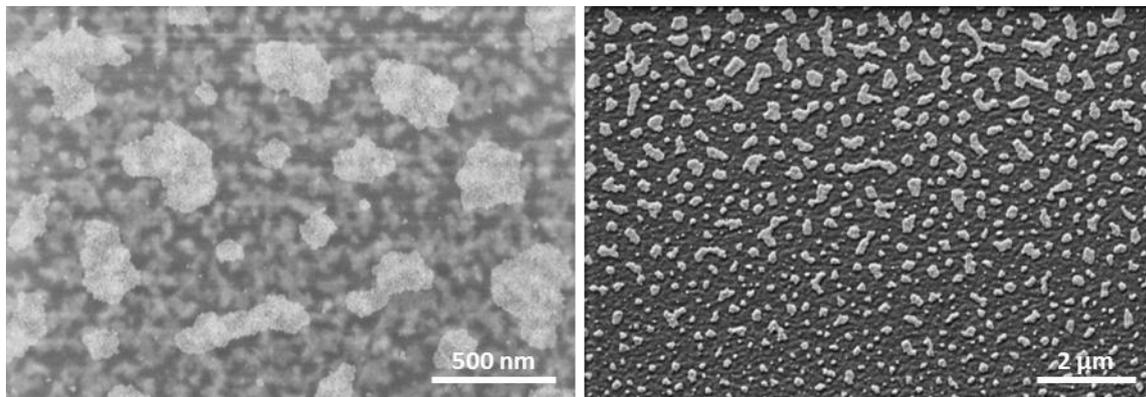
Der Einfluss des Polymers auf die vertikale Nanopartikelverteilung soll in diesem Abschnitt näher betrachtet werden. Dafür werden alle untersuchten Proben nur im ungetemperten Zustand im Lösungsmittel THF betrachtet. In Abbildung 49 sind die REM-Aufnahmen der Dreischichtsysteme mit den verschiedenen Polymeren dargestellt. Auf der linken Seite befinden sich die InLens-Detektoraufnahmen und auf der rechten Seite die SE-Detektoraufnahmen. Die InLens-Aufnahmen zeigen deutlich die vertikale Nanopartikelverteilung, das heißt, es sind Partikel, die sich direkt auf der Oberfläche (weiße Punkte) befinden, und Partikel, die in tieferen Schichten (hellgraue, leicht verschwommene Flecken) liegen, gut zu erkennen. Die SE-Aufnahmen zeigen hingegen die Topographie der Oberfläche, das heißt es sind nur die Partikel, die sich direkt an der Grenzschicht Polymer – Luft befinden, sichtbar. Des Weiteren geben diese Bilder auch Auskunft darüber, ob sich Löcher in der Oberfläche befinden.

Alle Polymere zeigen nach dem Kontakt mit der Nanopartikelschicht des Zweischichtsystems Nanopartikel auf der Oberfläche. Diese bilden, außer bei Verwendung von P2VP, Domänen in Form von Inseln aus, wobei auf PMMA die größten, auf PS große und kleine und auf PNiPAAm kleine Inseln mit einzelnen Nanopartikeln zu sehen sind. Bei der Probe mit P2VP befinden sich viele einzelne Nanopartikel an der Grenzfläche zur Luft. Außerdem weist diese sowie die Probe mit PS viele Löcher in der Polymerschicht auf. Bei allen Polymeren befinden sich Partikel in tieferen Schichten. Die PMMA-Probe zeigt viele unregelmäßige, miteinander verbundene Nanopartikeldomänen, während bei der Probe mit PS und PNiPAAm nur kleine Agglomerate nachweisbar sind. Die Anzahl dieser ist bei der PS-Probe höher als bei der PNiPAAm-Probe.

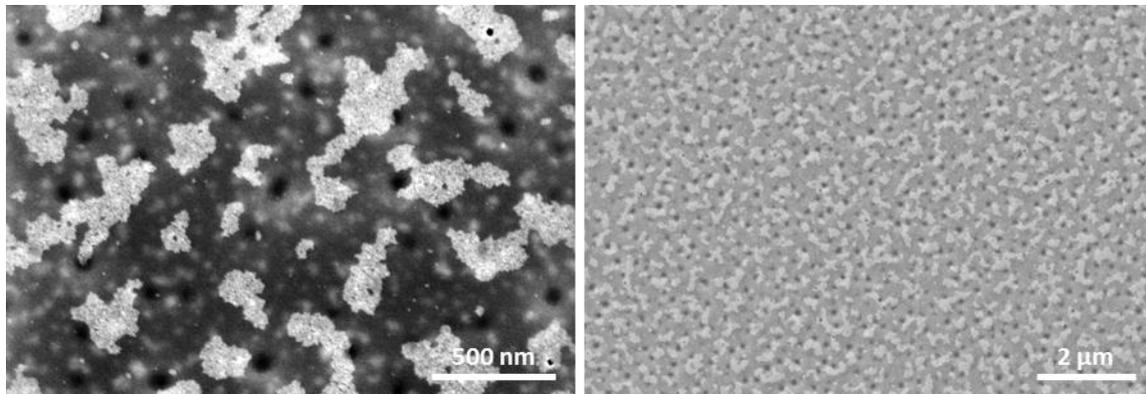
P2VP



PMMA



PS



PNiPAAm

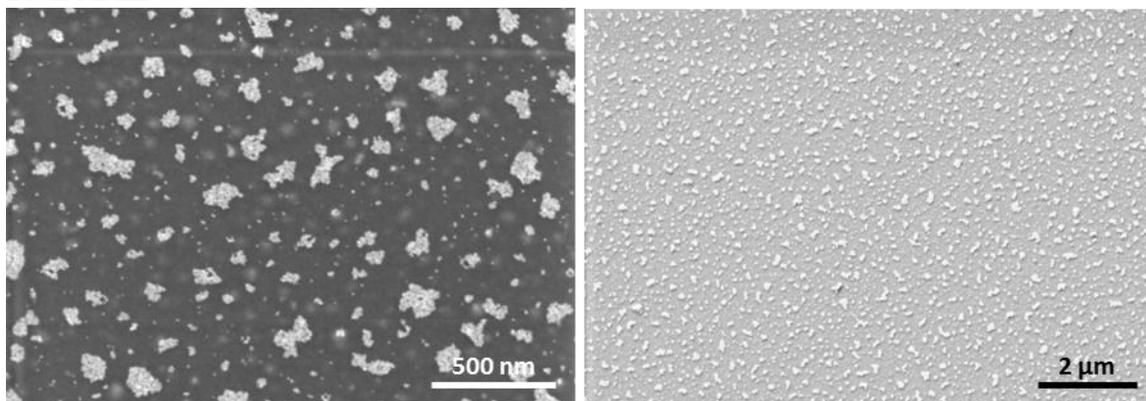


Abbildung 49: REM-Aufnahmen der Dreischichtsysteme mit verschiedenen Polymeren,
links: InLens-Detektor, 3 kV; rechts: SE-Detektor, 1 kV

Die P2VP-Probe zeigt in der EsB-Detektoraufnahme bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV unregelmäßige Nanopartikel domänen verschiedener Größe, die nicht miteinander verbunden sind (Abbildung 50).

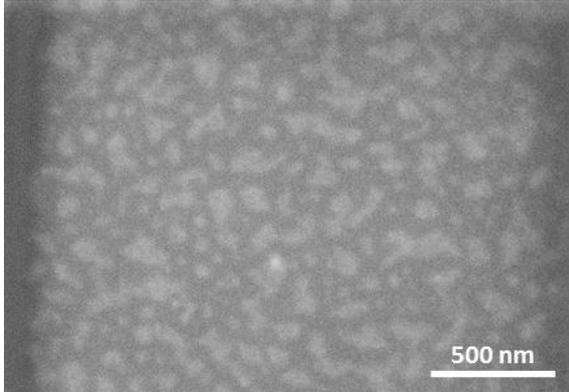


Abbildung 50: EsB-Detektoraufnahme der P2VP-Probe bei 3 kV

In der schematischen Darstellung (Abbildung 51) sind die mittels REM und AFM ermittelten Informationen vereint. Dabei sieht man, dass die Art des Polymeren keinen Einfluss auf die Schichtdicke des resultierenden Dreischichtsystems aufweist.

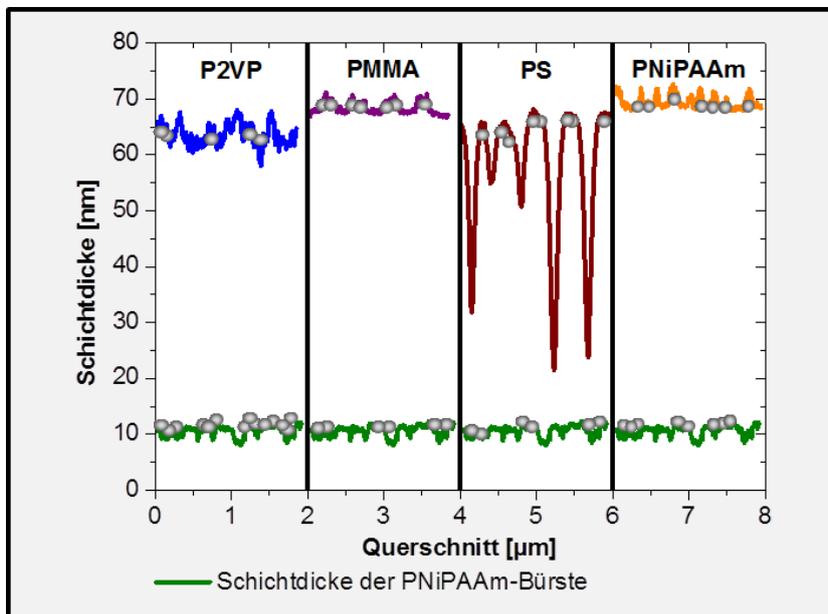


Abbildung 51: AFM-Schichtprofil der Dreischichtsysteme mit verschiedenen Polymeren mit NP-Verteilung

Man erkennt aber, dass die Art des Polymeren einen wesentlichen Einfluss auf die Nanopartikelverteilung hat. Verwendet man das gleiche Polymer wie die Polymerbürste, dann kommt es zu einem Gleichgewicht der Nanopartikelverteilung zwischen den Grenzflächen PNiPAAm – Luft und PNiPAAm – PNiPAAm-Bürste. An beiden findet man kleinere Nanopartikelagglomerate und einzelne Nanopartikel. Werden dagegen

unpolarere Polymere verwendet, verändert sich das Erscheinungsbild der Nanopartikelverteilung. So wechselwirken die Nanopartikel scheinbar bevorzugt mit diesen, reichern sich während des Aufschleuderns bevorzugt an der Grenzfläche Polymer – Luft an und bilden dort große, inselförmige Nanopartikeldomänen aus. Eine Ausnahme bildet dabei die Probe mit P2VP, welches keine großen Domänen, sondern einzelne Nanopartikel an der Oberfläche zeigt. An der Grenzfläche Polymer – Polymer sind ebenso Nanopartikelagglomerate zu finden, wobei bei PMMA die Agglomerate größer und miteinander verbunden sind, bei P2VP inselförmige Domänen und bei PS nur kleine, einzelne Agglomerate sichtbar sind. Das bedeutet, die Größe der Nanopartikeldomänen an der Polymer – Polymer – Grenzfläche nimmt mit der Zunahme der Unpolarität der Polymere ab. Außerdem treten bei PS erste Entnetzungserscheinungen auf, und es kommt zur Bildung von Löchern in der Polymerschicht.

5.2.2. Einfluss der Temperatur

Betrachtet man die gleichen Proben wie im vorangegangenen Abschnitt, Dreischichtsystem mit verschiedenen Polymeren im Lösungsmittel THF nach der thermischen Behandlung, so erkennt man, dass sich die Nanopartikelverteilung in den einzelnen Polymeren verändert hat (Abbildung 52).

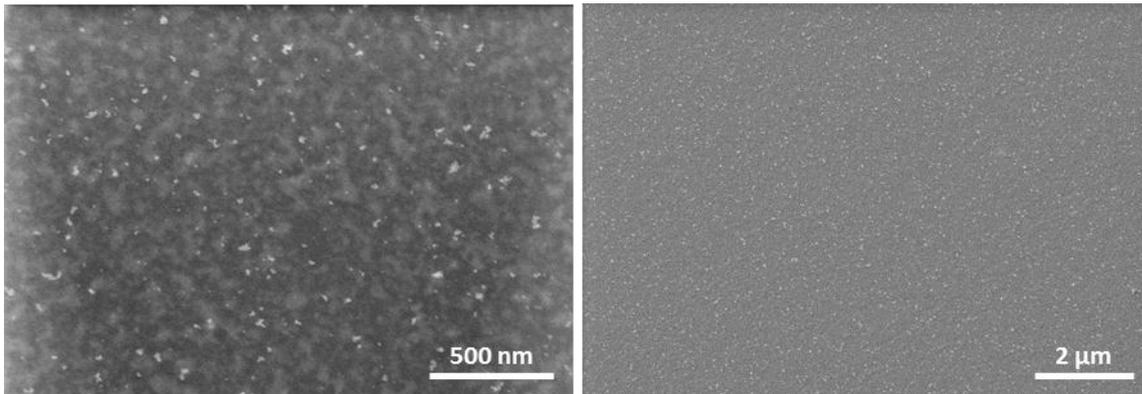
Bei dem System mit den gleichen Polymeren, PNiPAAm-Bürste – NP – PNiPAAm, ist prinzipiell die Verteilung ähnlich wie bei der ungetemperten Probe. Allerdings sind die Nanopartikeldomänen, die sich an der Oberfläche des PNiPAAms befinden, nicht mehr kompakt, sondern aufgelockert. Das heißt, einzelne Nanopartikel sind gut sichtbar. An der Grenzfläche Polymer – Polymer sind ebenfalls, wie bei der ungetemperten Probe, kleine Nanopartikelinseln erkennbar.

Vergleicht man dagegen die P2VP-Proben miteinander, sieht man, dass sich kaum noch Nanopartikel an der Oberfläche befinden. Es sind lediglich vereinzelte Partikel sichtbar. Das bedeutet, die Nanopartikel sind während der thermischen Behandlung in tiefere P2VP-Schichten gewandert. Dort sind große, miteinander verbundene Nanopartikeldomänen zu sehen. Zusätzlich dazu sind die Löcher verschwunden.

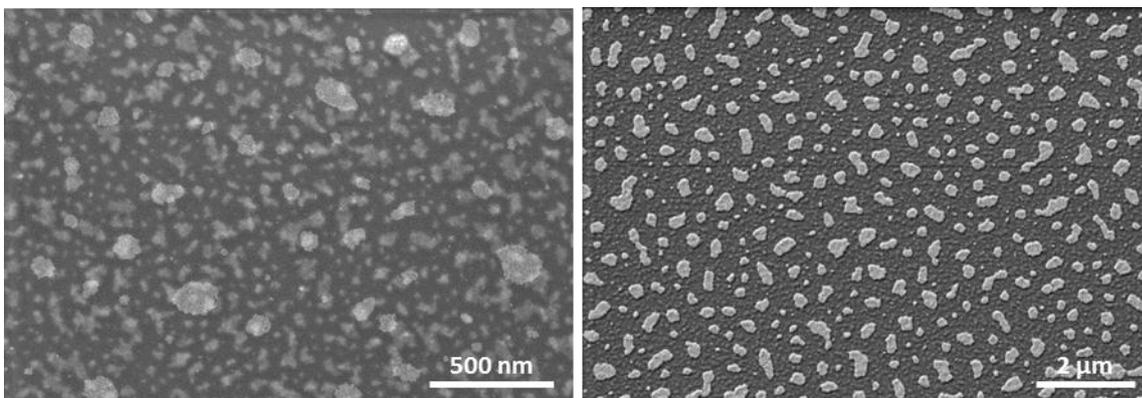
Bei der Betrachtung der unpolareren Polymere PMMA und PS fällt auf, dass sich die Größe der an der Oberfläche befindlichen Domänen verkleinert hat. Im Fall des PMMA erkennt man zusätzlich, dass nicht mehr so viele Nanopartikel an der Grenzfläche Polymer – Polymer zu finden sind, die Partikel bilden nur noch kleine Inseln.

5. Ergebnisse zum Verhalten funktionalisierter Nanopartikel an Grenzschichten mit Polymerbürsten

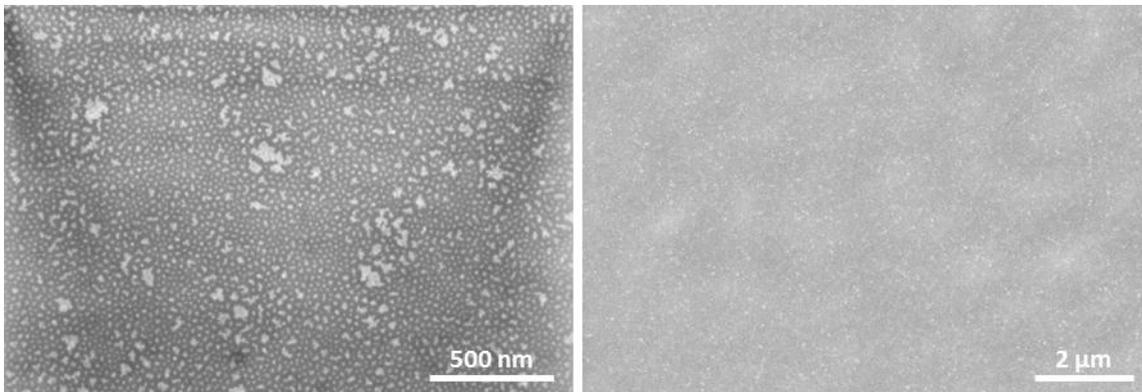
P2VP



PMMA



PS



PNiPAAm

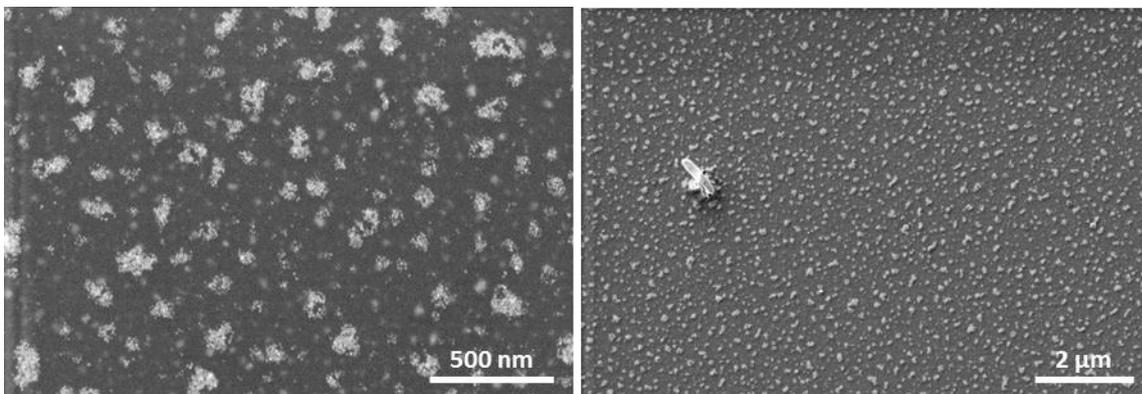


Abbildung 52: REM-Aufnahmen der Dreischichtsysteme mit verschiedenen Polymeren nach der thermischen Behandlung, links: InLens-Detektor, 3 kV, rechts: SE-Detektor, 1 kV

An der Oberfläche der PS-Probe sind kaum noch größere Domänen auszumachen. Nach der thermischen Behandlung haben sich die großen Nanopartikelverbände aufgelöst, und es sind nur noch kleine Inseln und einzelne Nanopartikel zu finden. An der Grenzfläche Polymer – Polymer befinden sich hingegen nach wie vor kleine Nanopartikelinseln. Auch bei dieser Probe haben sich die Löcher während der Temperung geschlossen und eine wellige Oberfläche geschaffen. Dies ist auch sehr gut in den Schichtprofilen in Abbildung 53 zu erkennen.

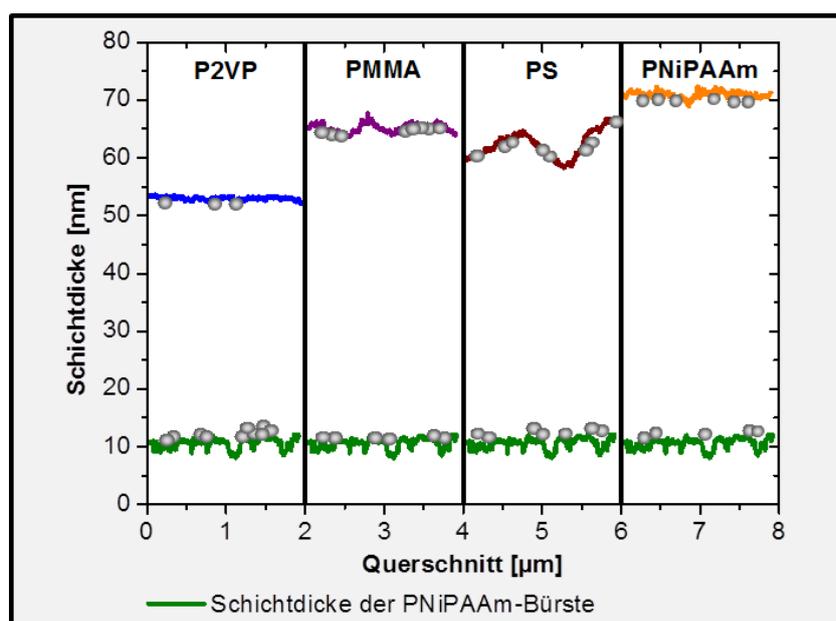


Abbildung 53: AFM-Schichtprofil der Dreischichtsysteme mit verschiedenen Polymeren mit NP-Verteilung nach der thermischen Behandlung

Des Weiteren fällt im Vergleich zu den ungetemperten Oberflächen auf, dass die Rauheit wesentlich abgenommen hat. Die Schichtdicke liegt bei beiden Proben ungefähr gleich bei 65 nm.

Anhand dieser Ergebnisse ergibt sich folgendes Fazit: die thermische Behandlung hat einen Effekt auf die vertikale, wie auch horizontale Nanopartikelverteilung und wirkt sich positiv auf die Oberflächenrauheit aus. Dieses Resultat wird durch die Bewegung der Polymerketten bei Temperaturen $> T_g$ verursacht. Große Nanopartikeldomänen werden verkleinert und aufgelockert und Partikel sinken in tiefere Polymerschichten. Einen zusätzlichen Einfluss kann dabei die PNiPAAm-Bürste haben, die während der thermischen Behandlung über ihre kritische Entmischungstemperatur von 32 °C erwärmt wird. Die PNiPAAm-Bürste wird dabei hydrophob, so dass sie stärker mit den hydrophob funktionalisierten Nanopartikeln wechselwirkt. Dies kann dazu führen, dass mehr Nanopartikel an der Grenzfläche zur Bürste verbleiben.

5.2.3. Einfluss des verwendeten Lösungsmittels

In diesem Abschnitt soll der Einfluss des für die Polymerschicht verwendeten Lösungsmittels untersucht werden. Dazu werden nacheinander die ungetemperten Proben des Dreischichtsystems mit P2VP, mit PMMA und mit PS betrachtet.

An den Proben mit P2VP erkennt man, dass die Oberflächentopographien für jedes der drei Lösungsmittel verschieden sind (Abbildung 54).

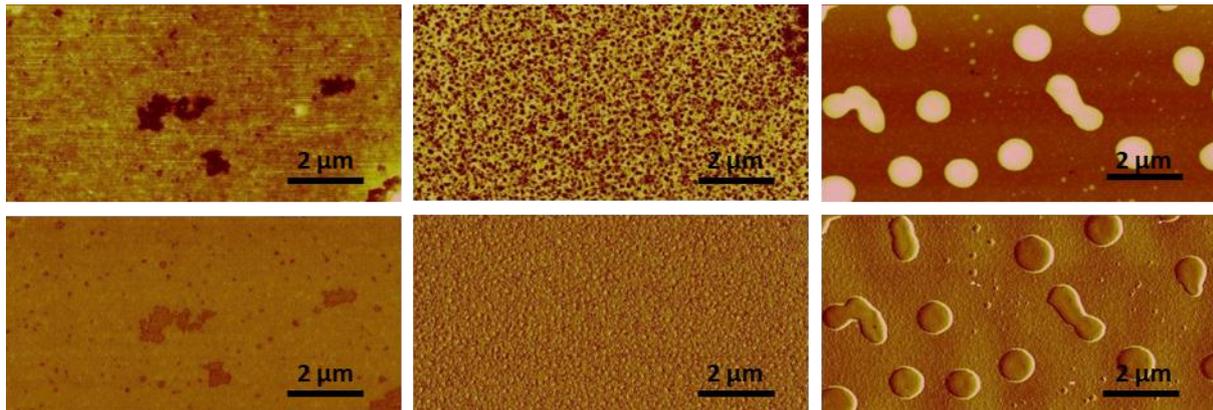


Abbildung 54: AFM-Topographie-Aufnahmen (oben) und Phasenbilder (unten) des ungetemperten Dreischichtsystems mit P2VP in CHCl_3 (links), THF (Mitte), Toluol (rechts), Höhenskala: $Z_{\text{Topo}} = 10 \text{ nm}$ rechts 100 nm , $Z_{\text{Phase}} = 30^\circ$

Für das System P2VP mit Chloroform sind kaum Nanopartikel direkt an der Oberfläche nachweisbar. Die Nanopartikel sind in die Polymerschicht eingebettet und führen zu einer erhöhten Rauheit (Abbildung 54, links). Außerdem bilden sich dort, wo keine Nanopartikel vorhanden sind, Löcher in der Polymerschicht. Betrachtet man hingegen das System, in dem Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet wurde, stellt man fest, dass sich sehr viele Nanopartikel auf der Oberfläche befinden (Abbildung 54, Mitte). Im Fall des Toluols bildeten sich während des Aufschleuderns Polymertropfen auf der geschlossenen Nanopartikelschicht aus. Das heißt, die P2VP-Lösung in Toluol hat nicht mit den Nanopartikeln interagiert und der Polymerfilm entnetzte (Abbildung 54, rechts). Betrachtet man sich die Grenzfläche zwischen Polymer und Polymerbürste für die einzelnen Lösungsmittel mit Hilfe der EsB-Detektoraufnahmen, sieht man, dass in allen drei Fällen Nanopartikel (helle Stellen) nachweisbar sind (Abbildung 55).

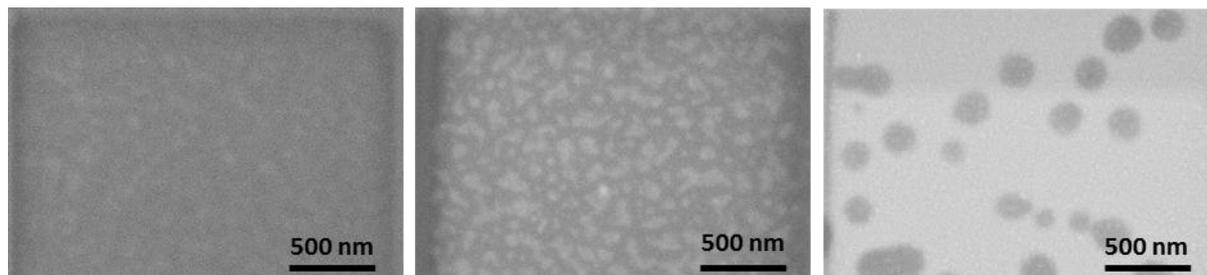


Abbildung 55: REM-Aufnahmen des ungetemperten Dreischichtsystems mit P2VP in CHCl₃ (links), THF (Mitte), Toluol (rechts) aufgenommen mit EsB-Detektor, 3 kV

Bei Chloroform und Tetrahydrofuran sind größere und kleinere Nanopartikeldomänen in Form von Inseln erkennbar. Im Fall des Toluols sieht man auf der geschlossenen, weißen Nanopartikelschicht die entnetzten Polymertropfen als kreisrunde, dunkle Stellen. In Abbildung 56 sind die Schichtprofile der drei verschiedenen Proben mit der schematischen Nanopartikelverteilung dargestellt.

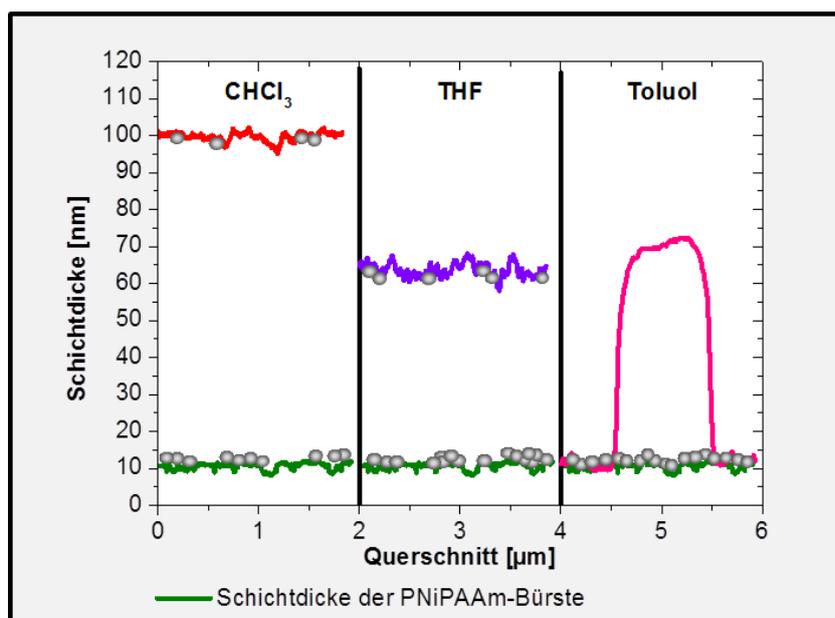


Abbildung 56: AFM-Schichtprofil des ungetemperten Dreischichtsystems mit P2VP in verschiedenen Lösungsmitteln mit NP-Verteilung

Es ist deutlich erkennbar, dass die Schichtdicke bei jedem Lösungsmittel verschieden ist. Die Schichtdicke nimmt von Chloroform zu Tetrahydrofuran ab. Im Fall des Toluols kann auf Grund der Entnetzung keine Schichtdicke angegeben werden.

Bei dem Dreischichtsystem mit PMMA in den verschiedenen Lösungsmitteln zeigen ebenfalls alle Proben unterschiedliche Nanopartikelverteilungen (Abbildung 57). An der Oberfläche der PMMA-Probe mit Chloroform als Lösungsmittel sind nur einzelne Nanopartikel nachweisbar, wobei sich weitere Partikel unter der Oberfläche befinden (Abbildung 57, links). Bei der Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel sieht

5. Ergebnisse zum Verhalten funktionalisierter Nanopartikel an Grenzschichten mit Polymerbürsten

man große Nanopartikeldomänen in Inselform an der Grenzfläche PMMA – Luft (Abbildung 57, Mitte). Bei dem Lösungsmittel Toluol sind keine Nanopartikel an der Oberfläche zu finden (Abbildung 57, rechts).

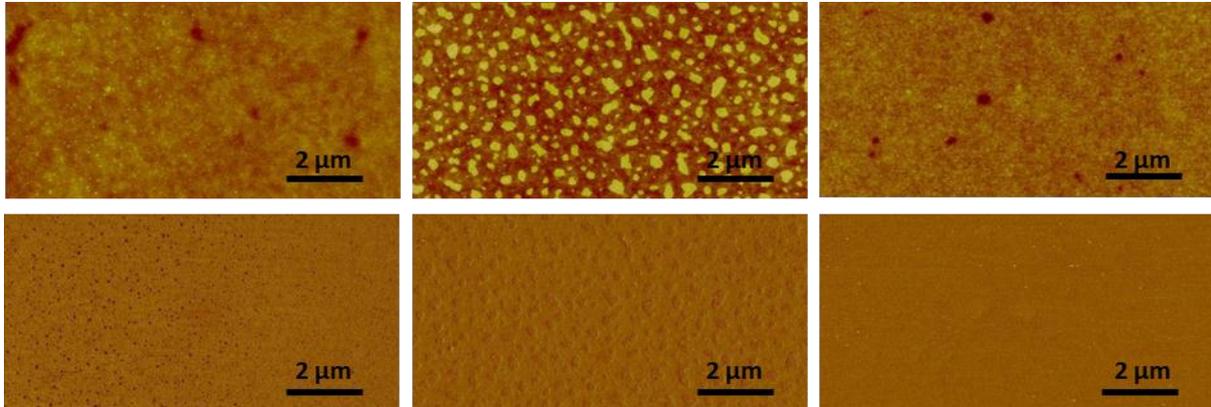


Abbildung 57: AFM-Topographie-Aufnahmen (oben) und Phasenbilder (unten) des ungetemperten Dreischichtsystems mit PMMA in CHCl₃ (links), THF (Mitte), Toluol (rechts), Höhenskala: $z_{\text{Topo}} = 10 \text{ nm}$, $z_{\text{Phase}} = 30^\circ$

Wird zusätzlich zu den Oberflächen die Grenzfläche PMMA – PNiPAAm-Bürste betrachtet, sind für alle drei Lösungsmittel Nanopartikel nachweisbar (Abbildung 58). Jedes Lösungsmittel zeigt große miteinander verbundene Nanopartikeldomänen in den EsB-Detektorbildern. Bei Chloroform und Toluol hat sich fast eine geschlossene Schicht ausgebildet, sprich die Nanopartikelschicht hat sich kaum verändert.

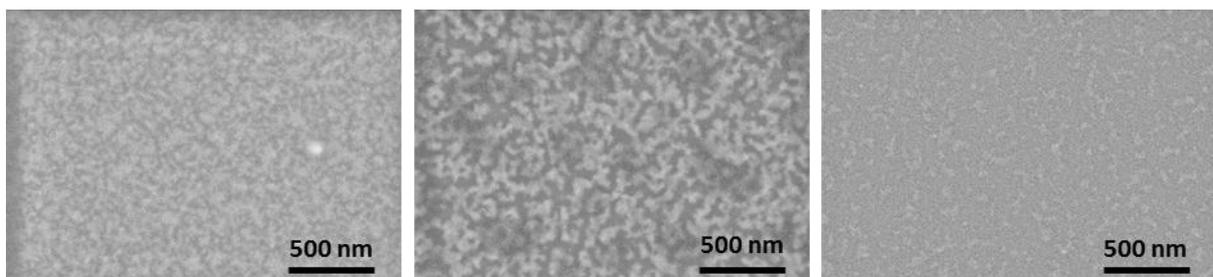


Abbildung 58: REM-Aufnahmen des ungetemperten Dreischichtsystems mit PMMA in CHCl₃ (links), THF (Mitte), Toluol (rechts) aufgenommen mit EsB-Detektor, 2 kV

In Abbildung 59 ist die schematische Nanopartikelverteilung in den Schichtprofilen der drei Proben dargestellt. Die Schichtdicken variieren bei PMMA ebenso mit der Art des Lösungsmittels wie bei P2VP. Das heißt, PMMA mit Chloroform zeigt die größte Schichtdicke mit 125 nm, dann folgt PMMA in Tetrahydrofuran mit ca. 65 nm und die dünnste Polymerschicht ca. 35 nm bildet sich bei Toluol als Lösungsmittel aus. Die Oberflächen zeigen im Vergleich zu den Proben mit P2VP eine wesentlich geringere Rauheit (Anhang C). Zusammenfassend kann man sagen, dass bei PMMA mit Chloroform einzelne Nanopartikel an der Oberfläche und eine fast geschlossene Schicht an der

Grenzfläche PMMA – PNiPAAm-Bürste zu erkennen sind. Für PMMA mit Tetrahydrofuran sind große, inselförmige Nanopartikeldomänen an der Oberfläche und an der Grenzfläche Polymer – Bürste erkennbar.

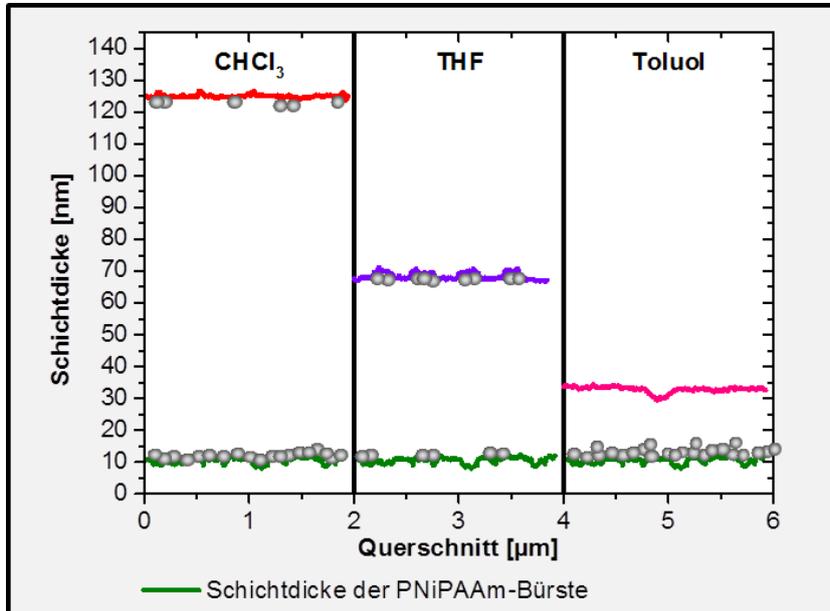


Abbildung 59: AFM-Schichtprofil des ungetemperten Dreischichtsystems mit PMMA in verschiedenen Lösungsmitteln mit NP-Verteilung

Wird Toluol als Lösungsmittel für PMMA verwendet, können keine Nanopartikel an der Oberfläche nachgewiesen werden. Diese befinden sich nach wie vor an der Grenzfläche PMMA – PNiPAAm-Bürste.

Betrachtet man nun das Zweischichtsystem mit PS in verschiedenen Lösungsmitteln, erkennt man anhand der AFM-Aufnahmen, dass sich bei Chloroform einzelne Nanopartikel und bei Toluol keine Nanopartikel an der Oberfläche befinden (Abbildung 60). Für Tetrahydrofuran können auf Grund der beginnenden Entnetzung keine Nanopartikel in den Topographie- bzw. Phasenbildern nachgewiesen werden. Betrachtet man dagegen die REM-Aufnahmen, sind an der Oberfläche große, inselartige Nanopartikeldomänen sichtbar.

5. Ergebnisse zum Verhalten funktionalisierter Nanopartikel an Grenzschichten mit Polymerbürsten

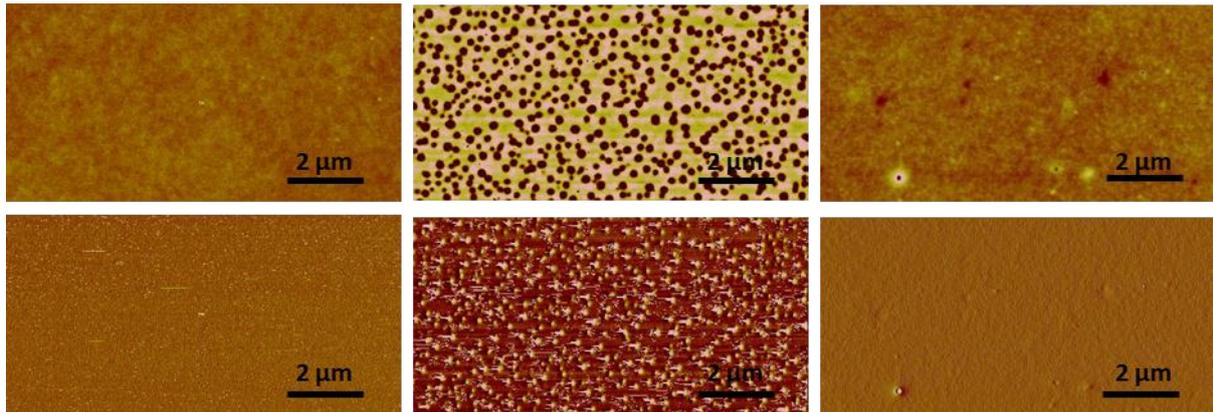


Abbildung 60: AFM-Topographie-Aufnahmen (oben) und Phasenbilder (unten) des ungetemperten Dreischichtsystems mit PS in CHCl₃ (links), THF (Mitte), Toluol (rechts), Höhenskala: $z_{\text{Topo}} = 10 \text{ nm}$, $z_{\text{Phase}} = 30^\circ$

Für die Grenzfläche PS – PNiPAAm-Bürste sind für alle drei Lösungsmittel kleine, inselförmige Nanopartikeldomänen anhand der EsB-Detektoraufnahmen nachweisbar (Abbildung 61).

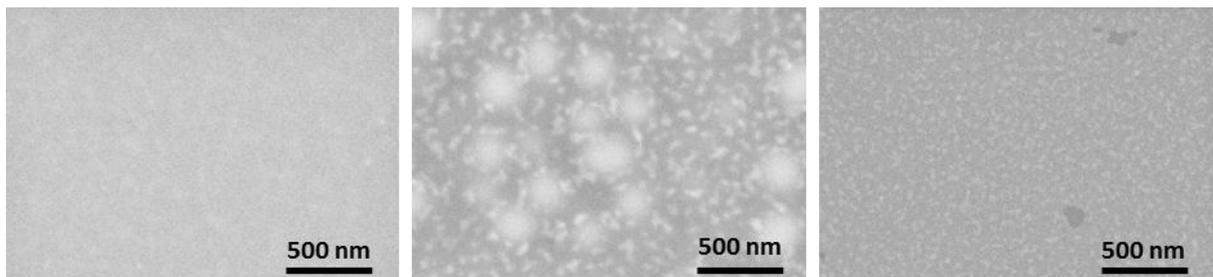


Abbildung 61: REM-Aufnahmen des ungetemperten Dreischichtsystems mit PS in CHCl₃ (links), THF (Mitte), Toluol (rechts) aufgenommen mit EsB-Detektor, 3 kV

In der schematischen Darstellung der Nanopartikel in Abbildung 62 sieht man, wie bereits bei den zwei vorangegangenen Systemen, die unterschiedlichen Schichtdicken: Chloroform – höchste, Tetrahydrofuran – mittlere und Toluol – niedrigste Schichtdicke.

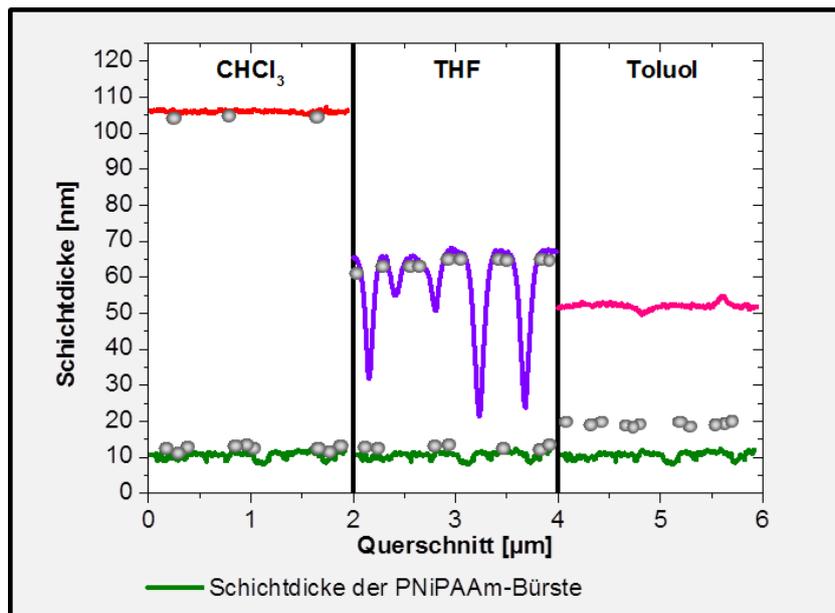


Abbildung 62: AFM-Schichtprofil des ungetemperten Dreischichtsystems mit PS in verschiedenen Lösungsmitteln mit NP-Verteilung

Die Rauheit der drei Oberflächen ist mit Ausnahme der Tetrahydrofuranprobe sehr gering. Im Fall des Tetrahydrofurans haben sich während des Aufschleuderns und der Schichtausbildung tiefe Löcher in der PS-Schicht gebildet.

Betrachtet man alle drei Systeme, P2VP, PMMA und PS in den drei verschiedenen Lösungsmitteln, so kann festgestellt werden, dass die Schichtdickenausbildung gleich ist. Die Ursache dafür liegt in den verschiedenen Dampfdrücken der verwendeten Lösungsmittel (Anhang C, Tabelle 24). Chloroform weist den höchsten Dampfdruck auf und verdampft somit während des Aufschleuderns sehr schnell, so dass wenig Polymerlösung durch die Rotationsgeschwindigkeit vom Substrat geschleudert werden kann. Bei THF liegt der Dampfdruck etwas niedriger als bei Chloroform, wodurch das Lösungsmittel nicht ganz so schnell verdampft und eine weniger dicke Schicht entsteht. Im Fall des Toluols ist der Dampfdruck sehr gering, das heißt, viel Polymerlösung wird während des Rotationsbeschichtens vom Substrat geschleudert und resultiert in einem dünnen Polymerfilm. Diese unterschiedlichen Schichtdicken erschweren den Nachweis der Nanopartikel in tieferen Polymerschichten mittels EsB-Detektor zunehmend. Das bedeutet, im Fall von dicken Polymerschichten müssen die rückgestreuten Elektronen einen wesentlich längeren Weg durch die Probe zurücklegen, wodurch das Signal abgeschwächt wird.

Anhand dieser Ergebnisse kann man deutlich erkennen, dass die Wahl des verwendeten Lösungsmittels einen großen Einfluss auf die Nanopartikelverteilung hat. So findet man bei der Verwendung von Chloroform einzeln verteilte Nanopartikel an der Oberfläche und Nanopartikeldomänen an der Grenzfläche Polymer – PNiPAAm-Bürste. Diese

Nanopartikeldomänen können in Abhängigkeit vom verwendeten Polymer entweder inselartig (P2VP und PS) oder als fast geschlossene Schicht (PMMA) vorliegen. Verwendet man anstelle des Chloroforms Tetrahydrofuran, so sind durchaus Nanopartikel an der Oberfläche nachweisbar, wobei große, inselartige Nanopartikeldomänen bei PMMA und PS entstehen und einzelne Nanopartikel bei P2VP erkennbar sind. An der Grenzfläche Polymer – PNiPAAM-Bürste findet man für alle drei Lösungsmittel größere Partikeldomänen.

Bei der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel scheinen die Nanopartikel nicht in Interaktion mit der polymeren Lösung zu treten. Bei allen drei Polymeren sind keine Nanopartikel an der Oberfläche nachweisbar, zumal bei P2VP die Polymerschicht die Nanopartikelschicht des Zweischichtsystems nicht vollständig benetzt und nur Polymertropfen ausgebildet werden. An der Grenzfläche Polymer – PNiPAAM-Bürste ist bei P2VP und PMMA eine fast geschlossene Nanopartikelschicht erkennbar, während bei PS dagegen inselförmige Nanopartikeldomänen sichtbar sind.

5.2.4. Ergebnisse der GISAXS-Untersuchungen

Für ausgewählte Proben wurde die Nanopartikelverteilung zusätzlich zu den AFM- und REM-Untersuchungen mittels GISAXS charakterisiert. Es wurden die Dreikomponentensysteme P2VP-Fe₃O₄-NP-Lösungsmittel, PMMA-Fe₃O₄-NP-Lösungsmittel (CHCl₃, Toluol), PS-Fe₃O₄-NP-Lösungsmittel und PNiPAAM-Fe₃O₄-NP-THF untersucht.

Anhand von zweidimensionalen GISAXS-Bildern können zwei Informationen gewonnen werden. Zum einen erhält man in q_y -Richtung (*out-of-plane scan*) Informationen über laterale Strukturen, das heißt im Fall des untersuchten Systems über die horizontale Nanopartikelverteilung, was einer Draufsicht auf die Proben entspricht. Und zum anderen erhält man in q_z -Richtung (*detector scan*) Informationen über einen eventuell vorhandenen Schichtaufbau, sprich die vertikale Nanopartikelverteilung im Probenquerschnitt.

In Abbildung 63 sind die *out-of-plane scans* der untersuchten Probensysteme dargestellt. Es wurden keine lateralen Korrelationspeaks gefunden, welche geordneten Strukturen der Nanopartikel entsprechen würden. Teilweise zeichnen sich sehr breite Streumaxima ab, die in Analogie zur Streuung an amorphen Stoffen durch unregelmäßige, statistische Verteilung von verschiedenen großen Nanopartikel-Agglomeraten erzeugt werden. Dabei kann ohne Weiteres nicht auf eine mögliche Subschicht geschlossen werden, in welcher sich diese befinden könnten. Darüber hinaus lässt sich auf eine statistische Verteilung der Abstände zwischen den einzelnen Nanopartikeln schließen. Aus der Lage

der Streumaxima lassen sich die mittleren typischen Abstände zwischen den Agglomeraten abschätzen.

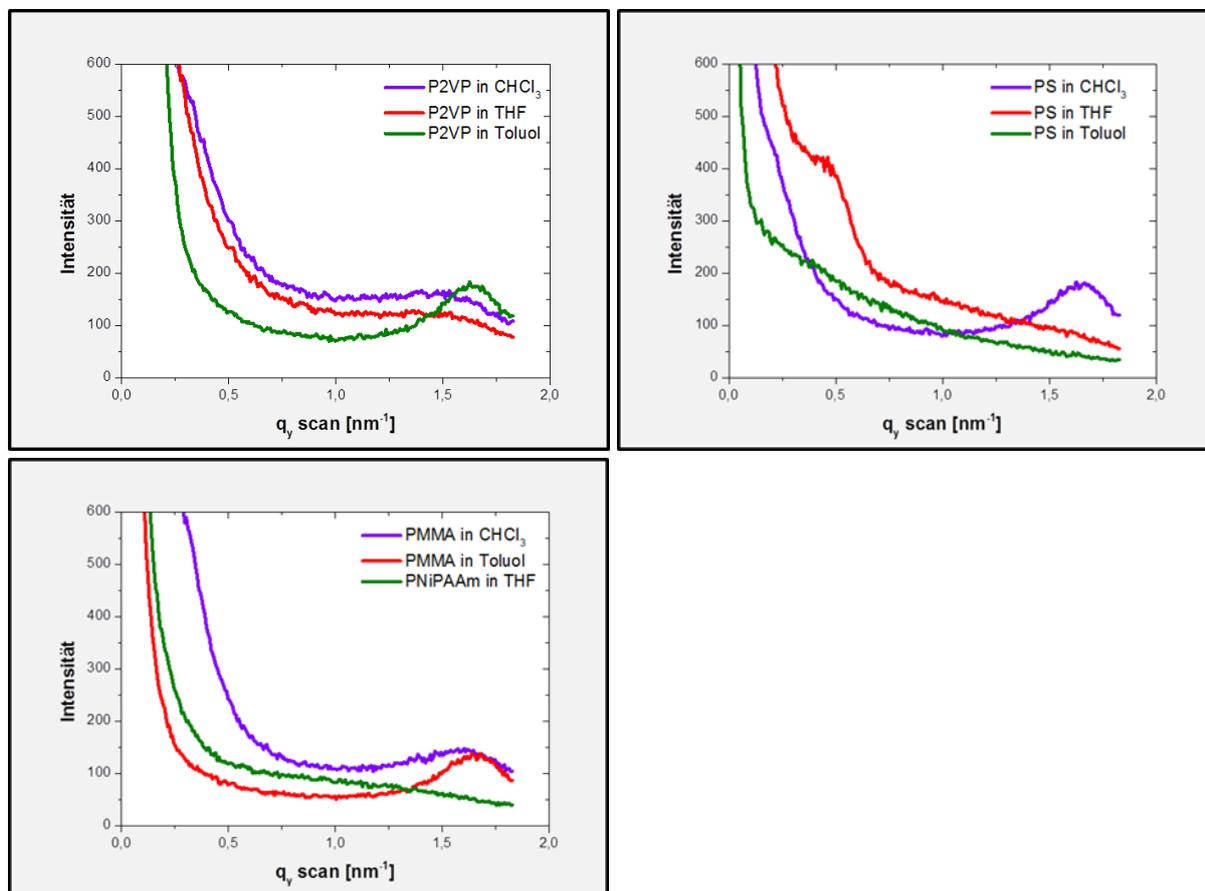


Abbildung 63: *out-of-plane scans* (q_y) der untersuchten Systeme in den Lösungsmitteln Chloroform, Tetrahydrofuran und Toluol, oben links: PNiPAAm- Fe_3O_4 -NP-P2VP, oben rechts: PNiPAAm- Fe_3O_4 -NP-PS, unten links: PNiPAAm- Fe_3O_4 -NP-PMMA und PNiPAAm- Fe_3O_4 -NP-PNiPAAm

Der mittlere Abstand d_{Agg} der Agglomerate zueinander kann mit Hilfe von Gleichung 58, einer abgewandelten Form der BRAGG-Gleichung, berechnet werden. In diese wird der Wert des Streumaximums eingesetzt.

$$d_{\text{Agg}} = \frac{2 \pi}{q_y}$$

Gleichung 58

d_{Agg} – Abstand der Agglomerate, q_y – Streumaximum

In Tabelle 5 sind die anhand der Streumaxima berechneten, häufigen Agglomeratabstände aufgelistet. Diese Werte sind infolge der Breite der Streumaxima nur ungefähre Angaben, mitunter sind die Maxima auf Grund der ungeordneten Nanopartikelverteilung schlecht erkennbar.

Tabelle 5: Streumaxima und berechnete Agglomeratabstände für die untersuchten Systeme

System	Lösungsmittel	Streumaximum [nm^{-1}]	Abstand d_{Agg} [nm]
PNiPAAm-Fe ₃ O ₄ -	CHCl ₃	0,3	~ 21
NP-P2VP		1,5	4,2
	THF	1,4	4,5
	Toluol	1,7	3,7
PNiPAAm-Fe ₃ O ₄ -	CHCl ₃	0,25	~ 25
NP-PS		1,7	3,7
	THF	0,5	~ 13
	Toluol	0,4	~ 16
PNiPAAm-Fe ₃ O ₄ -	CHCl ₃	1,65	3,8
NP-PMMA	Toluol	1,7	3,7
PNiPAAm-Fe ₃ O ₄ -	THF	-	-
NP-PNiPAAm			

In Abbildung 64 sind zweidimensionale GISAXS-Bilder der untersuchten Proben im Bereich des YONEDA-Peaks dargestellt. Es ist teilweise eine deutliche Aufspaltung des YONEDA-Peaks in zwei oder drei Maxima erkennbar. Diese Aufspaltung lässt sich mit der bereits mit TEM- und REM-Untersuchungen gefundenen Schichtstruktur gut verstehen. Da nur eine GISAXS-Messung bei einem festen Einfallswinkel durchgeführt wurde, sind offenbar alle angenommenen einzelnen Komponentenschichten in den Streuprozess einbezogen (die jeweiligen kritischen Winkel konnten jedoch nicht bestimmt werden). Experimentell wären zusätzliche Messungen der reinen PNiPAAm-Bürstenschicht, der Nanopartikelschicht, der Polymerschicht und des PNiPAAm-Bürsten-Polymer-Schichtsystems sowie des PNiPAAm-Bürsten-Nanopartikel-Schichtsystems sinnvoll gewesen. Diese konnten auf Grund von fehlenden Proben nicht durchgeführt werden. Anhand der Ergebnisse dieser Messungen wäre dann eine Modellierung des Schichtsystems mit den erforderlichen Kennwerten, wie Schichtdicke, mittlere Elektronendichte und Übergangsbereiche der einzelnen Schichten, möglich gewesen. Mit den dazu passenden *detector scans* wäre ein Vergleich und eine Zuordnung der separaten YONEDA-Peaks aussichtsreich.

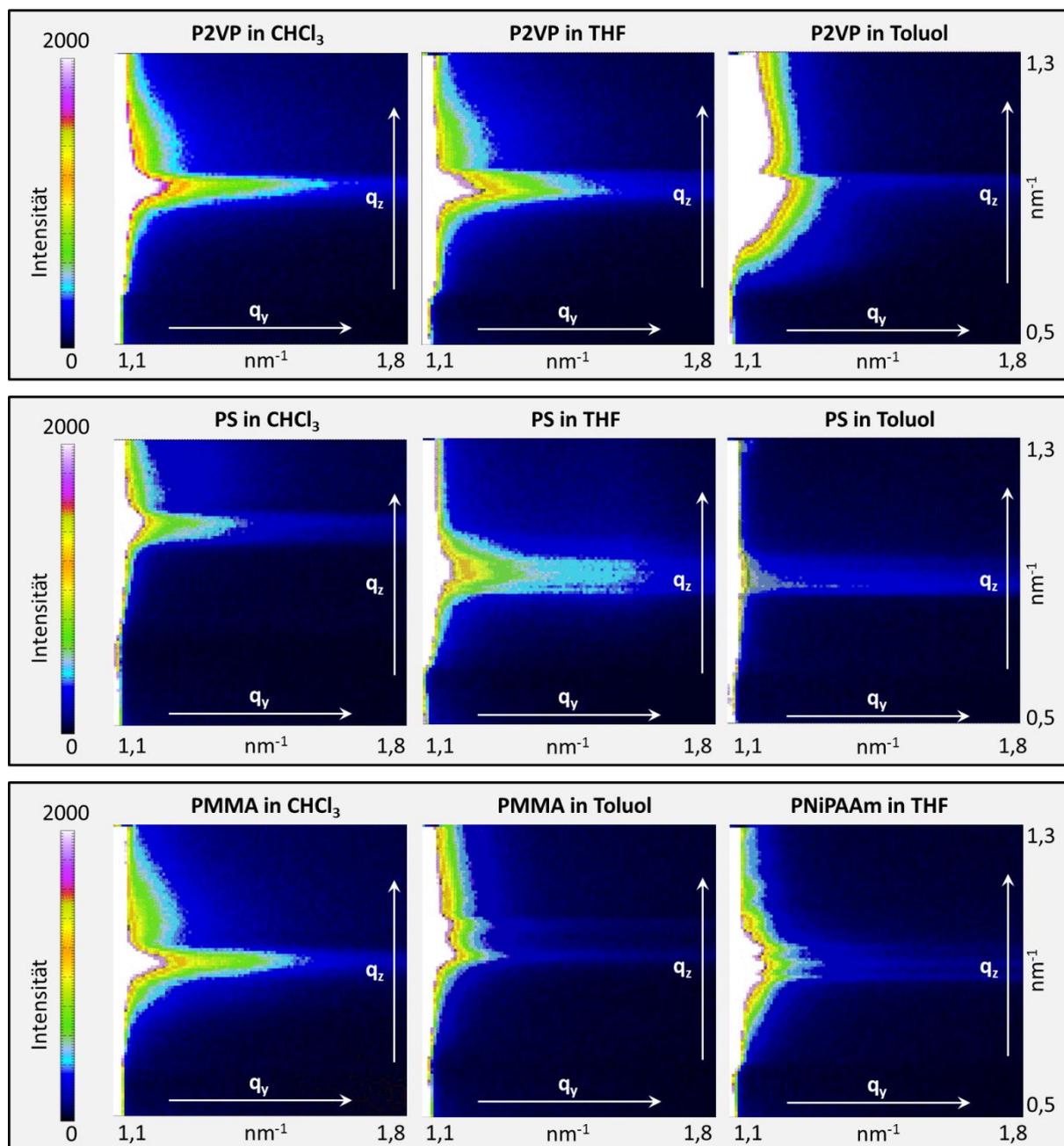


Abbildung 64: GISAXS-2D-Bilder der untersuchten Systeme in den verschiedenen Lösungsmitteln Chloroform, Tetrahydrofuran, Toluol, oben: PNiPAAm-Fe₃O₄-NP-P2VP, Mitte: PNiPAAm-Fe₃O₄-NP-PS, unten: PNiPAAm-Fe₃O₄-NP-PMMA und PNiPAAm-Fe₃O₄-NP-PNiPAAm

Da es sich bei den GISAXS-Messungen um eine sehr anspruchsvolle Methode handelt und die Modellierung eines Schichtsystems im Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar war, können nur die *out-of-plan scans* Informationen über die Nanopartikel in horizontaler Verteilung geben. Die ermittelten Nanopartikel-Agglomeratabstände stimmen weitestgehend mit den mittels REM- und AFM-Untersuchungen gefundenen Werten überein.

5.2.5. Zusammenhänge der einzelnen Ergebnisse für die Dreischichtsysteme

Anhand der Ergebnisse, die mittels AFM, REM und TEM erhalten wurden, können Aussagen zum Einfluss der Art des Polymers, der thermischen Behandlung und der Art des Lösungsmittels getroffen werden. So konnte festgestellt werden, dass die Art des Polymers keinen Einfluss auf die Schichtdicke des resultierenden Dreischichtsystems hat, wohl aber auf die vertikale und horizontale Nanopartikelverteilung in der Polymerschicht. Wird das gleiche Polymer wie die Polymerbürste verwendet, sind einzelne Nanopartikel und kleinere Partikelagglomerate an beiden Grenzflächen nachweisbar. Daraus lässt sich schließen, dass die Partikel wahrscheinlich an die Grenzfläche zur Luft diffundieren möchten, aber die Zeit auf Grund des hohen Dampfdrucks von Tetrahydrofuran nicht ausreicht, um durch das polare PNiPAAM zu wandern. Verwendet man dagegen unpolare Polymere als die PNiPAAM-Bürste, können sich die Partikel freier bewegen, und die Verteilung zeigt ein anderes Erscheinungsbild. So wechselwirken die Nanopartikel bevorzugt mit diesen Polymeren und reichern sich während des Auftrierens unter der Bildung von großen, inselförmigen Nanopartikeldomänen an der Polymer-Luft-Grenzfläche an. Eine Ursache könnten die bevorzugten Wechselwirkungen der mit kurzkettigen Alkanen funktionalisierten Nanopartikel mit den unpolaren Polymeren sein. Das P2VP ist hierbei eine Ausnahme und zeigt lediglich einzelne Nanopartikel auf der Oberfläche. Betrachtet man zusätzlich die Polymer-Polymerbürsten-Grenzfläche, so sind in allen drei Fällen Partikeldomänen nachweisbar. PMMA zeigt dabei große verbundene Domänen, P2VP große, inselförmige Agglomerate und PS lediglich kleine einzelne Agglomerate. Das heißt, die Größe der Nanopartikeldomänen nimmt mit der Zunahme der Unpolarität ab. Zusätzlich sind bei dem unpolaren PS erste Entnetzungsphänomene in Form von Löchern erkennbar.

Die thermische Behandlung der Dreischichtsysteme hat ebenso einen Einfluss auf die horizontale und vertikale Partikelverteilung. Zusätzlich wirkt sie sich positiv auf die Oberflächenrauheit aus. Die Ursache dafür ist in der Bewegung der Polymerketten bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur zu finden. Durch diese werden Unebenheiten in der Polymerschicht ausgeglichen, Nanopartikeldomänen verkleinert und aufgelockert, und die Partikel sinken in die Polymerschicht ein.

Die Art des Lösungsmittels beeinflusst nicht nur die chemischen Wechselwirkungen der Nanopartikel mit den Polymeren, sondern hat auch Auswirkungen auf die Schichtdicke. Wie SPANGLER et al. bereits erkannt haben, hängt die Schichtdicke direkt vom Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels ab [Spn90]. Die mit Chloroform, Tetrahydrofuran und Toluol erzeugten Polymerschichten zeigen auf Grund dessen unterschiedliche Schichtdicken (Abbildung 65).

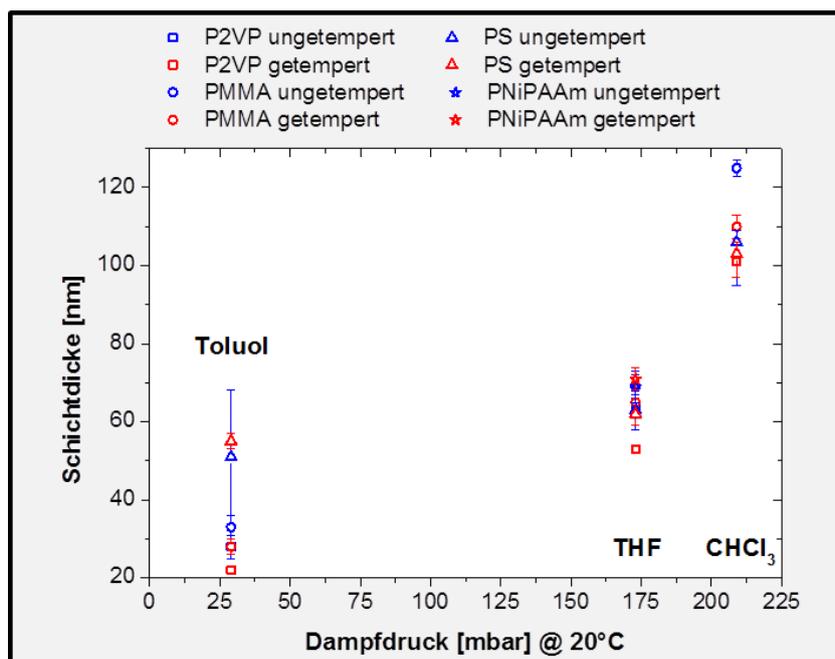


Abbildung 65: AFM-Schichtdicke der untersuchten Proben über dem Dampfdruck der verwendeten Lösungsmittel

So weisen die Polymerschichten, die aus Chloroform aufgeschleudert wurden, die höchste Schichtdicke und die aus Toluol erzeugten Schichten die niedrigste Schichtdicke auf. Dies geht konform mit den jeweiligen Dampfdrücken dieser Lösungsmittel.

Des Weiteren hat die Wahl des Lösungsmittels einen Einfluss auf die Nanopartikelverteilung, da bei der Verwendung von Lösungsmitteln mit einem hohen Dampfdruck, wie Chloroform und Tetrahydrofuran, den Nanopartikeln wenig Zeit bleibt, durch die Polymerschicht zu diffundieren, während bei Lösungsmitteln mit einem niedrigen Dampfdruck, wie Toluol, die Nanopartikel nur eine dünnere Polymerschicht durchwandern müssen. So befinden sich einzeln verteilte Nanopartikel bei der Verwendung von Chloroform an der Oberfläche und Nanopartikeldomänen an der Grenzfläche Polymer-Polymerbürste. Diese Nanopartikeldomänen können in Abhängigkeit vom verwendeten Polymer entweder inselartig (P2VP und PS) oder als fast geschlossene Schicht (PMMA) vorliegen. Wird Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet, findet man für PMMA und PS große, inselartige Agglomerate an der Oberfläche und einzelne Nanopartikel bei P2VP. Große Partikeldomänen sind für alle drei Polymere an der Grenzfläche Polymer-Polymerbürste feststellbar. Verwendet man Toluol zum Lösen der Polymere und bringt diese Lösungen auf das Zweischichtsystem, so scheinen die Nanopartikel kaum mit diesen zu interagieren. Es sind für alle drei Polymere keine Nanopartikel an der Oberfläche nachweisbar. An der Grenzfläche Polymer-Polymerbürste ist dagegen für PMMA und P2VP eine fast geschlossene Nanopartikelschicht erkennbar. Im Fall des PS finden sich lediglich inselförmige

Nanopartikelagglomerate. Bei P2VP kommt es zusätzlich noch zu einer Entnetzung der Polymerschicht auf der Nanopartikelmonolage.

Die mittels GISAXS erhaltenen Informationen, dass eine ungeordnete Struktur der Nanopartikel in horizontaler Richtung vorliegt, stimmen mit den AFM-, REM- und TEM-Untersuchungen überein.

5.3. Aussagen zur Oberflächenspannung

Für die Abschätzung der Verträglichkeit der einzelnen Komponenten des Dreischichtsystems können die Oberflächenspannungen herangezogen werden. Die Grundlage dafür bildet Gleichung 25 nach GIRIFALCO und GOOD (siehe Kapitel 2.2.), welche für flüssig-fest-Kontakte gültig ist. Diese Beziehung wurde unter Vernachlässigung des Wechselwirkungsparameters zur Abschätzung der Grenzflächenenergien γ_{12} zwischen zwei kondensierten Phasen herangezogen. Dieses Prinzip beruht auf der Annahme, ähnliches verträgt sich mit ähnlichem [Hil50], [Arn96]. In Tabelle 6 sind die auf Grundlage der einzelnen Oberflächenenergien der Komponenten berechneten Grenzflächenenergien zwischen den Polymeren mit der PNiPAAm-Bürste und mit den Fe₃O₄-Nanopartikeln aufgelistet. Betrachtet man die Werte, erkennt man, dass die Unverträglichkeit mit der Zunahme der Differenz zwischen den Oberflächenenergien zunimmt. Das bedeutet, PMMA und P2VP sind im Kontakt mit PNiPAAm relativ gut verträglich, während PS und die funktionalisierten Fe₃O₄-Nanopartikel schlecht verträglich mit PNiPAAm sind.

Tabelle 6: Berechnete Grenzflächenenergieverhältnisse zwischen Polymer – PNiPAAm und Polymer – Fe₃O₄-NP und Oberflächenenergie der einzelnen Komponenten

[mN/m]	PNiPAAm	Fe ₃ O ₄ -NP	γ_{sv}
PNiPAAm*	0	2,2	45,7
PMMA	0,2	1,0	39,5
P2VP	0,6	0,5	35,9
PS	2,3	0	27,6
Fe ₃ O ₄ -NP	2,2	0	27,8

Kommen die funktionalisierten Nanopartikel mit den verschiedenen Polymeren in Kontakt, sieht man, dass diese sich sehr gut mit PS und P2VP vertragen und mit PMMA und PNiPAAm relativ unverträglich sind.

5.4. Aussagen der Phasendiagramme

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung der Verträglichkeit der einzelnen Komponenten untereinander ist die theoretische Berechnung der Phasendiagramme wie in Kapitel 2.1. beschrieben. Zuerst soll auf die grundlegenden Parameter zur Berechnung der Phasendiagramme eingegangen werden. Anschließend werden die Zweiphasendiagramme für die einzelnen Polymere jeweils mit den verschiedenen Lösungsmitteln und nachfolgend die Dreiphasendiagramme der einzelnen Polymer – Nanopartikel – Lösungsmittel diskutiert.

5.4.1. Grundlegende Parameter

Für die theoretische Betrachtung der Phasendiagramme ist zunächst die Berechnung der einzelnen zugrundeliegenden Parameter gemäß Gleichung 6 und Gleichung 7 notwendig. Die Berechnung der Kohäsionsenergien E^{koh} und hydrodynamischen Volumina V_i der Monomere erfolgte unter Verwendung der Inkrementmethode nach FEDORS [Kre09]. Die Kohäsionsenergien und Volumina der einzelnen notwendigen Monomerfragmente sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Kohäsionsenergien und Volumina der verwendeten Monomerfragmente nach FEDORS [Kre09]

Fragment	E^{koh} [J/mol]	V_i [cm ³ /mol]
-CH ₃	4710	33,5
-CH ₂ -	4940	16,1
>CH-	3430	-1,0
>C<	1470	-19,2
=CH-	4310	13,5
Phenyl	31940	71,4
Ringschluss 5 oder mehr Atome	1050	16,0
Ringschluss 3 oder 4 Atome	3140	18,0
-Cl (dreifachsubstituiert)	7530	27,3
-O-	3350	3,8
-CO ₂ -	18000	18,0
-N=	11720	5,0
-CONH-	33490	9,5

Die errechneten Monomervolumina, Kohäsionsenergien und Löslichkeitsparameter sind in Tabelle 8 für die verwendeten Polymere und Nanopartikel und in Tabelle 9 für die verwendeten Lösungsmittel aufgeführt.

Tabelle 8: berechnete Löslichkeitsparameter, Monomervolumina, Kohäsionsenergien und Monomeranzahl der verwendeten Polymere und Nanopartikel

	P2VP	PMMA	PS	PNiPAAm	Fe ₃ O ₄ -NP
Löslichkeitsparameter [MPa^{1/2}]	23,8	20,3	21,6	24,6	17,5
Monomervolumen [cm³/mol]	85,3	81,9	86,5	90,6	16,1
Kohäsionsenergie [J/mol]	48160	33830	40310	54710	4940
Monomeranzahl N	387	486	460	495	28165

Tabelle 9: berechnete Löslichkeitsparameter, Monomervolumina, Kohäsionsenergien und Monomeranzahl der verwendeten Lösungsmittel

	Chloroform	Tetrahydrofuran	Toluol
Löslichkeitsparameter [MPa^{1/2}]	16,8	16,9	18,7
Monomervolumen [cm³/mol]	95,4	84,2	104,9
Kohäsionsenergie [J/mol]	26900	24160	36650
Monomeranzahl N	1	1	1

Diese Parameter sind die Grundlage zur Berechnung der Spinodalen der verwendeten Systeme nach FLORY und HUGGINS (siehe Kapitel 2.1.).

Die mit Ölsäure und Oleylamin funktionalisierten Magnetitnanopartikel werden auf Grund ihrer kompakten hydrophoben Hülle als Polyethylenkugeln betrachtet. Der hydrodynamische Durchmesser der Nanopartikel beträgt 11,2 nm. Die Nanopartikel haben damit ein Volumen von 735,6 nm³. Daraus ergibt sich eine Molmasse von 394316 g/mol und damit 28165 Monomere.

5.4.2. Zweiphasendiagramme

Die Spinodalen der Zweikomponentensysteme geben Auskunft darüber, wie sich das Polymer bzw. die funktionalisierten Fe₃O₄-Nanopartikel im Kontakt mit den verschiedenen Lösungsmitteln verhalten.

In Abbildung 66 sind die Spinodalen für die verwendeten Polymere in Chloroform dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass PMMA und PS sehr gut mit Chloroform verträglich sind, des Weiteren liegen die verwendeten Molmassen unterhalb der Spinodalen und somit im gemischten Bereich des Phasendiagramms.

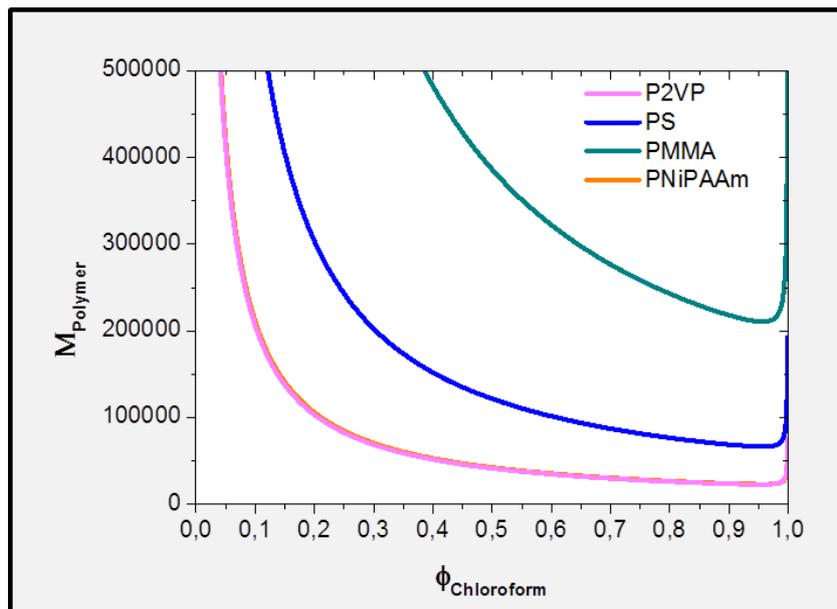


Abbildung 66: Spinodalen der einzelnen Polymere im Vergleich in Chloroform

P2VP und PNiPAAm dagegen sind nicht gut mit Chloroform verträglich und die verwendeten Molmassen gehen ab einem Chloroformanteil von 0,4 – 0,5 in den entmischten Bereich oberhalb der Spinodalen über.

Die Spinodalen in Tetrahydrofuran (Abbildung 67) sehen für die untersuchten Polymere denen in Chloroform sehr ähnlich. Das heißt, die Polymere zeigen ein ähnliches Verhalten wie in Chloroform. Die Ursache dafür sind die sich gleichenden errechneten Wechselwirkungsparameter für die einzelnen Materialien in Chloroform und THF (Tabelle 10).

Tabelle 10: χ -Parameter und Molmasse für die Polymere P2VP, PMMA, PS und PNiPAAm in verschiedenen Lösungsmitteln

χ -Parameter	Chloroform	Tetrahydrofuran	Toluol	Molmasse [g/mol]
P2VP	0,978	0,979	1,916	40600
PMMA	0,126	0,126	0,494	48600
PS	0,394	0,394	1,021	48000
PNiPAAm	1,331	1,332	2,442	56000
funkt. Fe ₃ O ₄ -NP	0,014	0,014	0,016	394316

Auch in Tetrahydrofuran gehen PNiPAAm und P2VP mit der verwendeten Molmasse ab einem Chloroformanteil von 0,4 – 0,5 in den entmischten Bereich über. Die Polymere PMMA und PS hingegen sind bei jedem Chloroformanteil mit diesem mischbar.

5. Ergebnisse zum Verhalten funktionalisierter Nanopartikel an Grenzschichten mit Polymerbürsten

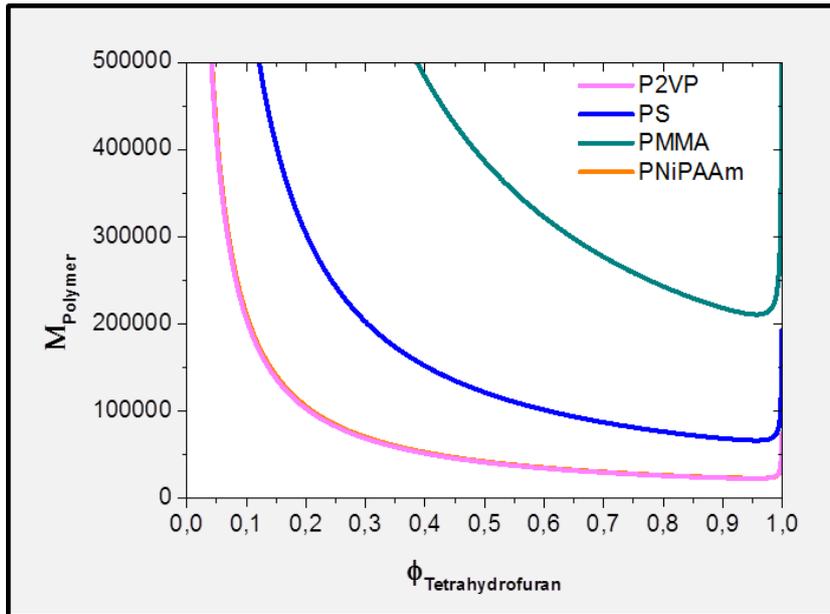


Abbildung 67: Spinodalen der einzelnen Polymere im Vergleich in Tetrahydrofuran

Betrachtet man das Phasendiagramm für die einzelnen Polymere in Toluol (Abbildung 68) erkennt man, dass dieses sich von den Spinodalen in den anderen beiden Lösungsmitteln unterscheidet.

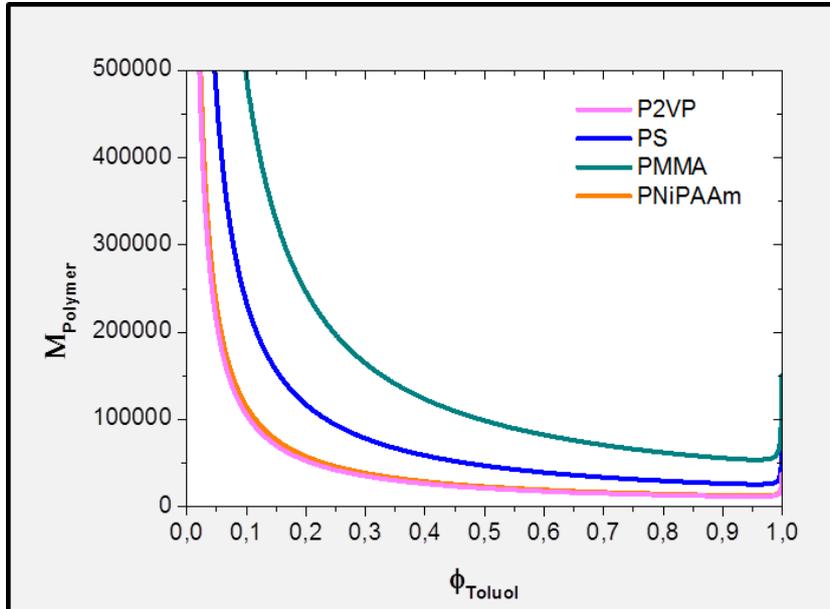


Abbildung 68: Spinodalen der einzelnen Polymere im Vergleich in Toluol

In diesem Fall befindet sich lediglich das PMMA noch unterhalb der Spinodale und somit im gemischten Bereich. Die anderen Polymere befinden sich bereits ab einem Chloroformanteil von ca. 0,2 für PNiPAAm und P2VP bzw. 0,4 für PS oberhalb der Spinodale und damit im entmischten Bereich des Phasendiagramms.

Vergleicht man nun die einzelnen Polymere in den verschiedenen Lösungsmitteln, stellt man fest, dass PMMA sich in allen drei Lösungsmitteln am besten löst und mit diesen verträglich ist, dies zeigen auch die ermittelten Wechselwirkungsparameter. Anschließend folgt PS, welches sich in THF und Chloroform unabhängig vom Lösungsmittelanteil im stabil gemischten Bereich befindet. Wird allerdings Toluol zum Lösen von PS verwendet, befindet sich die Lösung ab einem Toluolanteil von 0,4 oberhalb der Spinodalen. PNiPAAm und P2VP sind eher unverträglich mit den gewählten Lösungsmitteln und gehen ab einem Toluolanteil von ca. 0,2 und ab einem Tetrahydrofuran- bzw. Chloroformanteil von 0,4 – 0,5 in den entmischten Zweiphasenbereich über.

In Abbildung 69 sind die Spinodalen für die funktionalisierten Nanopartikel in den verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt.

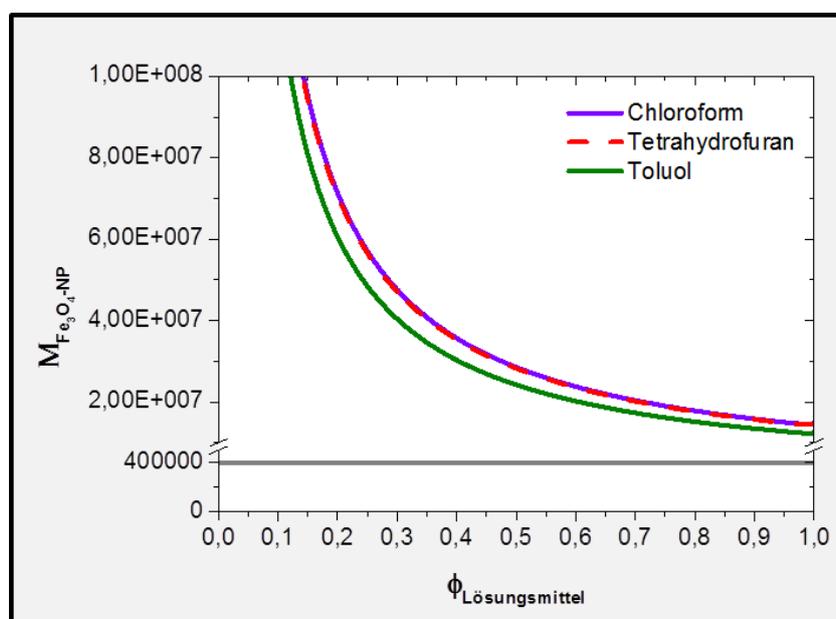


Abbildung 69: Spinodalen der funktionalisierten Fe_3O_4 -NP in den verschiedenen Lösungsmitteln

Hier wird das sehr ähnliche Verhalten der Partikel in THF und Chloroform besonders deutlich. Die Partikel sind mit allen drei Lösungsmitteln sehr gut verträglich und die verwendete Molmasse befindet sich im Einphasengebiet. Das bedeutet, die Nanopartikel sind in allen 3 Lösungsmitteln gut suspendierbar.

In dieser Arbeit wurden alle polymeren Lösungen mit einem Polymeranteil von 0,8 M% verwendet. Das bedeutet für PNiPAAm und P2VP in allen drei Lösungsmitteln und für PS in Toluol, dass diese Lösungen während des Rotationsbeschichtens mit der zunehmenden Verdampfung des Lösungsmittels in einen entmischten Zustand und ab einem spezifischen Polymeranteil wieder in eine stabile Mischung übergehen.

Betrachtet man nun die einzelnen Polymere im Kontakt mit den funktionalisierten Nanopartikeln, erhält man das nachfolgende Phasendiagramm (Abbildung 70). Zusätzlich zu den Spinodalen sind die errechneten theoretischen Verhältnisse im ersten Kontakt zwischen Nanopartikel und Polymer als Punkte dargestellt. Diese Verhältnisse ergeben sich aus $\varphi_{Polymer} = V_{NP}/(V_{NP} + V_{Polymer})$ (siehe Anhang D, Tabelle 25).

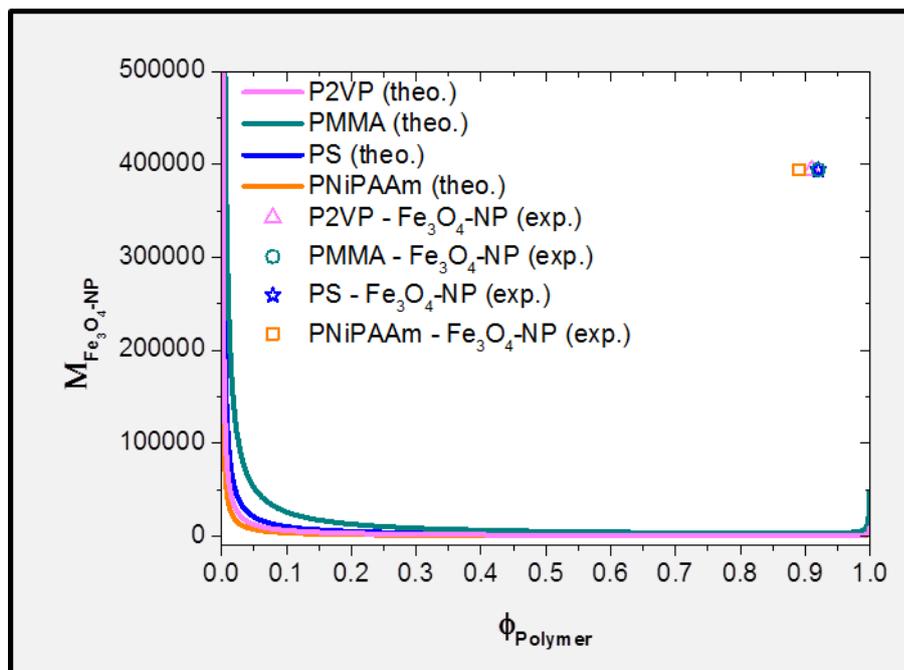


Abbildung 70: Phasendiagramm von funktionalisierten NP mit den verwendeten Polymeren

Alle Polymer-Nanopartikel-Kontakte befinden sich im entmischten Bereich der jeweiligen Spinodalen. Das bedeutet, die funktionalisierten Nanopartikel sind nicht mit PS, PMMA, P2VP und PNiPAAm mischbar und sind daher bestrebt, sich an den Grenzflächen Polymer – Polymerbürste oder Polymer – Luft anzureichern. In Tabelle 11 sind die Wechselwirkungsparameter für die Nanopartikel im Kontakt mit den einzelnen Polymeren aufgelistet.

Tabelle 11: χ -Parameter für den Kontakt der funktionalisierten Fe_3O_4 -NP mit den verschiedenen Polymeren

χ -Parameter	P2VP	PMMA	PS	PNiPAAm
funkt. Fe_3O_4 -NP	0,799	0,165	0,343	1,072

Hier bestätigt sich ebenfalls, dass die Partikel nur mit PMMA relativ gut verträglich und mit den anderen Polymeren eher unverträglich sind.

In dem nachfolgenden Phasendiagramm sind die Spinodalen für die einzelnen Polymere im Kontakt mit der PNiPAAm-Bürste dargestellt (Abbildung 71). Zusätzlich dazu sind die

Verhältnisse, berechnet nach $\phi_{Polymer} = V_{PNiPAAm} / (V_{PNiPAAm} + V_{Polymer})$ (siehe Anhang D, Tabelle 25), als Punkte in dem Phasendiagramm mit aufgetragen. Diese Verhältnisse sind grobe Annahmen für den Kontakt der aufgeschleuderten Polymere mit der PNiPAAm-Bürste während des Beschichtungsprozesses.

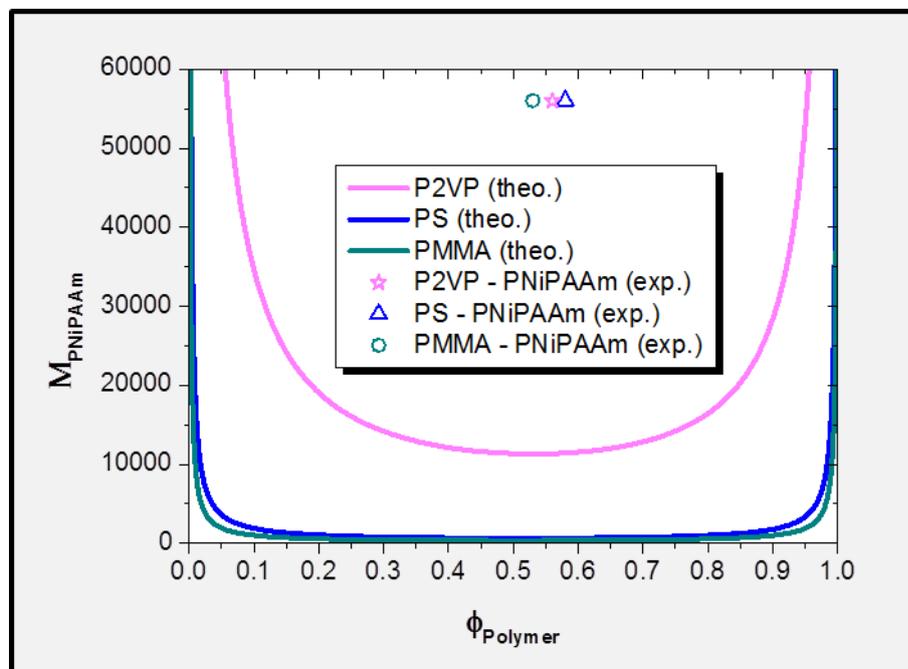


Abbildung 71: Phasendiagramm von der PNiPAAm-Bürste mit den verwendeten Polymeren

Es ist deutlich zu erkennen, dass die angenommenen Verhältnisse der verwendeten Polymere mit der PNiPAAm-Bürste im entmischten Bereich aller Spinodalen liegen. Daraus ist zu schließen, dass die Polymere auch im Kontakt mit der Bürste auf Grund ihrer hohen Molmasse nicht mit dieser wechselwirken oder in die Bürstenschicht eindringen werden. Tabelle 12 zeigt die Wechselwirkungsparameter für die PNiPAAm-Bürste im Kontakt mit den verschiedenen Polymeren.

Tabelle 12: χ -Parameter für den Kontakt der PNiPAAm-Bürste mit den verschiedenen Polymeren

χ -Parameter	P2VP	PMMA	PS
PNiPAAm	0,023	0,628	0,319

Das P2VP zeigt dabei den geringsten Wechselwirkungsparameter und ist somit sehr gut mit der PNiPAAm-Bürste verträglich, dies wird ebenso in Abbildung 71 bestätigt. PS und PMMA sind dagegen eher mit der PNiPAAm-Bürstenschicht unverträglich.

5.4.3. Dreiphasendiagramme

Die Dreiphasendiagramme geben Aufschluss darüber, wie sich die polymeren Lösungen im Kontakt mit den funktionalisierten Nanopartikeln oder der PNiPAAM-Bürste in dem jeweiligen Lösungsmittel verhalten. Zur besseren Veranschaulichung wurden in Abbildung 72 die einzelnen Komponenten näher erläutert. Die Ecken der Dreiecksgrundfläche stehen jeweils für eine Komponente des Dreikomponentensystems Polymer – Lösungsmittel – Nanopartikel bzw. Polymer – Lösungsmittel - PNiPAAM. Jede Dreiecksseite zeigt den Massenanteil der jeweiligen Komponente entgegen dem Uhrzeigersinn. Die grüne Linie in der Grundfläche des Phasendiagramms entspricht der theoretischen Zusammensetzung von Polymer und Nanopartikeln während des Rotationsbeschichtens in Abhängigkeit von dem Lösungsmittel. An dieser Linie wurden die nachfolgenden Querschnittsprofile der einzelnen Polymer – Lösungsmittel – Nanopartikelsysteme erstellt.

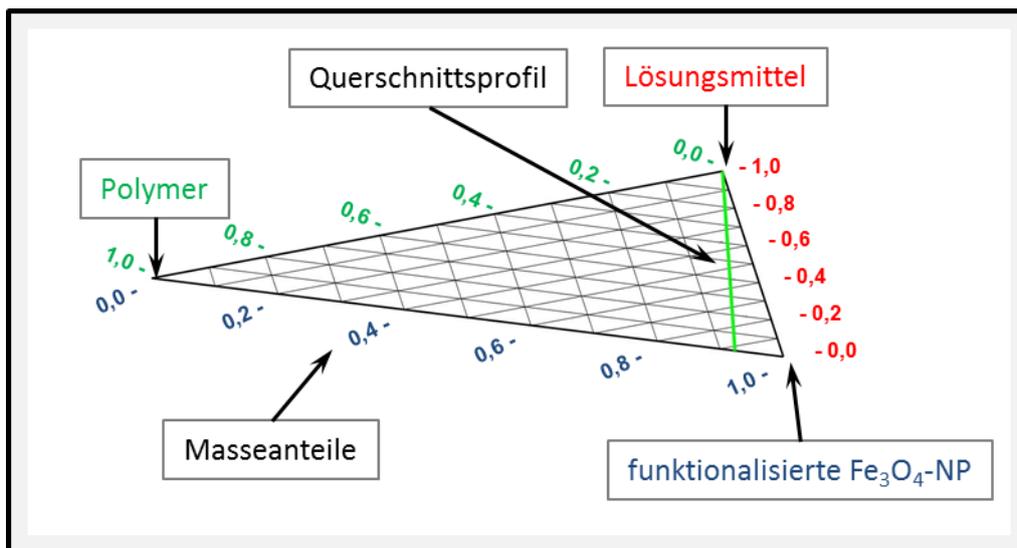


Abbildung 72: Erklärung des Aufbaus eines Dreiphasendiagramms

Spinodalflächen der Systeme Polymer – funkt. Fe_3O_4 -NP - Lösungsmittel

Zuerst sollen die Dreiphasendiagramme für das P2VP-Nanopartikel-Lösungsmittelsystem dargestellt werden. Wie man in Abbildung 73 erkennen kann, unterscheiden sich die Phasendiagramme des P2VP-Nanopartikelsystems in Tetrahydrofuran, Chloroform bzw. Toluol kaum voneinander. Die Ursache dafür liegt bei der bereits erwähnten Asymmetrie der Mischungen. Die Nanopartikel haben in der Mischung auf Grund ihres Volumens den größten Monomeranteil mit $N = 28165$ (siehe Tabelle 8 und Tabelle 9), während die Lösungsmittel mit $N = 1$ und P2VP mit $N = 387$ einen eher vernachlässigbaren Anteil

aufweisen. Aus diesem Grund sind die Spinodalflächen bei einem hohen Nanopartikelanteil auf der Lösungsmittelseite hochgezogen. Das bedeutet für das Dreikomponentensystem, dass es hauptsächlich von der Nanopartikelgröße dominiert wird.

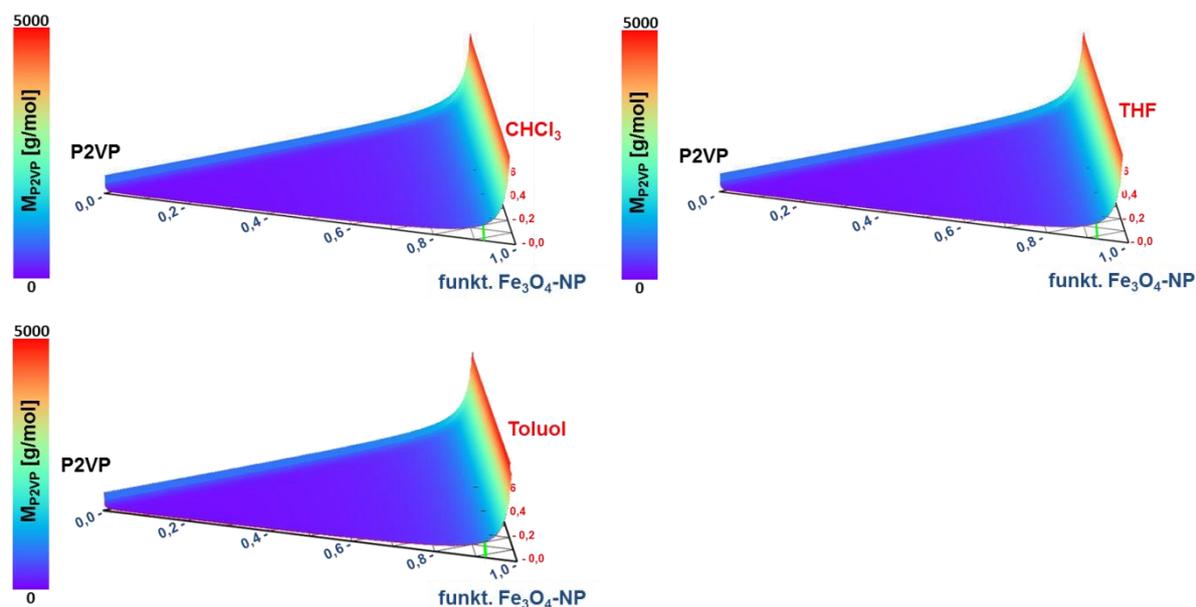


Abbildung 73: Spinodalflächen des Dreikomponentensystems P2VP – Fe₃O₄-NP in Chloroform (oben links), in Tetrahydrofuran (oben rechts) und in Toluol (unten links)

Die Spinodalflächen zeigen in allen drei Fällen, dass die Fe₃O₄-Nanopartikel, erkennbar an den orange-roten Bereichen, gut löslich in allen Lösungsmitteln sind. Das P2VP ist dagegen schon bei sehr geringen Molmassen (ca. 1000 g/mol) nicht gut mit allen drei Lösungsmitteln verträglich. Die Verträglichkeit der Nanopartikel mit dem P2VP ist ebenfalls sehr gering (violetter / blauer Bereich).

Betrachtet man die Querschnitte entlang der grünen Linie im Dreiphasendiagramm (Abbildung 73), wird die Übereinstimmung des Verhaltens des Systems in allen Lösungsmitteln besonders deutlich (Abbildung 74). Dieser Querschnitt entspricht theoretisch dem Konzentrationsverlauf während des Rotationsbeschichtens (von links nach rechts), währenddessen die Polymerlösung zum einen vom Substrat weggeschleudert wird, das Lösungsmittel zum anderen verdunstet und schlussendlich nur noch das Polymer mit den verteilten Nanopartikeln auf dem Substrat verbleibt.

5. Ergebnisse zum Verhalten funktionalisierter Nanopartikel an Grenzschichten mit Polymerbürsten

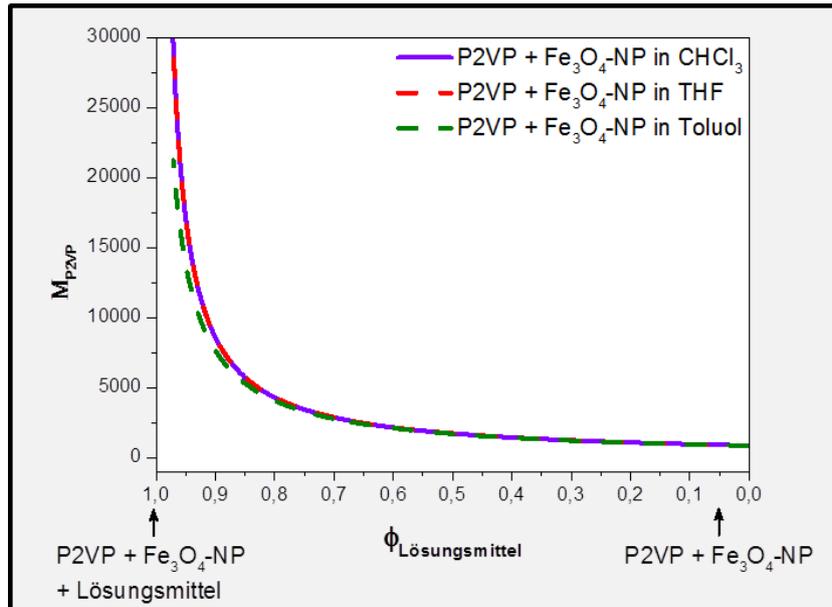


Abbildung 74: Querschnitte der Spinodalflächen entlang der grünen Linie für die Systeme P2VP – Fe₃O₄-NP in Chloroform, Tetrahydrofuran und Toluol

Das verwendete P2VP hatte eine Molmasse von 40600 g/mol, und wie man in dem Querschnittsprofil der Spinodalen deutlich erkennen kann, liegt die polymere Lösung bei einem Masseanteil nahe 1 bereits im entmischten Bereich. Die Nanopartikel haben daher nur wenig Zeit, in die polymere Lösung überzugehen und sich in dieser zu bewegen. Betrachtet man die Dreiphasendiagramme des Systems mit PMMA – Fe₃O₄-NP – Lösungsmittel, erkennt man hier ebenfalls die Übereinstimmung der Spinodalflächen für Chloroform, Tetrahydrofuran und Toluol (Abbildung 75).

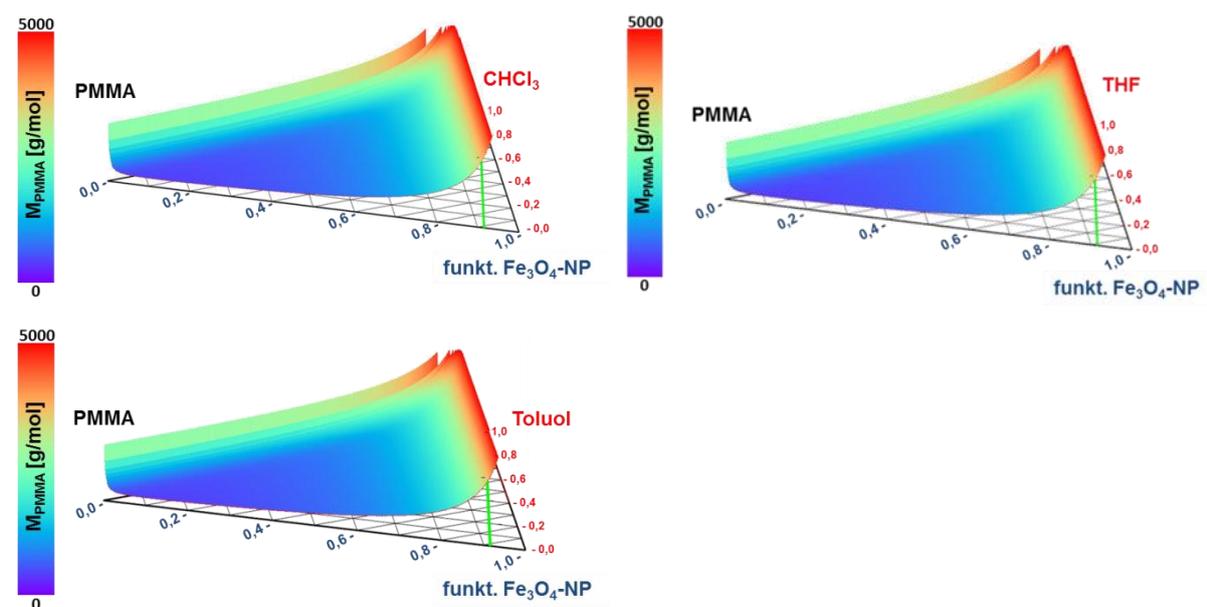


Abbildung 75: Spinodalflächen des Dreikomponentensystems PMMA – Fe₃O₄-NP in Chloroform (oben links), in Tetrahydrofuran (oben rechts) und in Toluol (unten links)

Auch in diesem Dreikomponentensystem werden die Wechselwirkungen hauptsächlich von den Nanopartikeln dominiert. Vergleichbar zu den P2VP-Systemen vertragen sich die Nanopartikel hier ebenfalls sehr gut mit allen drei Lösungsmitteln. Das PMMA zeigt hingegen bis zu einer Molmasse von ca. 2500 g/mol eine wesentlich bessere Verträglichkeit mit beiden Lösungsmitteln als das P2VP. Ähnlich ist dagegen wieder die Verträglichkeit des PMMA's mit den Nanopartikeln, wobei erkennbar ist, dass die Verträglichkeit bei einem Nanopartikelmasseanteil größer 0,8 zunimmt.

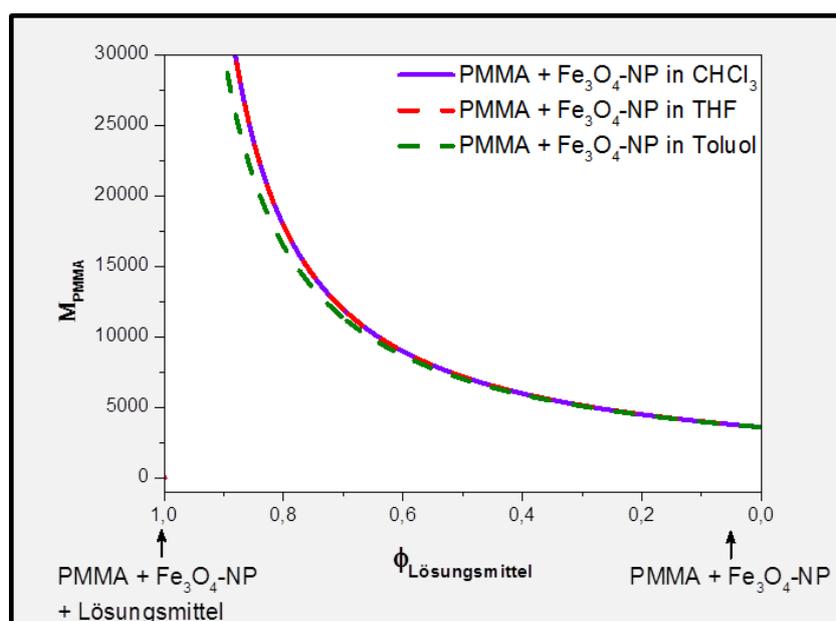


Abbildung 76: Querschnitte der Spinodalflächen entlang der grünen Linie für die Systeme PMMA – Fe₃O₄-NP in Chloroform, Tetrahydrofuran und Toluol

In Abbildung 76 sind die Querschnitte der Spinodalflächen entlang der grünen Linie dargestellt. Im Vergleich zum P2VP haben hier die Nanopartikel mehr Zeit, sich in der polymeren Lösung zu bewegen, da der entmischte Bereich für die verwendete Molmasse (48600 g/mol) erst bei weniger als 0,9 Masseanteilen des Lösungsmittels beginnt.

In Abbildung 77 sind die Dreiphasendiagramme des Systems PS – Fe₃O₄-NP – Lösungsmittel dargestellt. Auch hier stimmen die Spinodalflächen für die Systeme in allen Lösungsmitteln überein. Die Verträglichkeit der Nanopartikel mit den Lösungsmitteln ist ebenfalls deutlich besser als die des PS. PS ist nur bis zu einer Molmasse von ca. 2000 g/mol in allen Lösungsmitteln vollständig mischbar.

5. Ergebnisse zum Verhalten funktionalisierter Nanopartikel an Grenzschichten mit Polymerbürsten

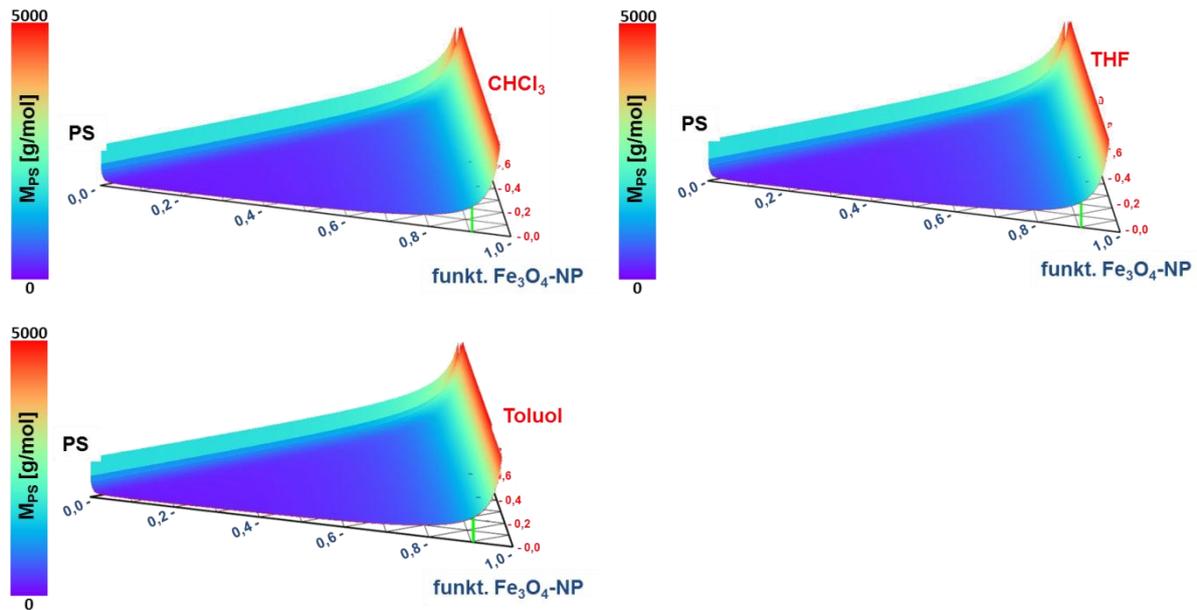


Abbildung 77: Spinodalflächen des Dreikomponentensystems PS – Fe₃O₄-NP in Chloroform (oben links), in Tetrahydrofuran (oben rechts) und in Toluol (unten links)

Die Querschnittsprofile (Abbildung 78) zeigen auch hier wieder die Übereinstimmung für alle drei Lösungsmittel, wobei das Dreikomponentensystem mit PS dem mit P2VP ähnelt.

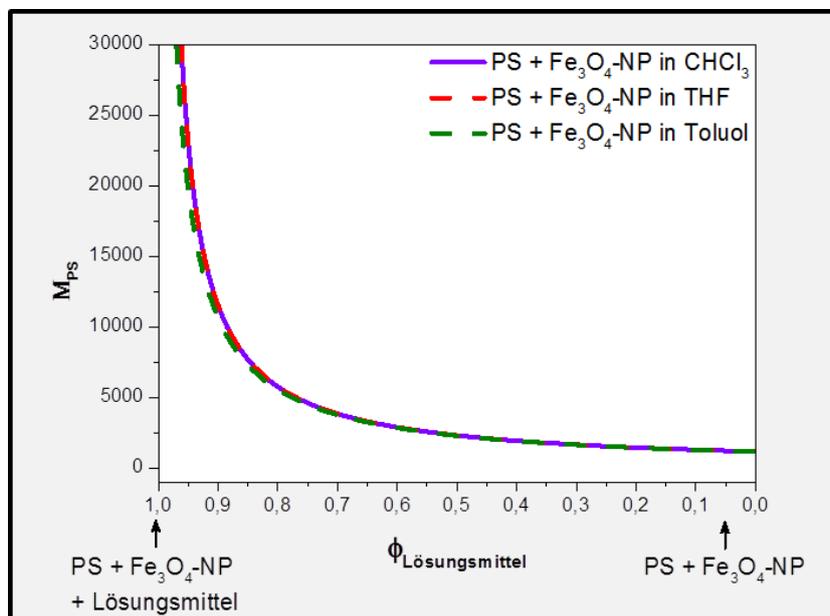


Abbildung 78: Querschnitte der Spinodalflächen entlang der grünen Linie für die Systeme PS – Fe₃O₄-NP in Chloroform, Tetrahydrofuran und Toluol

Das bedeutet, den Nanopartikeln steht nur eine sehr kurze Zeitspanne zur Verfügung, um mit der polymeren Lösung in Wechselwirkung zu treten. Demzufolge sollten die Nanopartikel sich hauptsächlich an der Polymer-Polymer-Grenzfläche anreichern oder im PS zu finden sein.

Betrachtet man die Spinodalflächen für das System PNiPAAm – Fe₃O₄-NP – Lösungsmittel (Abbildung 79), erkennt man, dass wieder die Nanopartikel sehr gut mit dem Lösungsmittel verträglich sind, wobei hier das PNiPAAm mit den Nanopartikeln scheinbar überhaupt nicht verträglich ist. Die Verträglichkeit zwischen PNiPAAm und den Lösungsmitteln ändert sich bei einer Molmasse von ca. 1000 g/mol, so dass das verwendete PNiPAAm mit einer Molmasse von 56000 g/mol weit im entmischten Bereich liegt.

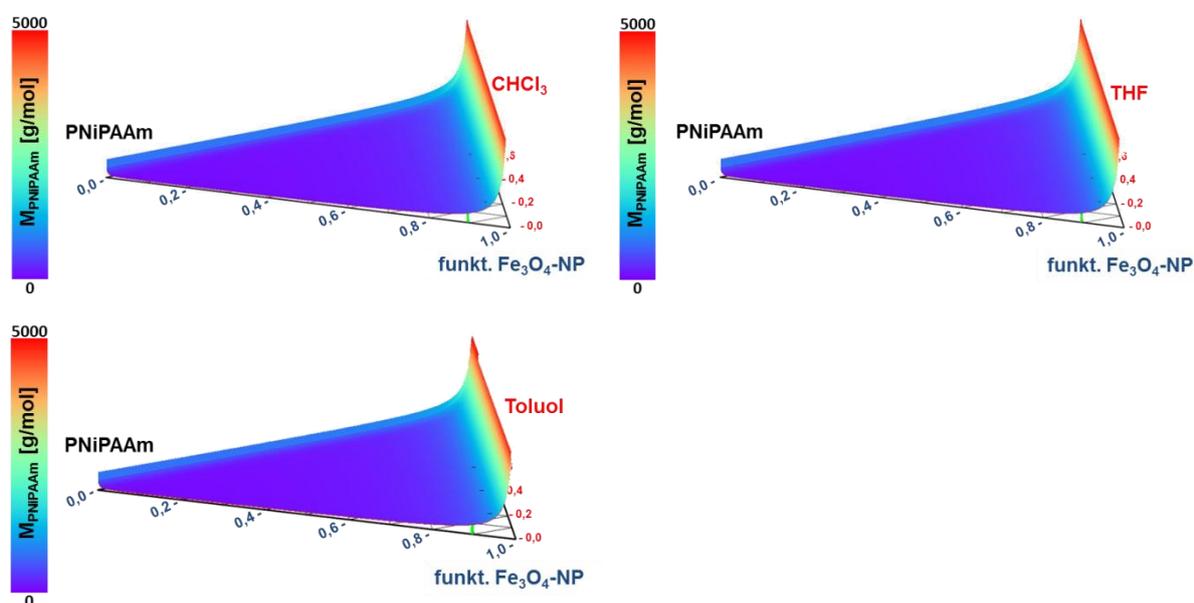


Abbildung 79: Spinodalflächen des Dreikomponentensystems PNiPAAm – Fe₃O₄-NP in Chloroform (oben links), in Tetrahydrofuran (oben rechts) und in Toluol (unten links)

In Abbildung 80 sind die Querschnitte der Spinodalflächen entlang der grünen Linie für beide Lösungsmittel dargestellt. Dabei ist deutlich erkennbar, dass die Nanopartikel nur bei einem sehr hohen Lösungsmittelanteil mit der polymeren Lösung wechselwirken können. Das bedeutet, die Nanopartikel sollten sich zwischen den beiden PNiPAAm-Schichten anreichern.

5. Ergebnisse zum Verhalten funktionalisierter Nanopartikel an Grenzschichten mit Polymerbürsten

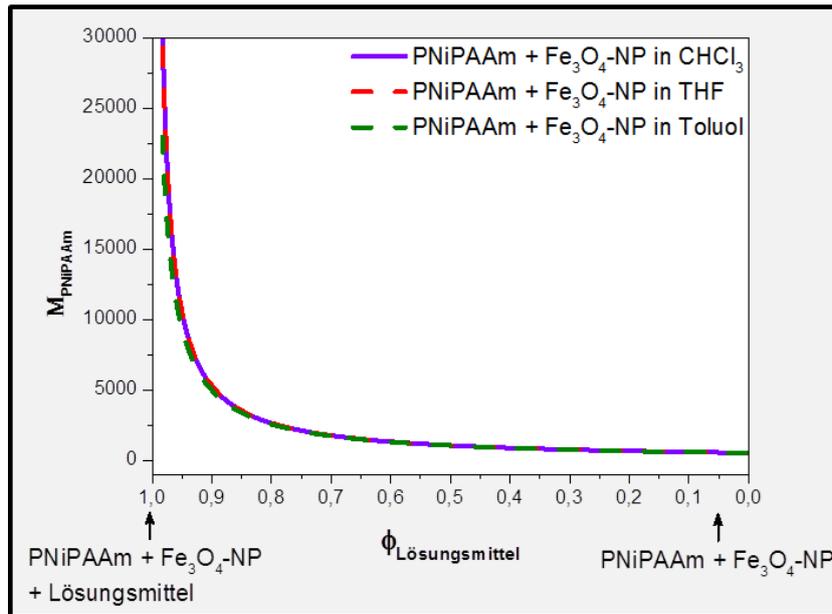


Abbildung 80: Querschnitte der Spinodalflächen entlang der grünen Linie für die Systeme PNiPAAm – Fe₃O₄-NP in Chloroform, Tetrahydrofuran und Toluol

In Abbildung 81 werden die verschiedenen Querschnitte der Spinodalflächen in den drei Lösungsmitteln Chloroform, Tetrahydrofuran (links) und Toluol (rechts) miteinander verglichen. Bereits anhand der Spinodalen des Zweikomponentensystems, funktionalisierte Fe₃O₄-NP in den verschiedenen Lösungsmitteln (Abbildung 69), war ersichtlich, dass die Partikel mit allen drei Lösungsmitteln sehr gut verträglich sind und Wechselwirkungsparameter von ca. 0,01 aufweisen (Tabelle 10).

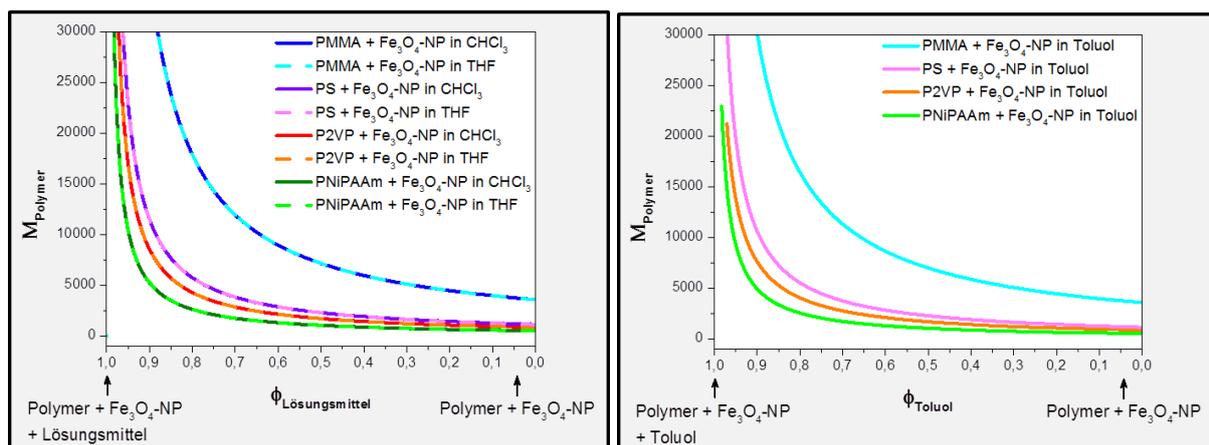


Abbildung 81: Querschnitte der Spinodalflächen entlang der grünen Linie für die verschiedenen Dreikomponentensysteme links: in Chloroform und Tetrahydrofuran, rechts: in Toluol

Das bedeutet für die Dreikomponentensysteme, dass die Partikel wahrscheinlich während des Aufschleuderns von der PNiPAAm-Bürste gelöst und in die polymere Lösung integriert werden. Je nach Art des Polymers verbleibt den Partikeln unterschiedlich viel Zeit, sich in der polymeren Lösung zu bewegen.

In den Systemen mit PS, P2VP und PNiPAAm sind die Wechselwirkungen der Nanopartikel mit den polymeren Lösungen nur bei sehr hohen Lösungsmittelanteilen möglich, so dass diese sich hauptsächlich an der Polymerbürste-Polymer-Grenzfläche oder in der Polymerschicht befinden sollten. In der PMMA-Lösung haben die Nanopartikel wesentlich mehr Zeit, um mit dieser zu interagieren, so dass sie die Möglichkeit haben, sich auch an der Grenzfläche zur Luft anzureichern.

In allen Systemen werden die Wechselwirkungen der drei Komponenten untereinander von der Größe der Nanopartikel dominiert, so dass lediglich die Art des verwendeten Polymers einen Einfluss auf die Wechselwirkungen hat, nicht aber die Art des Lösungsmittels.

Spinodalflächen der Systeme PNiPAAm – Polymer – Lösungsmittel

Die Spinodalflächen für die Dreikomponentensysteme PNiPAAm – Polymer – Lösungsmittel werden nachfolgend dargestellt. Diese sollen Aufschluss darüber geben, wie sich die verwendeten Polymere in dem jeweiligen Lösungsmittel im Kontakt mit der PNiPAAm-Bürste verhalten.

In Abbildung 82 sind die Spinodalflächen für das System PNiPAAm-Bürste mit P2VP dargestellt.

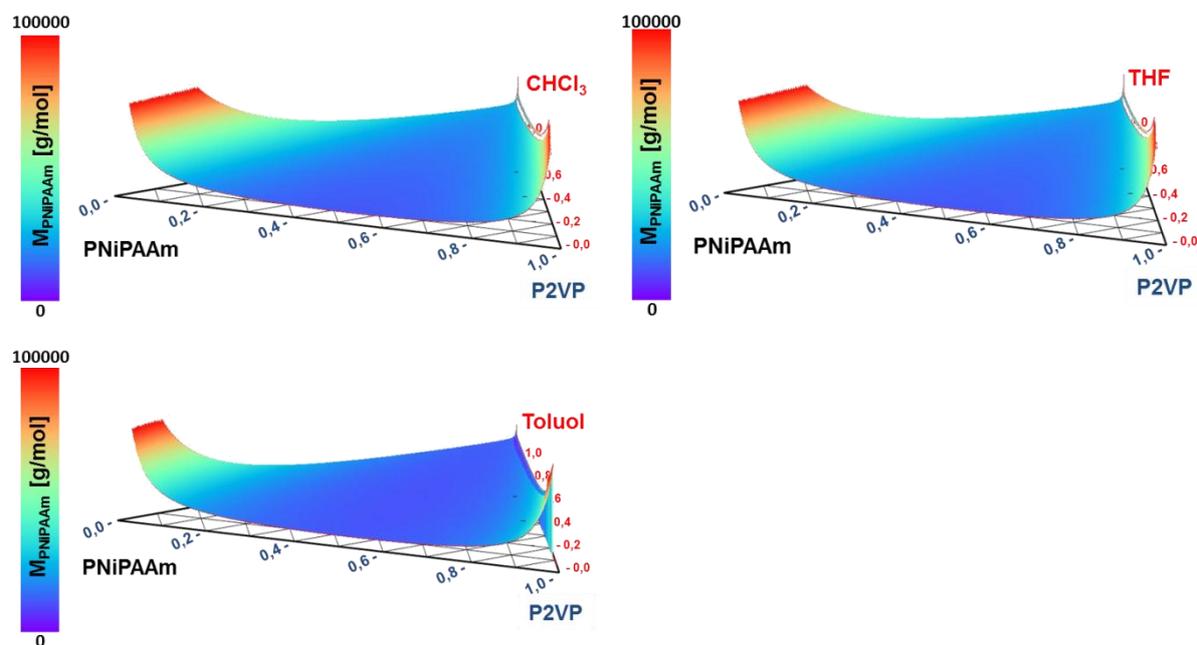


Abbildung 82: Spinodalflächen des Dreikomponentensystems PNiPAAm – P2VP in Chloroform (oben links), in Tetrahydrofuran (oben rechts) und in Toluol (unten links)

Es ist erkennbar, dass sich die Spinodalflächen in Chloroform und Tetrahydrofuran gleichen. Die Spinodalfläche für Toluol weicht minimal von diesen ab. Man kann deutlich erkennen, dass das P2VP und die PNiPAAm-Bürste bei geringen Polymermassanteilen relativ schlecht und bei hohen Masseanteilen relativ gut in den gewählten Lösungsmitteln löslich sind, während die Verträglichkeit der beiden Polymere dagegen nicht so gut ist. Die Spinodalflächen für das System PNiPAAm-Bürste mit PMMA in den verschiedenen Lösungsmitteln sind in Abbildung 83 dargestellt.

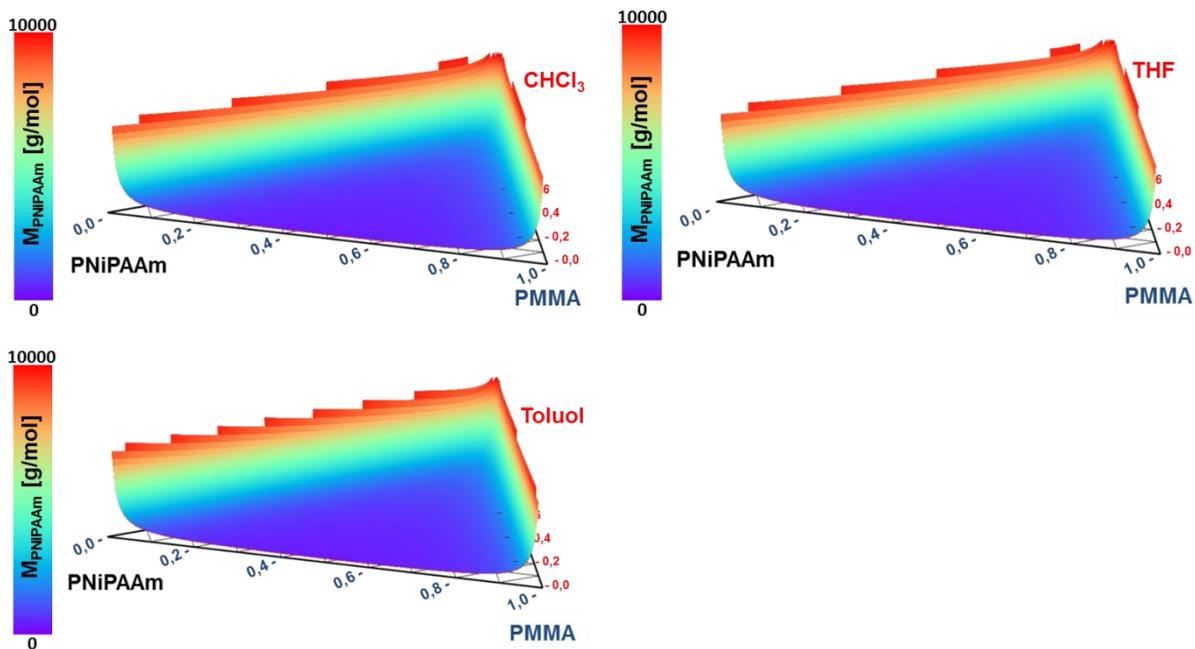


Abbildung 83: Spinodalflächen des Dreikomponentensystems PNiPAAm – PMMA in Chloroform (oben links), in Tetrahydrofuran (oben rechts) und in Toluol (unten links)

Bei diesem System sind im Gegensatz zum P2VP beide Polymere schlechter in den gewählten Lösungsmitteln löslich (man beachte den anderen Maßstab in Abbildung 83). PMMA (< 1000 g/mol) ist im Vergleich zu P2VP (< 20000 g/mol) wesentlich schlechter mit der PNiPAAm-Bürste verträglich. Das lässt darauf schließen, dass die Polymere nicht miteinander wechselwirken und sich nur in dem Lösungsmittel bewegen werden.

In Abbildung 84 sind die Spinodalflächen für das System PNiPAAm-Bürste mit PS in den jeweiligen Lösungsmitteln wiedergegeben.

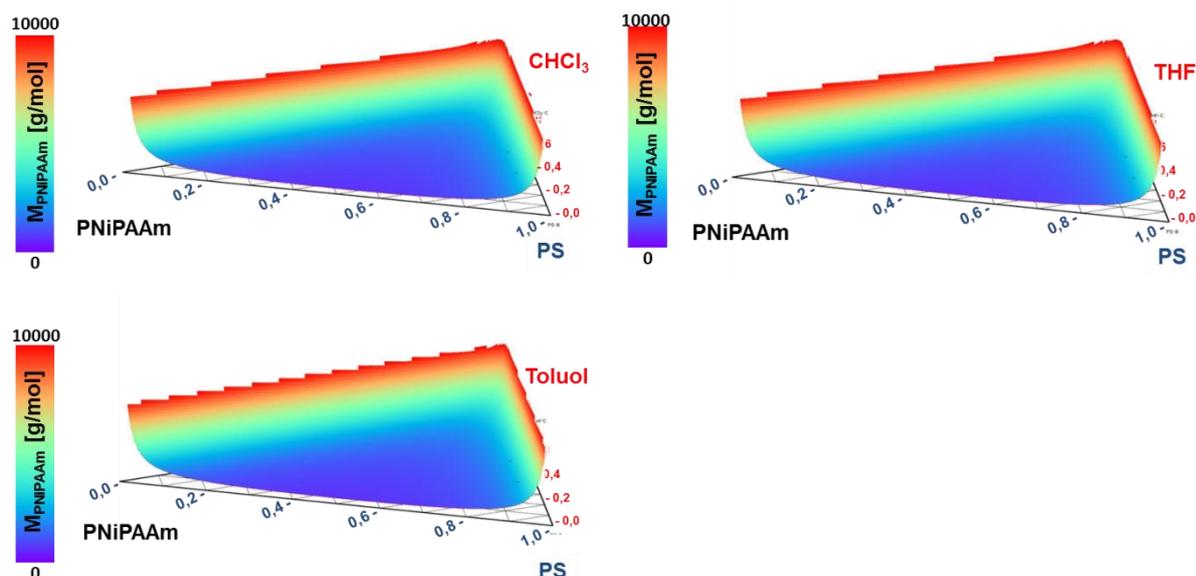


Abbildung 84: Spinodalflächen des Dreikomponentensystems PNiPAAm – PS in Chloroform (oben links), in Tetrahydrofuran (oben rechts) und in Toluol (unten links)

Man sieht, dass die beiden Polymere ähnlich gut mit allen drei Lösungsmitteln verträglich sind, aber kaum (< 1000 g/mol) miteinander mischbar sind.

Für alle 9 Systeme kann daraus geschlossen werden, dass die Polymere nicht bzw. kaum mit der PNiPAAm-Bürste wechselwirken werden und es möglich ist, wenn die Wechselwirkungen zwischen Polymer und den Nanopartikeln nicht so stark sind, dass die Nanopartikel zwischen den beiden Polymeren verbleiben.

5.5. Zusammenhang zwischen praktischen Ergebnissen und theoretischen Berechnungen

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Verteilung der Nanopartikel anhand leicht zugänglicher experimenteller Daten wie der Oberflächenenergie oder anhand von theoretischen Berechnungen der Wechselwirkungsparameter bzw. Spinodalflächen vorherzusagen. Dazu wurden einerseits die Oberflächenenergien mittels Kontaktwinkelmessungen ermittelt und unter Zuhilfenahme von Gleichung 25 nach GIRIFALCO und GOOD (siehe Kapitel 2.2.) zur Abschätzung der Grenzflächenenergien γ_{12} zwischen zwei Komponenten, PNiPAAm-Bürste – Polymer und Fe_3O_4 -NP – Polymer herangezogen. Anhand dieser Ergebnisse (Tabelle 6, Kapitel 4.3.) kann geschlossen werden, dass die Unverträglichkeit mit der Zunahme der Differenz zwischen den Oberflächenenergien zunimmt. Das bedeutet, Komponenten mit ähnlichen Oberflächenenergien sind gut miteinander verträglich. Vergleicht man diese Ergebnisse mit der mittels AFM, REM und TEM ermittelten Nanopartikelverteilung für die verschiedenen Polymere in

Tetrahydrofuran (Abbildung 51), so erkennt man, dass sich die Nanopartikel z.B. im Fall des P2VP kaum an der Grenzfläche zur Luft befinden, während bei PS große, inselförmige Nanopartikeldomänen an dieser vorliegen. Für die weniger gut verträglichen Polymere PMMA und PNiPAAm können auch große Nanopartikeldomänen an der Grenzfläche zu Luft nachgewiesen werden. Dies lässt darauf schließen, dass allein anhand der ermittelten Grenzflächenenergien keine zuverlässige und allgemein gültige Aussage über die Nanopartikelverteilung getroffen werden kann, da offensichtlich noch andere Faktoren eine wesentliche Rolle spielen.

In Tabelle 13 ist die Nanopartikelverteilung der einzelnen Systeme mit dem jeweiligen Lösungsmittel, dem Wechselwirkungsparameter χ , der Oberflächenenergie des Polymers sowie der polymeren Lösung und der Temperatur, der die Probe nach dem Trocknen ausgesetzt wurde, zusammengefasst.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Nanopartikelverteilung mit den einzelnen Parametern

Polymer	Lösungs- mittel	χ	$\varnothing \gamma_{sv}$ [mN/m]	γ_{lv} [mN/m]	Temperatur [°C]
mehr Fe₃O₄-NP an Grenzfläche zu Luft als an Grenzfläche zur Bürste					
PS	THF	0,394	27,6	26,3	22
PNiPAAm	THF	1,331	45,7	26,5	22
PNiPAAm	THF	1,331	45,7	26,5	130
mehr Fe₃O₄-NP an Grenzfläche zur Bürste als an Grenzfläche zu Luft					
P2VP	THF	0,979	35,9	26,3	22
PMMA	THF	0,126	39,5	25,3	22
PS	CHCl ₃	0,394	27,6	25,9	22
gleich viele Fe₃O₄-NP an Grenzfläche zur Bürste als an Grenzfläche zu Luft					
PMMA	THF	0,126	39,5	25,3	130
PS	THF	0,394	27,6	26,3	130
sehr viel mehr Fe₃O₄-NP an Grenzfläche zur Bürste als an Grenzfläche zu Luft					
P2VP	CHCl ₃	0,978	35,9	26,6	22
P2VP	CHCl ₃	0,978	35,9	26,6	130
P2VP	THF	0,979	35,9	26,3	130
PMMA	CHCl ₃	0,126	39,5	26,2	22
PMMA	CHCl ₃	0,126	39,5	26,2	130
PMMA	Toluol	0,494	39,5	25,7	22
PMMA	Toluol	0,494	39,5	25,7	130
PS	CHCl ₃	0,394	27,6	25,9	130
Fe₃O₄-NP nur an Grenzfläche zur Bürste					
P2VP	Toluol	1,916	35,9	25,8	22
P2VP	Toluol	1,916	35,9	25,8	130
PS	Toluol	1,021	27,6	26,6	22
PS	Toluol	1,021	27,6	26,6	130

Es sind kaum gemeinsame Parameter für die jeweilige Nanopartikelverteilung feststellbar. Lediglich wenn sich die Nanopartikel nur auf der PNiPAAm-Bürste befinden, kann eine Verallgemeinerung getroffen werden. Die Wechselwirkungsparameter sind sehr hoch > 1 und es wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet. Im Fall des PNiPAAm bedeutet allerdings ein hoher Wechselwirkungsparameter, dass sich die Nanopartikel zum größten Teil auf dem PNiPAAm an der Grenzfläche zu Luft befinden. Außerdem wurde nicht Toluol, sondern Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet, dies könnte eine Ursache für die veränderte Nanopartikelverteilung sein. Die anderen Systeme, bei denen Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet wurde, zeigen größtenteils Nanopartikel an der Oberfläche der Polymere, wobei ebenfalls Nanopartikel auf der PNiPAAm-Bürste gefunden wurden. Bei der Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel sind hauptsächlich die Nanopartikel an der Grenzfläche Polymer – PNiPAAm-Bürste zu finden.

Die berechneten Phasendiagramme geben Auskunft über die jeweilige Verträglichkeit von zwei bzw. drei Komponenten. So zeigt Abbildung 71 das Verhalten der einzelnen Polymere im Kontakt mit der PNiPAAm-Bürste, und man erkennt, dass die polymeren Mischungen alle im entmischten Bereich liegen. Daraus kann man schlussfolgern, dass die Polymere auf Grund ihrer hohen Molmasse nicht mit der PNiPAAm-Bürste wechselwirken und auch nicht in die Bürstenschicht eindringen werden. Diese theoretische Vorhersage wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt, da anzunehmen ist, dass zusammen mit den Polymeren auch Nanopartikel in die Bürste diffundieren würden. In den TEM-Aufnahmen von dem System P2VP – Fe₃O₄-NP – PNiPAAm-Bürste (Abbildung 47) erkennt man, dass die Nanopartikel sich auf der Bürstenschicht befinden. Das Verhalten der Nanopartikel im Kontakt mit den einzelnen Polymeren ist in Abbildung 70 dargestellt. Hier zeigt sich ebenfalls, dass die Nanopartikel nicht mit den Polymeren wechselwirken werden. Es ist anzunehmen, dass die Partikel sich an den Grenzflächen Luft - Polymer oder Polymer – PNiPAAm-Bürste anreichern werden. Diese Vermutung wird ebenfalls durch die experimentell ermittelten Nanopartikelverteilungen bestätigt. In fast allen Fällen können Nanopartikel an beiden Grenzflächen nachgewiesen werden. Die Menge der Nanopartikel an den jeweiligen Grenzflächen ist abhängig von der Zeit, die die Partikel haben, um mit der polymeren Lösung während des Rotationsbeschichtens zu interagieren. Diese Zeit kann anhand der Querschnitte der Spinodalfächen, entsprechend der theoretischen Zusammensetzung, abgeschätzt werden (Abbildung 81). So wird deutlich, dass den Nanopartikeln die längste Zeit in dem Dreikomponentensystem mit PMMA zum Wechselwirken mit der polymeren Lösung zur Verfügung steht, da hier der entmischte Bereich erst bei einem Lösungsmittelmasseanteil kleiner als 0,9 beginnt, während bei den anderen Polymeren

dies bereits bei Masseanteilen kleiner als 0,97 für die entsprechenden Molmassen der Fall ist. Demzufolge sollten die meisten Nanopartikel bzw. die größten Nanopartikeldomänen an der Grenzfläche Luft – Polymer für das System mit PMMA zu finden sein. Bei den anderen Systemen sollte die Anzahl der Partikel auf der Oberfläche des Polymers von PS über P2VP zu PNiPAAm abnehmen. Dieses Erscheinungsbild konnte für das Lösungsmittel Tetrahydrofuran mit Ausnahme des P2VP bestätigt werden (Abbildung 49). Für Chloroform als Lösungsmittel kann diese Tendenz ebenfalls nachgewiesen werden. Für die Nanopartikelverteilung der Schichten aus Toluol ist kaum ein Unterschied zwischen den einzelnen Polymeren erkennbar, die Nanopartikel befinden sich zum größten Teil an der Grenzfläche Polymer – PNiPAAm-Bürste. Lediglich bei P2VP ist ein Unterschied zu den anderen Polymeren in der Schichtbildung erkennbar, da kein geschlossener Polymerfilm auf der Nanopartikelschicht ausgebildet wurde (Abbildung 44).

Allerdings kann die Vorhersage, dass die Dreikomponentensysteme sich in allen drei Lösungsmitteln Chloroform, Tetrahydrofuran und Toluol vollkommen gleich verhalten, nicht bestätigt werden. Die Nanopartikelverteilung für ein Polymer in den verschiedenen Lösungsmitteln unterscheidet sich beträchtlich. So sind im Fall von PMMA in Tetrahydrofuran große Nanopartikeldomänen auf der Oberfläche sichtbar, aber bei der Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel hingegen sind kaum und bei Toluol keine Nanopartikel auf der Oberfläche erkennbar (Abbildung 57). Die Ursache dafür liegt bei dem hohen Dampfdruck des Chloroforms, wodurch das Lösungsmittel sehr schnell verdunstet und eine hohe Schichtdicke ausgebildet wird. Dadurch steht den Nanopartikeln wenig Zeit zur Verfügung, um durch die Polymerschicht an die Oberfläche während des Rotationsbeschichtens zu diffundieren. Diese zum Teil guten Übereinstimmungen der theoretisch berechneten Spinodalen bzw. Spinodalflächen mit den experimentell ermittelten Ergebnissen zeigen, dass es durchaus sinnvoll ist, die zukünftigen Gemische bzw. Suspensionen theoretisch zu betrachten.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften von Polymeren und Nanopartikeln, ihrer Wechselwirkung und der Nanopartikelverteilung in dünnen Polymer-Nanokompositfilmen aufzuklären, sowie Erkenntnisse zu erlangen, wie die Nanopartikelverteilung in einem Polymer gesteuert werden kann.

Dazu wurde als Modellsystem ein Dreischichtsystem entwickelt. Dieses bestand aus einer Polymerbürste (PNiPAAm), welche mit einer Nanopartikelmonolage (mit Ölsäure und Oleylamin funktionalisierte Fe_3O_4 -Nanopartikel) bedeckt war und zusätzlich mit Polymeren (P2VP, PMMA, PS) aus Lösung (CHCl_3 , THF, Toluol) beschichtet wurde (Abbildung 85). Während des Beschichtens konnten sich die Partikel in der Polymerlösung bewegen und umverteilen. Dabei befanden sie sich zwischen zwei unterschiedlichen Grenzflächen, zum einen einer hydrophilen (PNiPAAm-Bürste) und zum anderen einer sehr hydrophoben Grenzfläche (Luft).

Die horizontale und vertikale Nanopartikelverteilung wurde mit Hilfe von AFM, REM, TEM und GISAXS charakterisiert, wobei die einzelnen Methoden unterschiedliche Informationen liefern. Für die quantitative Charakterisierung der Oberflächenverteilung der Nanopartikel wurden Untersuchungen mittels AFM und REM durchgeführt. Die qualitative Analyse der vertikalen und horizontalen Nanopartikelverteilung wurde mit Hilfe des REMs unter Verwendung von verschiedenen Detektoren und Beschleunigungsspannungen durchgeführt. Die quantitative und qualitative Charakterisierung der vertikalen Nanopartikelverteilung in einem Polymerfilm erfolgte mittels TEM. GISAXS-Messungen wurden für die Untersuchung der lateralen Ordnung der Nanopartikel und der Schichtverteilung in dünnen Polymerfilmen verwendet. Anschließend wurden die experimentellen Ergebnisse mit ausgewählten Eigenschaften der Polymere und Nanopartikel, theoretisch ermittelten Phasendiagrammen und Grenzflächenenergien verglichen.

Folgende Nanopartikelverteilungen sind, wie in Abbildung 85 schematisch dargestellt, möglich:

- I) das Polymer entnetzt und bildet Polymertropfen auf der Nanopartikelmonolage aus, ohne dass es zu einer Umverteilung der Partikel kommt,
- II) das Polymer benetzt die Nanopartikelmonolage vollständig, ohne mit dieser zu interagieren,
- III) das Polymer bildet eine geschlossene Schicht und wechselwirkt mit den Nanopartikeln, die in der gesamten Schicht verteilt sind, oder
- IV) das Polymer bildet eine geschlossene Schicht auf der PNiPAAm-Bürste und die Nanopartikel wandern an die Grenzfläche zur Luft.

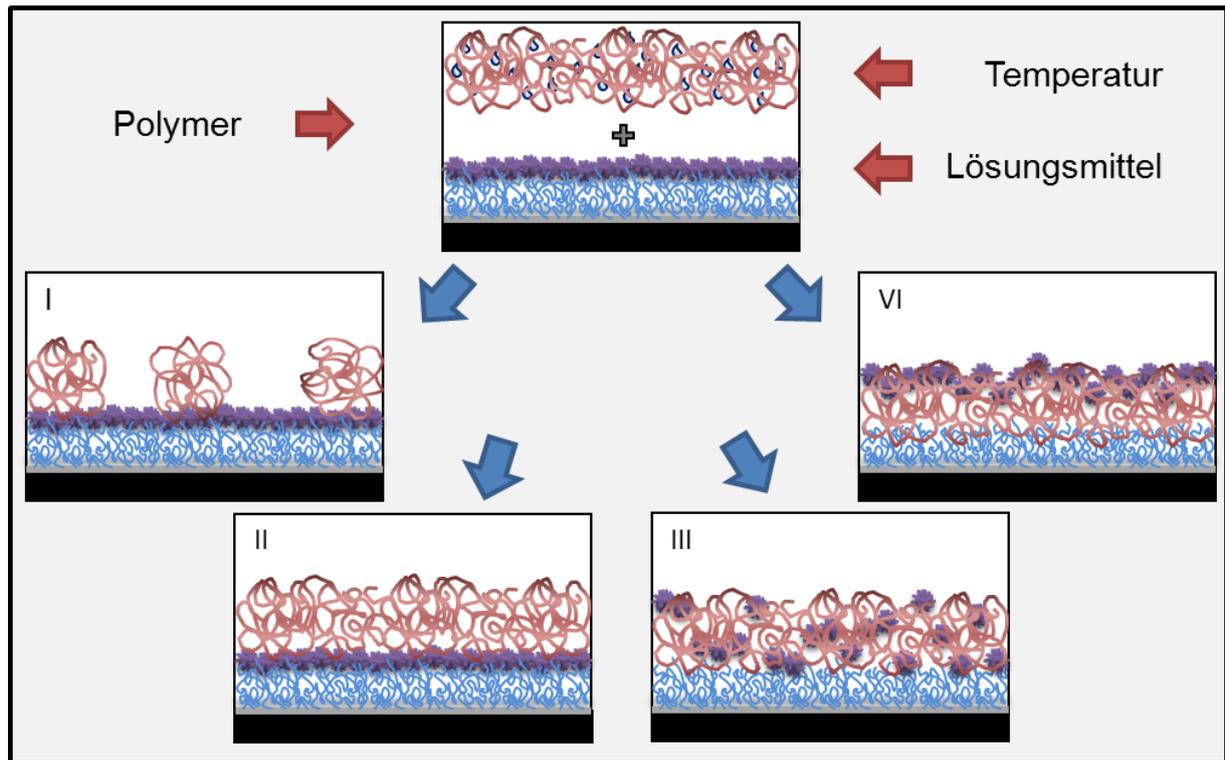


Abbildung 85: Schema zu den möglichen Verteilungen der Nanopartikel in dem Polymer

Es wurden Polymerschichten mit unterschiedlichen Schichtdicken erzeugt, welche mit den verschiedenen Dampfdrücken der verwendeten Lösungsmittel korrelieren. Die Systeme, in denen P2VP-Schichten mit Toluol als Lösungsmittel erzeugt wurden, zeigen Entnetzungsphänomene, die dem Fall I in Abbildung 85 entsprechen. Die Systeme P2VP und PS in Toluol zeigten, wie im Fall II in Abbildung 85 dargestellt, keine Umverteilung der Nanopartikel während des Auftretens, so dass die Nanopartikel nur an der Grenzschicht zur PNiPAAM-Bürste nachgewiesen werden konnten. Bei den verbleibenden Systemen wurde eine Umverteilung der Nanopartikel zwischen den beiden Grenzflächen festgestellt, wobei kaum Nanopartikel im Polymer (Fall III in Abbildung 85) nachgewiesen wurden. Die Nanopartikel wurden bei diesen Systemen sowohl an der Grenzschicht zu Luft als auch an der Grenzschicht zur PNiPAAM-Bürste detektiert. Es handelt sich dabei um eine Mischform von Fall II und Fall IV (Abbildung 85). Diese Umverteilung der Nanopartikel zwischen den Grenzflächen ist von dem verwendeten Polymer sowie dem eingesetzten Lösungsmittel abhängig. In keinem der untersuchten Systeme konnten die Nanopartikel nur an der Oberfläche der Polymerschicht nachgewiesen werden (Fall IV in Abbildung 85).

Um mögliche Einflussgrößen zu quantifizieren, wurden einerseits die Oberflächenenergien mittels Kontaktwinkelmessungen ermittelt und zur Abschätzung der Grenzflächenenergien zwischen zwei Komponenten, PNiPAAM-Bürste – Polymer, Fe_3O_4 -NP – Polymer verwendet. Anhand der ermittelten Grenzflächenenergien war

allerdings keine zuverlässige, allgemein gültige Aussage über die Nanopartikelverteilung möglich. Andererseits wurden die Wechselwirkungsparameter zwischen den einzelnen Komponenten sowie die Phasendiagramme der untersuchten Zwei- und Dreikomponentensysteme berechnet. Diese Wechselwirkungsparameter und Phasendiagramme gaben Auskunft über die jeweilige Verträglichkeit der zwei bzw. drei Komponenten. So wird z.B. vorausgesagt, dass die verwendeten Polymere nicht mit der PNiPAAm-Bürste wechselwirken und in diese eindringen, da die Verhältnisse der Komponenten oberhalb der Spinodalen im entmischten Bereich liegen. Des Weiteren wird vorausgesagt, dass die Nanopartikel kaum mit den Polymeren wechselwirken und sich daher an den Grenzflächen anreichern. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Allerdings konnte die anhand der Phasendiagramme abgeleitete Vorhersage, dass die Dreikomponentensysteme sich in allen drei verwendeten Lösungsmitteln gleich verhalten, nicht durch experimentelle Daten bestätigt werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Nanopartikelverteilung nicht allein durch einzelne Parameter erklärbar und damit auch schwer voraussagbar ist. Auch durch Kombination mehrerer Parameter ließ sich keine Korrelation mit der beobachteten Nanopartikelverteilung feststellen. Daher sind auch Rückschlüsse auf die Ausbildung einer Grenzschicht zwischen den Partikeln und dem Polymer schwierig. Trotzdem ist die theoretische Betrachtung der Wechselwirkungsparameter sowie Spinodalen des gewünschten Systems im Vorfeld der Experimente sinnvoll und hilfreich.

Bei der Schichtpräparation durch Aufschleudern handelt es sich zudem um einen sehr komplexen Prozess, bei dem viele Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten eine Rolle spielen. Außerdem wird in der Regel kein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht. Ein wichtiger Faktor ist deshalb die Zeit, die den Nanopartikeln zur Verfügung steht, um mit der polymeren Lösung zu interagieren, und die Dicke der zu durchdringenden Polymerschicht. Beide Größen werden durch den Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels bestimmt. Durch Erhitzen der Proben oberhalb der Glasübergangstemperatur wurde versucht, das Gleichgewicht einzustellen. Dennoch konnte kein systematischer Zusammenhang zwischen der Nanopartikelverteilung und den Eigenschaften der einzelnen Komponenten sowie den Wechselwirkungsparametern gefunden werden.

Um ein besseres Verständnis der Einflussparameter auf die Nanopartikelverteilung in Polymeren zu erhalten, sollten diese Systeme in weiterführenden Arbeiten genauer untersucht werden. Dabei sollte eine Präparationsmethode, bei der den Nanopartikeln mehr Zeit zur Verfügung steht, um mit dem Polymer zu interagieren, eingesetzt werden. Die Verwendung von polymeren Schmelzen wäre eine Möglichkeit. Des Weiteren wäre es sinnvoll, ein breiteres Spektrum unterschiedlicher Polymere und Lösungsmittel sowie

den Einfluss von verschiedenen Funktionalisierungen der Nanopartikel und ihrer Partikelgröße zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

Ahn04

C. C. Ahn, Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS Atlas, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004

Aja03

P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, Nanocomposite Science and technology, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, 2003

Akc09

P. Akcora, H. Liu, S. K. Kumar, J. Moll, Y. li, B. C. Benicewicz, L. S. Schadler, D. Acehan, A. Z. Panagiotopoulos, V. Pryamitsyn, V. Ganesan, J. Ilavsky, P. Thiyagarajan, R. H. Colby, J. F. Douglas, Nat. Mater., 8, 2009, 354- 359

Ale77

S. Alexander, J. Physique, 38, 1977, 977-981

Arc08

A. Arceo, L. Meli, P. F. Green, Nano Lett., 8, 2008, 2271-2276

Arn96

K.-F. Arndt, G. Müller, Polymercharakterisierung, Hanser Fachbuch, Leipzig, 1996

Ash04

B. J. Ash, R. W. Siegel, L. S. Schadler, J. Poly. Sci. Part B: Poly. Phys., 42, 2004, 4371-4383

Auf06

M. Aufray, A. A. Roche, J. Adhes. Sci. Technol., 20, 2006, 1889-1903

Auf08

M. Aufray, A. A. Roche, Appl. Surf. Sci., 254, 2008, 1936-1941

Azz77

R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, Elsevier, Amsterdam, 1977

Ben01

S. Bentadjine, R. Petiaud, A. A. Roche, V. Massardier, Polymer, 42, 2001, 6271-6282

Berg08

S. Berger, A. Synytska, L. Ionov, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, Macromol., 41, 2008, 8557-8565

Ber98

D. Berthelot, Compt. Rend., 126, 1898, 1703-1706, 1857-1858

Bit10

E. Bittrich, K. B. Rodenhausen, K.-J. Eichhorn, T. Hofmann, M. Schubert, M. Stamm, P. Uhlmann, Biointerphases, 5, 2010, 159-168

Bit10b

E. Bittrich, M. Kuntzsch, K.-J. Eichhorn, P. Uhlmann, J. Polym. Sci.; B, Polym. Phys., 48, 2010, 1606-1615

Bit12

E. Bittrich, S. Burkert, M. Müller, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, P. Uhlmann, Langmuir, 28, 2012, 3439-3448

Boe36

J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc., 32, 1936, 10-38

Bor87

D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven, J. Imag. Technol., 13, 1987, 122-130

Bou01

J. Bouchet, A. A. Roche, E. Jaqueline, J. Adhes. Sci. Technol, 15, 2001, 321-343

Brad32

R. S. Bradley, Phil. Mag., 13, 1932, 853-862

Bro89

H. R. Brown, V. R. Deline, P. F. Green, Nature, 341, 1989, 221-222

Bur10

S. Burkert, E. Bittrich, M. Kuntzsch, M. Müller, K.-J. Eichhorn, C. Bellmann, P. Uhlmann, M. Stamm, Langmuir, 26, 2010, 1786-1795

Cao11

X.-Z. Cao, H. Merlitz, C.-X. Wu, J.-U. Sommer, Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys., 84, 2011, 041802-1-4

Caz90

A. M. Cazabat, Les Houches, Session XLVIII, Liquides aux Interfaces/ Liquids at Interfaces; Elsevier Science Publisher B.V., 1990

Che83

B. T. Chen, Polym. Eng. Sci., 23, 1983, 399-403

Chn03

Y.-L. Chen, K. S. Schweizer, M. Fuchs, J. Chem. Phys., 118, 2003, 3880-3890

Chv11

C. Chevigny, F. Dalmas, E. di Cola, D. Gigmes, D. Bertin, F. Boué, J. Jestin, Macromolecules, 44, 2011, 122-133

Col08

C. Colliex, Elektronenmikroskopie – Eine anwendungsbezogene Einführung, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbG Stuttgart, 2008

Cow76

J. M. G: Cowie, Chemie und Physik der Polymeren – Eine Einführung, Verlag Chemie Weinheim, New York, 1976

Deb21

P. Debye, Physikalische Zeitschrift, 22, 1921, 302-308

Der34

B. V. Derjaguin, Kolloid Zeits., 69, 1934, 155-164

Des05

T. Desai, P. Keblinski, S. K. Kumar, J. Chem. Phys., 122, 2005, 134910-1-8

Die04

S. Dieckhoff, W. Brockmann, F. Faupel, W. Possart, J. K. Krüger, Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen, Abschlussbericht, TIB, Hannover, 2004

Dit05

A. Ditsche, P. E. Laibinis, D. I. C: Wang, T. A. Hatton, Langmuir, 21, 2005, 6006-6018

Dör02

H.-D. Dörfler, Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie, Springer, Berlin, 2002

Ems58

A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck, J. Appl. Phys., 29, 1958, 858-862

Erb10

M. Erber, M. Treß, E. U. Mapesa, A. Serghei, K.-J. Eichhorn, B. Voit, F. Kremer, Macromolecules, 43, 2010, 7729-7733

Eri04

J. Erichsen, J. Kanzow, U. Schürmann, K. Dolgner, K. Günther-Schade, T. Strunskus, V. Zaporotchenko, F. Faupel, Macromolecules, 37, 2004, 1831-1838

Eve92

D. H. Everett, Grundzüge der Kolloidwissenschaft, Steinkopff, Darmstadt, 1992

Fed74

R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci., 2, 1974, 147-154

For02

J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Dutcher, Phys. Rev. E: Stat. Phys. Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip., 56, 1997, 5705-5716

Fri10

A. L. Frischknecht, E. S. McGarrity, M. E. Mackay, J. Chem. Phys., 132, 2010, 204901-1-6

Fuj07

H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry - Principles and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007

Gan10

V. Ganesan, C. J. Ellison, V. Pryamitsyn, Soft Matter, 6, 2010, 4010-4025

Gar96

F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, Polymer Surfaces, John Wiley & Sons Ltd, 1996

Gas06

J. Gass, P. Podday, J. Almand, A. Srinath, H. Srikanth, Adv. Funct. Mater., 16, 2006, 71-75

Ged95

U. W. Gedde, Polymer Physics, Chapman & Hall, London, 1995

Gee11

P. F. Green, Soft Matter, 7, 2011, 7914-7926

Gen00

P.-G. de Gennes, Eur. Phys. J. E, 2, 2000, 201-203

Gen04

P.-G. de Genne, F. Borchard-Wyart, D. Quere, Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves; Springer US, 2004

Gir57

L. A. Girifalco, R. J. Good, J. Phys. Chem. 61, 1957, 904-909

Gnu04

Gnuplot, Copyright 1986 – 1993, 1998, 2004, Thomas Williams, Colin Kelley

Gom09

M. Gomez, A. Nogales, M. C. Garcia-Gutierrez, T. A. Ezquerro, P. A. Müller-Buschbaum, A Basic Introduction to Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering, in: Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Material and Life Sciences, Springer Berlin, Heidelberg, 2009

Goo92

R. J. Good, J. Adhesion Sci. Technol., 6, 1992, 1269–1302

Gre05

W. Grellmann, S. Seidler, Kunststoffprüfung, Carl Hanser Verlag, München, 2005

Gru01

K. Grundke: Wetting, Spreading and Penetration, Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry; Ed. by K. Holmberg; John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England, 2001

Gru96

K. Grundke, T. Bogumil, C. Werner, A. Janke, K. Pöschel, H.-J. Jacobasch, Colloids Surf. A, 116, 1996, 79-91

Gup10

S. Gupta, M. Agrawal, P. Uhlmann, F. Simon, M. Stamm, Chem. Mater., 22, 2010, 504-509

Hal92

A. Halperin, M. Tirell, T. P. Lodge, Adv. Polym. Sci., 100, 1992, 31-71

Ham37

H. C. Hamaker, Physica, 4, 1937, 1058-1072

Han00

C. M. Hansen, Hansen Solubility Parameters – A user's handbook, CRC Press, New York, 2000

Haz00

S. Hazra, A. Gibaud, A. Désert, C. Sella, A. Naudon, Physica B, 283, 2000, 97-102

Hes68

M. Heskins, J. E. Guillet, J. Macromol. Sci. – Chem., 8, 1968, 1441-1455

Hil50

J. H. Hildebrand, R. L. Scott, Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold Publ., New York, 1950

Hoo06

J. B. Hooper, K. S. Schweizer, Macromolecules, 39, 2006, 5133-5142

Hou03

N. Houbenov, S. Minko, M. Stamm, Macromolecules, 36, 2003, 5897-5901

Huh03

J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität, Walter de Gruyter, 2003

Hus06

F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga, J. Compos. Mater., 40, 2006, 1511-1575

Iji88

Y. Ijichi, T. Hashimoto, Polym. Commun., 29, 1988, 135-138

Ion04

L. Ionov, B. Zdyrko, A. Sidorenko, S. Minko, V. Klep, I. Luzinov, M. Stamm, Macromol. Rapid Commun., 25, 2004, 360-365

Ion04b

L. Ionov, A. Sidorenko, M. Stamm, *Macromol.*, 37, 2004, 7421-7423

Isr91

J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1991

Jac95

H.-J. Jacobasch, K. Grundke, P. Uhlmann, F. Simon, E. Mäder, *Compos. Interfaces*, 3, 1995, 293-320

Jan01

J. H. Kim, J. Jang, W.-C. Zin, *Langmuir*, 17, 2001, 2703-2710

Jen84

S. A. Jenekhe, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23, 1984, 425-432

Joh08

M. Johlitz, S. Diebels, J. Batal, H. Steeb, W. Possart, *J. Mater. Sci.*, 43, 2008, 4768-4779

Jor99

R. Jordan, A. Ulmann, J. F. Kang, M. Rafailovich, J. Sokolov, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1999, 1016-1022

Kee21

W. H. Keesom, *Physikalische Zeitschrift*, 22, 1921, 129-141

Kic05

G. Kickelbick, *Chem. Unserer Zeit*, 39, 2005, 46-53

Kig07

G.-M. Kim, *Verstärkungsmechanismen auf Makro-, Mikro- und Nano-Längenskalen in heterogenen Polymerwerkstoffen*, Habilitation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007

Kij10

J. Kim, P. F. Green, *Macromolecules*, 43, 2010, 1524-1529

Kim04

J.-B. Kim, W. Huang, C. Wang, M. Bruening, G. L. Baker in *Polymer Brushes - Synthesis, Characterization, Applications*, Ed. by R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rühle, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004

Kre09

D. W. van Krevelen, K. T. Nijenhuis, *Properties of Polymers – Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier, New York, 2009

Kri07

R. S. Krishnan, M. E. Mackay, P. M. Duxbury, A. Pastor, C. J. Hawker, B. van Horn, S. Asokan, M. S. Wong, *Nano Lett.*, 7, 2007, 484-489

Kru10

M. Kruse, Bachelorarbeit, TU Dresden, 2010

Krü04

J. K. Krüger, U. Müller, R. Bactavatchalou, D. Liebschner, M. Sander, W. Possart, C. Wehlack, J. Baller, D. Rouxel, *Mechanical Interphases in Epoxies as seen by Nondestructive High-Performance Brillouin Microscopy; Adhesion – Current Research and Application*, WILEY-VCH, Weinheim, 2005

Kwo99

D. Y. Kwok, A. W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* 81, 1999, 167-249

Lag97

G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1997

Law88

C. J. Lawrence, Phys. Fluids, 31, 1988, 2786-2795

Lee80

L. H. Lee, Adhesion and Adsorption of Polymers, Plenum press, New York, 1980

Lev89

J. R. Levine, L. B. Cohen, Y. W. Chung, P. Georgopoulos, Appl. Crystallogr., 22, 1989, 528-532

Li96

D. Li, A. W. Neumann, Applied Surface Thermodynamics, Ed. A. W. Neumann and J. K. Spelt, Dekker, New York, USA, 1996, Vol. 63

Lif56

E. M. Lifshitz, Soviet Physics, 2, 1956, 73-83

Lon30

F. London, Zeitschrift für physikalische Chemie, 11, 1930, 222-251

Lon37

F. London, Trans. Faraday Soc., 33, 1937, 8-26

Löw90

B. R. Löwenhaupt, Dissertation, TH Darmstadt, 1990

Luz98

I. Luzinov, S. Minko, V. Senkovsky, A. Voronov, S. Hild, O. Marti, W. Wilke, Macromolecules, 31, 1998, 3945-3952

Mac51

E. L. Mackor, J. Coll. Interf. Sci, 6, 1951, 492-495

Mac52

E. L. Mackor, J. H. van der Waals, J. Coll. Interf. Sci, 7, 1952, 535-550

Map10

E. U. Mapesa, M. Erber, M. Treß, K.-J. Eichhorn, S. Serghei, B. Voit, F. Kremer, Europ. Phys. J. – Special Topics, 189, 2010, 173-180

May97

A. M. Mayes, S. K. Kumar, MRS Bull., 22, 1997, 43-47

Mey78

D. Meyerhofer, J. Appl. Phys., 49, 1978, 3993-3997

Mil91

S. T. Milner, Science, 251, 1991, 905-914

Min02

S. Minko, S. Patil, V. Datsyuk, F. Simon, K.-J. Eichhorn, M. Motornov, D. Usov, I. Tokarev, M. Stamm, Langmuir, 18, 2002, 289-296

Min08

S. Minko, M. Stamm, Polymer Surfaces and Interfaces – Characterization, Modification and Applications, Springer, Berlin, 2008

Mon06

M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gondolfi, Handbook of Photochemistry, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006

Mue03

P. A. Müller-Buschbaum, Anal. Bioanal. Chem., 376, 2003, 3-10

Mun05

M. Munz, J. Chung, G. Kalinka, Mapping Epoxy Interphases; Adhesion – Current Research and Applications, WILEY-VCH, Weinheim, 2005

Mül05

U. Müller, D. Liebschner, M. Sander, R. Bactavatchalou, R. Sancuary, W. Possart, J. K. Krüger, Astonishingly long ranged mechanical interphases at polymer/solid boundaries, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 40, 2005, 100-123

Nap83

D. H. Napper, Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, Acad Press, London, 1983

Nom05

K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, N. B. Larsen, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C, 101, 2005, 174-201

Nor95

L. J. Norton, V. Smigolova, M. U. Pralle, A. Hubenko, K. H. Dai, E. J. Kramer, S. Hahn, C. Berglund, B. de Koven, Macromolecules, 28, 1995, 1999-2008

Ott05

P. Ottersbach, C. Schmitz, J. Averdung, L. Heinrich, A. Gutsch, Chem. Unserer Zeit, 39, 2005, 54-59

Oua99

L. Ouali, J. Francois, E. Pfefferkorn, J. Colloid Interface Sci., 215, 1999, 36-42

Pap04

C. M. Papadakis, P. Busch, D. Posselt, D.-M. Smilgies, Adv. Solid State Phy., 44, 2004, 327-338

Pha02

J. Q. Pham, P. F. Green, J. Chem. Phys., 116, 2002, 5801-5806

Pos01

D. U. Pospiech, D. E. Jehnichen, A. Gottwald, L. Häussler, U. Scheler, P. Friedel, W. Kollig, C. K. Ober, X. Li, A. Hexemer, E. J. Kramer, D. A. Fischer, Poly. Mater: Sci. Eng., 81, 2011, 314-315

Pos02

D. Pospiech, A. Gottwald, D. Jehnichen, P. Friedel, A. John, C. Harnisch, D. Voigt, G. Khimich. A. Y. Bilibin, Colloid Polym. Sci., 280, 2002, 1027-1037

Pru98

O. Prucker, J. Rühle, Langmuir, 14, 1998, 6893-6898

Rau12

S. Rauch, K.-J. Eichhorn, M. Stamm. P. Uhlmann, J. Vac. Sci. Technol. A, 2012, eingereicht

Rau12b

S. Rauch, Dissertation, TU Dresden, 2012

Rei84

L. Reimer, Transmission Electron Microscopy – Physics of Image Formation and Microanalyses, Springer Verlag, Berlin, 1984

Roc99

A. A. Roche, J. Guilleminot, Thin Solid Films, 342, 1999, 52-60

Roc02

A. A. Roche, J. Bouchet, S. Bentadjine, Int. J. Adhes. Adhes., 22, 2002, 431-441

Roz08

B. A. Rozenberg, R. Tenne, Prog. Polym. Sci., 33, 2008, 40-112

Rüh99

J. Rühle, R. Yano, J. S. Lee, P. Köberler, W. Knoll, A. Offenhäuser, J. Biomater. Sci. Polymer Edn., 10, 1999, 859-874

Rüh04

J. Rühle in Polymer Brushes - Synthesis, Characterization, Applications, Ed. by R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rühle, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004

San03

R. Sanctuary, R. Bactavatchalou, U. Müller, W. Possart, P. Alnot, J. K. Krüger, J. Phys. D: Appl. Phys., 36, 2003, 2738-2742

Sch94

P. F. Schmidt, L. J. Balk, R. Blaschke, W. Bröcker, E. Demm, L. Engel, R. Göcke, H. Hantsche, R. Hauert, E. R. Krefting, T. Müller, H. Raith, M. Roth, J. Woodtli, Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, expert Verlag, 1994

Sha05

B. O'Shaughnessy, D. Vavylonis, J. Phys.: Condens. Matter, 17, 2005, R63-R99

Shi00

Y. Shi, Y. Yang, J. Appl. Phys., 87, 2000, 4254-4263

Shu97

D. W. Schubert, Poly. Bull., 38, 1997, 177-184

Smi02

D.-M. Smilgies, P. Busch, D. Posselt, C. M. Papadakis, Sync. Rad. News, 15, 2002, 35-42

Son72

H. Sonntag, N. Buske, H. Fruhner, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 250, 1972, 330-332

Spa91

S. Spange, F. Simon, G. Heublein, H.-J. Jacobasch, M. Börner, Colloid. Polym. Sci., 269, 1991, 173-178

Spe96

J. K. Spelt, D. Li, The equation of state approach to interfacial tensions, Applied Surface Thermodynamics, Ed. A. W. Neumann and J. K. Spelt, Dekker, New York, USA, 1996, Vol. 63

Spn90

L. L. Spangler, J. M. Torkelson, J. S. Royal, Polym. Eng. Sci., 30, 1990, 644-653

Sta07

M. Stamm, J.-U. Sommer, *Nat. Mater.*, 6, 2007, 260-261

Str07

G. Strobl, *The Physics of Polymers – Concepts for understanding their structures and behavior*, Springer, Berlin, 2007

Stu10

M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat. Mater.*, 9, 2010, 101-113

Sun04

S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, D. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2004, 273-279

Tak94

Y. G. Takei, T. Aoki, K. Sanui, N. Ogata, Y. Sakurai, T. Okano, *Macromolecules*, 27, 1994, 6163-6166

Tan74

N. Taniguchi, *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, PartII*, 1974, 18-23

Tap75

S. Tapavicza, J. M. Prausnitz, *Chemie-Ing.-Techn.*, 13, 1975, 552-562

Tom05

H. G. Tomkins, E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew Publishing, Norwich, New York, Springer-Verlag GmbH & Co. KG, Heidelberg, Deutschland, 2005

Tre10

M. Treß, M. Erber, E U. Mapesa, H. Huth, J. J. Müller, A. Serghei, C. Schick, K.-J. Eichhorn, B. Voit, F. Kremer, *Macromol.*, 43, 2010, 9937-9944

Tse10

T.-C. Tseng, E. S. McGarrity, J. W. Kiel, P. M. Duxbury, M. E. Mackay, A. L. Frischknecht, S. Asokan, M. S. Wong, *Soft Matter*, 6, 2010, 1533-1538

Tut07

A. Tuteja, M. E. Mackay, *Nano Lett.*, 7, 2007, 1276-1281

Utr89

L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser Gardner Publ., 1989

Vis72

J. Visser in *Advances in Colloid and Interface Science*, J. Overbeek, W. Prins, A. C. Zettlemayer, Elsevier, Amsterdam, 1972

Wuu05

D. S. Wuu, W. C. Lo, C. C. Chiang, H. B. Lin, L. S. Chang, R. H. Hong, C. L. Huang, Y. J. Gao, *Surf. Coat. Technol.*, 197, 2005, 253-259

Xie06

J. Xie, S. Peng, N. Brower, N. Pourmand, S. X. Wang, S. Sun, *Pure Appl. Chem.*, 78, 2006, 1003-1014

Xu08

C. Xu, K. Ohno, V. Ladmiral, R. J. Composto, *Polymer*, 49, 2008, 3568-3577

Yak08

M. A. Yaklin, P. M. Duxbury, M. E. Mackay, *Soft Matter*, 4, 2008, 2441-2447

Yam00

S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, M. Matsumoto, T. Fukuda, *Macromolecules*, 33, 2000, 5602-5607

Yon63

Y. Yoneda, *Phys. Rev.*, 131, 1963, 2010-2013

Zei12

[http://www.zeiss.com/C1256E4600307C70/EmbedTitelIntern/fe-sem_for_true_surface_imaging_and_analysis/\\$File/fe-sem_for_true_surface_imaging_and_analysis.pdf](http://www.zeiss.com/C1256E4600307C70/EmbedTitelIntern/fe-sem_for_true_surface_imaging_and_analysis/$File/fe-sem_for_true_surface_imaging_and_analysis.pdf), 19.03.2012

Zhu89

E. B. Zhulina, O. V. Borisov, V. A. Priamitsyn, *J. Colloid Interface Sci.*, 137, 1990, 495-511

Anhang

A

Tabelle 14: Übersicht der AFM-Ergebnisse für das System PNiPAAm – CoFe₂O₄-Nanopartikel auf Siliziumwafer

PNiPAAm + x M% NP	ungetempert		getempert	
	d [nm]	RMS [nm]	d [nm]	RMS [nm]
20 M%	65,6 ± 6,9	1,9 ± 0,1	20,2 ± 1,7	5,4 ± 0,3
25 M%	68,2 ± 3,6	2,3 ± 0,1	23,9 ± 3,5	5,4 ± 0,3
30 M%	70,8 ± 1,7	2,6 ± 0,1	32,2 ± 3,1	6,7 ± 0,3

Tabelle 15: Übersicht der AFM-Ergebnisse für das System PNiPAAm – Fe₃O₄-Nanopartikel auf Siliziumwafer

PNiPAAm + x M% NP	ungetempert		getempert	
	d [nm]	RMS [nm]	d [nm]	RMS [nm]
20 M%	74,6 ± 3,7	1,0 ± 0,1	33,4 ± 1,9	2,6 ± 0,3
25 M%	85,8 ± 4,2	1,1 ± 0,1	40,3 ± 2,9	3,5 ± 0,3
30 M%	85,3 ± 3,8	1,4 ± 0,1	39,3 ± 1,7	4,8 ± 0,3

Tabelle 16: Übersicht der AFM-Ergebnisse und Pflöpdichte für PNiPAAm bei verschiedenen langer thermischer Behandlung

Dauer therm. Behandlung	d [nm]	RMS [nm]	σ [nm ⁻²]
2 min	3,2 ± 0,8	0,6 ± 0,1	0,04
10 min	4,7 ± 1,1	0,6 ± 0,1	0,06
65 min	8,5 ± 0,9	0,4 ± 0,1	0,10
240 min	10,5 ± 1,3	0,3 ± 0,1	0,12

Tabelle 17: Übersicht der AFM-Ergebnisse für verschiedene Fe₃O₄-NP-Konzentrationen auf PNiPAAm

Fe ₃ O ₄ -NP-Konzentration [mg/ml]	Schicht ohne NP	Schicht mit NP	
	d [nm]	d [nm]	RMS [nm]
0,1	11,0 ± 1,1	11,1 ± 1,0	2,0 ± 0,2
0,25	11,0 ± 1,0	11,5 ± 1,0	2,6 ± 0,2
0,5	10,3 ± 0,9	10,0 ± 1,0	1,6 ± 0,1
1,0	10,4 ± 1,2	10,5 ± 1,0	1,7 ± 0,1
1,25	11,2 ± 0,1	15,5 ± 1,5	2,4 ± 0,2
1,5	10,4 ± 1,4	12,5 ± 1,4	1,7 ± 0,1
1,75	11,0 ± 0,8	18,0 ± 2,0	1,8 ± 0,1
2,0	10,3 ± 1,1	18,2 ± 2,0	1,3 ± 0,1
2,5	10,4 ± 0,9	18,5 ± 1,9	1,3 ± 0,1

B

Tabelle 18: Übersicht über die Kontaktwinkel und RMS-Rauheiten für die verwendeten Materialien

Material	θ_A [°]	γ_{sv} [mN/m]	θ_R [°]	$\Delta\theta$ [°]	RMS [nm]
PS	92,0 ± 3,0	27,6 ± 1,8	76,1 ± 5,0	15,9	0,4 ± 0,1
P2VP	78,7 ± 1,9	35,9 ± 1,2	23,1 ± 0,6	55,6	0,5 ± 0,1
PMMA	73,0 ± 0,9	39,5 ± 0,5	55,6 ± 0,7	17,4	0,3 ± 0,1
PNiPAAm*	62,7 ± 3,5	45,7 ± 2,1	-	-	0,6 ± 0,1
Fe ₃ O ₄ -NP	91,7 ± 2,3	27,8 ± 1,4	24,9 ± 7,5	66,8	1,0 ± 0,3

* statischer Kontaktwinkel

Tabelle 19: Übersicht der Dichten und Oberflächenspannungen von den verwendeten Polymerlösungen

Polymer	Lösungsmittel	ρ [g/cm ³]	γ_{lv} [°]
	CHCl ₃ *	1,481	27,7 ± 0,1
P2VP	CHCl ₃	1,478	26,6 ± 0,3
PMMA	CHCl ₃	1,479	26,2 ± 0,3
PS	CHCl ₃	1,477	25,9 ± 0,5
	Toluol*	0,863	28,2 ± 0,1
P2VP	Toluol	0,863	25,8 ± 0,1
PMMA	Toluol	0,865	25,7 ± 0,1
PS	Toluol	0,864	26,6 ± 0,1
	THF*	0,883	27,6 ± 0,1
P2VP	THF	0,885	26,3 ± 0,2
PMMA	THF	0,885	25,3 ± 1,1
PS	THF	0,884	26,3 ± 0,2
PNiPAAm	THF	0,884	26,5 ± 0,7

* Werte in der Literatur:

CHCl₃ – ρ 1,48 g/cm³, γ_{lv} 26,6 mN/mToluol – ρ 0,87 g/cm³, γ_{lv} 28,5 mN/mTHF – ρ 0,89 g/cm³, γ_{lv} 27,4 mN/m

C

Tabelle 20: AFM-Ergebnisse des Dreischichtsystems mit P2VP in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	ungetempert		getempert	
	d [nm]	RMS [nm]	d [nm]	RMS [nm]
Chloroform	101 ± 6	0,9 ± 0,1	101 ± 4	0,4 ± 0,1
Tetrahydrofuran	64 ± 6	2,3 ± 0,3	53 ± 1	0,3 ± 0,1
Toluol	28 ± 3	21 ± 3,0	22 ± 1	20 ± 4,0

Tabelle 21: AFM-Ergebnisse des Dreischichtsystems mit PMMA in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	ungetempert		getempert	
	d [nm]	RMS [nm]	d [nm]	RMS [nm]
Chloroform	125 ± 2	0,4 ± 0,1	110 ± 3	0,4 ± 0,1
Tetrahydrofuran	69 ± 3	0,9 ± 0,2	65 ± 2	0,6 ± 0,1
Toluol	33 ± 3	0,9 ± 0,1	28 ± 2	0,5 ± 0,1

Tabelle 22: AFM-Ergebnisse des Dreischichtsystems mit PS in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	ungetempert		getempert	
	d [nm]	RMS [nm]	d [nm]	RMS [nm]
Chloroform	106 ± 3	0,3 ± 0,1	103 ± 3	0,3 ± 0,1
Tetrahydrofuran	63 ± 4	6,8 ± 1,0	62 ± 3	2,0 ± 0,8
Toluol	51 ± 17	0,4 ± 0,1	55 ± 2	0,8 ± 0,2

Tabelle 23: AFM-Ergebnisse des Dreischichtsystems mit PNiPAAm in THF

Lösungsmittel	ungetempert		getempert	
	d [nm]	RMS [nm]	d [nm]	RMS [nm]
Tetrahydrofuran	69 ± 4	0,9 ± 0,1	71 ± 3	0,5 ± 0,1

Tabelle 24: Siedepunkt und Dampfdruck der verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Siedepunkt	Dampfdruck bei 20 °C
	[°C]	[mbar]
Chloroform	61	209
Tetrahydrofuran	64	173
Toluol	111	29

Werte aus GESTIS-Stoffdatenbank;

[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0)

D

Tabelle 25: Dichten und Volumina der verwendeten Polymere und Nanopartikel

	P2VP	PMMA	PS	PNiPAAm	Fe ₃ O ₄ -NP
Dichte [g/cm³]	1,11	1,20	1,05	1,07	0,89*
Volumen [nm³]	60,5	67,3	75,9	86,9	735,6

*Dichte der Ölsäure

Symbolverzeichnis

A	HAMAKER-Konstante
β	empirische Konstante nach NEUMANN
$C_{\text{Induktion}}$	Energie der Dipol-induzierter Dipol-Kraft
$C_{\text{Orientierung}}$	Energie der Dipol-Dipol-Kraft
$C_{\text{Dispersion}}$	Energie der Dispersionskraft
C_{vdW}	summierte VAN-DER-WAALS-Konstante
D	Abstand der Ankerpunkte von Polymerbürsten
d_{Agg}	Abstand der Nanopartikelagglomerate bei GISAXS-Messungen
d, d_j	Schichtdicke
d_{DLS}	Partikeldurchmesser mit dynamischer Lichtstreuung bestimmt
d_{TEM}	Partikeldurchmesser mit TEM bestimmt
Δ	relative Phasenverschiebung
$\Delta\epsilon$	Energieänderung pro Molekül
ΔE_{M}	Mischungsenergie
ΔF_{M}	freie Mischungsenergie
ΔG_{M}	freie Mischungsenthalpie
ΔH_{M}	Mischungsenthalpie
ΔH_{V}	Verdampfungsenthalpie
ΔP	Druckdifferenz zwischen Innen- und Außenseite eines Tropfens
ΔP_0	Druckdifferenz am Scheitelpunkt eines Tropfens
$\Delta\rho$	Dichtedifferenz zwischen Tropfenflüssigkeit und Umgebung
ΔS_{M}	Mischungsentropie
$\Delta\theta$	Kontaktwinkelhysterese
ΔV	Volumenänderung
δ_i	Löslichkeitsparameter nach HANSEN
δ_{dipol}	Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen am Löslichkeitsparameter
δ_{disp}	Anteil der Dispersionskräfte am Löslichkeitsparameter
$\delta_{\text{H-Brücken}}$	Anteil der Wasserstoffbrückenbindungen am Löslichkeitsparameter
δ_p, δ_s	Phase des parallel/senkrecht polarisierten Lichts
E_{koh}	molare Kohäsionsenergie
E_p, E_s	elektrischer Feldanteil des parallel/senkrecht polarisierten Lichts
F	freie Energie
F_{el}	freie elastische Energie
F_{int}	Wirkungsenergie der statistischen Segmente
Φ_0	Einfallswinkel (Ellipsometrie)

Φ_{ww}	Wechselwirkungsparameter nach GIRIFALCO und GOOD
ϕ_i	Volumenanteil Komponente i
g	Schwerebeschleunigung
γ_{benetzt}	Oberflächenenergie benetztes Substrat
γ_{lv}	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Vakuum
γ_{trocken}	Oberflächenenergie trockenes Substrat
γ_{sl}	Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Flüssigkeit
γ_{sv}	Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Vakuum
γ_1, γ_2	Oberflächenenergie von Stoff 1 bzw. Stoff 2
γ_{12}	Grenzflächenenergie von Stoff 1 und 2
h_{B}	Höhe einer Polymerbürste
h_{T}	Höhe eines Tropfens
$\hbar\omega$	LIFSHITZ-Konstante
k	Extinktionskoeffizient
k_{B}	BOLTZMANN-Konstante
l	Abstand zwischen den Molekülen
λ	Wellenlänge
$M\%$	Masseprozent
M_{n}	zahlenmittlere Molmasse
M_{w}	gewichtsmittlere Molmasse
$M_{\text{w}}/M_{\text{n}}$	Dispersität
N	Monomeranzahl
N_{A}	AVOGADRO-Konstante
N_{j}	Schichtdicke des Substrates
N_{k}	komplexer Brechungsindex
N_{s}	komplexer Brechungsindex des Substrates
n	Brechungsindex
n_{j}	Stoffmenge der Komponente j
p	Druck
q_1, q_2	Anzahl der Atome pro Volumeneinheit der zwei Körper 1 und 2
ρ	Dichte
r	Radius
R	universelle Gaskonstante
R_{g}	Gyrationsradius
$R_{\text{p}}, R_{\text{s}}$	Reflexionsparameter des parallel/senkrecht polarisierten Lichts
r_1, r_2	Hauptkrümmungsradien eines Tropfens
σ	Pfropfdichte

θ	Kontaktwinkel
θ_A	Fortschreitwinkel
θ_R	Rückzugswinkel
$\tan\Psi$	Änderung des Amplitudenverhältnisses des parallel/senkrecht polarisierten Lichts
S	Spreadingkoeffizient
T_g	Glasübergangstemperatur
T	Temperatur
V_j	Volumen der Komponente j
V_i	molares Volumen
W_{12}	Adhäsionsarbeit
W_{ll}^{Koh}	Kohäsionsarbeit in der Flüssigkeit
W_{sl}^a	Adhäsionsarbeit zwischen Flüssigkeit und Festkörper
W_{vdW}	VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungsenergie pro Flächeninhalt in Abhängigkeit vom Abstand
χ_{ij}	FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter zwischen den Stoffen i und j
\emptyset	Durchmesser

Abkürzungsverzeichnis

ADSA	Axissymmetric Drop Shape Analysis (achsensymmetrische Tropfenprofilanalyse)
AFM	Rasterkraftmikroskopie
BCP	Blockcopolymer
CCD	Charge coupled device
EsB	Rückstreuelektronendetektor
FIB	Focused Ion Beam (fokussierter Ionenstrahl)
GISAXS	Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering
InLens	in Elektronenlinse befindlicher Detektor für Sekundärelektronen
LCST	untere kritische Entmischungstemperatur (lower critical solution temperature)
NP	Magnetitnanopartikel
P2VP	Poly (2-vinylpyridin)
p.A.	pro analysis
PDI	Polydispersitätsindex
PECVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition
PET	Polyethylenterephthalat
PGMA	Polyglycidylmethacrylat
PNiPAAm	Poly-N-isopropylacrylamid
PMMA	Poly (methyl methacrylat)
PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	revolutions per minute (Umdrehungen pro Minute)
SE	Sekundärelektronendetektor
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
UCST	obere kritische Entmischungstemperatur (upper critical solution temperature)

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Manfred Stamm (IPF, TU Dresden) für die sehr gute wissenschaftliche Betreuung und das interessante Thema bedanken.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Reinhold Rennekamp (HTW Dresden) für die Möglichkeit meine Promotion im Rahmen eines kooperativen Promotionsverfahrens durchzuführen, sowie für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen.

Frau Dr. Astrid Drechsler möchte ich für die Unterstützung bei den AFM-Untersuchungen sowie die intensiven und ausführlichen Ergebnisdiskussionen und die hervorragende Betreuung während meiner gesamten Promotion herzlich danken.

Herrn Sebastian Rauch danke ich dafür, dass er mir die Nanopartikel zur Verfügung gestellt und mich in die Chemie der Bürsten eingeführt hat. Ohne seine und Magnus Kruses Vorarbeiten wäre diese Arbeit nicht das, was sie ist. Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Maximilian Baier für die mit Silizium beschichtete PET-Folie bedanken.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Dr. Peter Friedel für die Berechnung der Spinodalfächen. Er war für mich der Brückenpfeiler zwischen Theorie und Praxis. Ebenso möchte ich Herrn Ron Dockhorn, Herrn Dirk Romeis und Herrn Marco Werner für das näherbringen der theoretischen Simulation danken, schlussendlich haben wir doch eine gemeinsame Sprache gefunden.

Für die Hilfe und Unterstützung am REM und FIB möchte ich besonders Herrn Michael Göbel danken. Ohne seine Ruhe und sein Timing wären die Lamellen nicht so dünn geworden. Vielen Dank auch an Herrn Dr. Petr Formanek und Herrn Leonard Schellkopf für die Einweisungen und Hilfestellungen am TEM und EFTEM. Für die Einweisung am Ultramikrotom danke ich ganz herzlich Frau Uta Reuter.

Herrn Dr. Andriy Horechyy danke ich ganz herzlich für die GISAXS-Messungen sowie deren Auswertung, ebenso Herrn Dr. Tilo Hoppe für die Hilfe bei der Auswertung der GISAXS-Bilder. Herrn Dr. Dieter Jehnichen möchte ich für die Unterstützung bei der Auswertung und Diskussionen zu den GISAXS-Messungen ebenfalls meinen Dank aussprechen.

Mein weiterer Dank geht an Frau Kathrin Pöschel und Herrn Stefan Michel für Kontaktwinkel- und Oberflächenspannungsmessungen.

Frau Dr. Cornelia Bellmann, Frau Dr. Karina Grundke und Frau Dr. Alla Synytska möchte ich für die Unterstützung und zahlreichen Diskussionen zu den experimentellen und theoretischen Grundlagen meiner Arbeit danken.

Dr. Doris Pospiech möchte ich meinen ganz besonderen Dank aussprechen. Ohne ihr Vertrauen in meine Leistungen und ihre Unterstützung bei vielen Angelegenheiten wäre ich jetzt nicht dort, wo ich heute bin.

Des Weiteren danke ich Stefan Michel und Dr. Ralf Frenzel für die herzliche Aufnahme in die Bürogemeinschaft, die gesellschaftliche Ausbildung und vielen fruchtbaren Diskussionen.

Für die jahrelange Begleitung und den Beistand in allen Lebenslagen möchte ich mich bei meiner Frühstücksrunde Janett Hiller, Christina Lehmann, Beate Marchlewski, Marina Ölmann und Kerstin Rieß ganz herzlich bedanken. Sie fehlen mir.

Der Abteilung PG, insbesondere Anja Caspari, Dr. Anita Förster, Dr. Steffi Hempel, Martina Priebs, Dennis Graf, Oliver Kobsch, Dr. Frank Simon und Dieter Pleul danke ich sehr für die herzliche Aufnahme in ihre Mitte. Es war wunderschön und lustig mit ihnen und ich werde sie nicht so schnell vergessen.

Bei meiner Familie und all meinen Freunden möchte ich mich für die Unterstützung während meiner Promotion bedanken, ohne sie wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Nicht zuletzt geht mein Dank an die DFG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des SPP1369.

Publikationen

Zeitschriften

J.K.G. Bunk, D.U. Pospiech, K.-J. Eichhorn, M. Müller, C. Werner, C. Bellmann, F. Simon, D. Pleul, K. Grundke; Studying the influence of chemical structure on the surface properties of polymer films; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 362 (2010) 47–57

J.K.G. Bunk, S. Rauch, A. Drechsler, P. Uhlmann, M. Stamm, R. Rennekamp; The distribution of hydrophobized inorganic nanoparticles in thin polymer nanocomposites investigated by Scanning Probe and Electron Microscopy; European Polymer Journal, abstract submitted

J.K.G. Bunk, S. Rauch, A. Drechsler, P. Friedel, M. Stamm, R. Rennekamp; Nanoparticle distribution in three-layer polymer-nanoparticle composites: Comparison of experiment and theory; in preparation

Buch

J. Bunk; Proteinadsorption auf Polymeroberflächen – Charakterisierung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Proteinen auf Polymeren; VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken (2010)

Vorträge

J.K.G. Bunk, A. Drechsler, M. Stamm, C. Chaiyasorn, J.-U. Sommer; Model polymer-solid interphases: structure, properties and simulations; Spring School 2010, SPP 1369 Polymer-Solid Contacts, Fulda (2010)

J.K.G. Bunk, C. Chaiyasorn, A. Drechsler, J.-U. Sommer, M. Stamm; Polymer-Solid Contacts: Interfaces and Interphases, B2 Model Polymer-Solid Interphases: Structure, Properties and Simulations; 3rd Young Polymer Scientists Conference & 8th ECNP Short Course on Nanostructured Polymers & Nanocomposites, Madrid (2010)

Poster

J.K.G. Bunk, C. Chaiyasorn, A. Drechsler, J.-U. Sommer, M. Stamm; Model polymer-solid interphases: structure, properties and simulations; 1. Jahrestreffen des DFG-Schwerpunkts „Polymer-Festkörper-Kontakte“, (2009)

J.K.G. Bunk, C. Chaiyasorn, A. Drechsler, J.-U. Sommer, M. Stamm; Model polymer-solid interphases: structure, properties and simulations; International Bunsen Discussion Meeting, Polymer Interfaces: Science & Technology, Darmstadt (2009)

J.K.G. Bunk, C. Chaiyasorn, A. Drechsler, J.-U. Sommer, M. Stamm; Model polymer-solid interphases: structure, properties and simulations; NEnA Nano-entrepreneurship-academy, Dresden (2010)

J.K.G. Bunk, C. Chaiyasorn, A. Drechsler, J.-U. Sommer, M. Stamm; Polymer-Solid Contacts: Interfaces and Interphases, B2 Model Polymer-Solid Interphases: Structure, Properties and Simulations; 6th International ECNP Conference, Nanostructured Polymers & Nanocomposites, Madrid (2010)

J. Bunk, A. Drechsler, R. Rennekamp, M. Stamm, C. Chaiyasorn, J. Klos, D. Romeis, J.-U. Sommer; Model polymer-solid interphases: structure, properties and simulations; DFG SPP 1369, Frankfurt (2010)

J.K.G. Bunk, A. Drechsler, M. Stamm, D. Romeis, J.-U. Sommer; Adhesion in Model Polymer-Solid Interphases: Relation between the Nanoscopic Interphase and Macroscopic Adhesion; DFG SPP 1369, Frankfurt (2011)

J.K.G. Bunk, S. Rauch, A. Drechsler, P. Uhlmann, R. Rennekamp, M. Stamm; Distribution of superparamagnetic nanoparticles in poly(N-isopropylacrylamide) thin film composites; 9th EUROFILLERS International Conference, Dresden (2011)

J.K.G. Bunk, S. Rauch, A. Drechsler, P. Uhlmann, R. Rennekamp, M. Stamm; Distribution of superparamagnetic nanoparticles in poly(N-isopropylacrylamide) thin film composites; Dresden-Barkhausen Award 2011, Dresden (2012)

J.K.G. Bunk, A. Drechsler, S. Rauch, P. Formanek, A. Horechyy, M. Stamm; C. Chaiyasorn, J. Klos, D. Romeis, P. Friedel, J.-U. Sommer; B4: Adhesion in Model Polymer-Solid Interphases: Relation between the Nanoscopic Interphase and Macroscopic Adhesion; DFG SPP 1369, Frankfurt (2012)

J.K.G. Bunk, S. Rauch, A. Drechsler, P. Uhlmann, R. Rennekamp, M. Stamm; The distribution of nanoparticles between various thin polymer films; Nanofair 2012 – 9th International Nanotechnology Symposium, Dresden (2012)

J.K.G. Bunk, S. Rauch, A. Drechsler, P. Uhlmann, M. Stamm, R. Rennekamp; Characterization of a thin polymer-nanoparticle composite layer by SPM; International Conference on Scanning Probe Microscopy on Soft and Polymeric Materials, Kerkrade (2012)

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Stamm und Herrn Prof. Rennekamp im Rahmen eines kooperativen Promotionsverfahren zwischen der HTW Dresden und der TU Dresden, in der Zeit von September 2009 bis Juli 2012 am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. angefertigt habe.

Bislang haben keine weiteren Promotionsverfahren stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23.02.2011 an.

Dresden, den

Dipl.-Ing. (FH) Juliane K. G. Bunk