

Abb. 2.22. Partikelgrößenverteilung von 80@400-Partikeln in Dispersion, gemessen mit Laserbeugung: (a) differentiell, (b) kumulativ

3 Strukturoberflächen

Mit den Silika-, Silika-Polymer-Kernschale- und Nano@Mikro-Silikapartikeln, deren Synthese im vorigen Kapitel beschrieben wurde, wurden mit verschiedenen Verfahren Schichtpräparate mit einem Oberflächenprofil erzeugt.

3.1 Charakterisierung der Strukturoberflächen

Die strukturierten Oberflächen wurden mit Rasterelektronen- (REM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Das Rasterelektronenmikroskop wurde in dieser Arbeit hauptsächlich in niedrigen Vergrößerungen der betrachteten Areale zum besseren Eindruck der Gesamtfläche eingesetzt, während das Rasterkraftmikroskop für die Detailanalyse und zur Erstellung von Höhenprofilen verwendet wurde.

Die Rasterkraftmikroskopie tastet das atomare Kraftfeld von Oberflächen mit einer sehr feinen Metallspitze ab, die an einem Hebel (Cantilever) befestigt ist. Die atomar feine Metallspitze wird über piezokeramische Stellelemente mit einer Genauigkeit

von 0,1 nm in x- und y-Richtung über die Oberfläche geführt. Die Auslenkung des Cantilevers in z-Richtung, der als Blattfeder mit Federkonstanten von 1 – 100 N/m wirkt, kann wenige Picometer betragen und wird mit einem Laserstrahl durch einen positionssensitiven Photodetektor detektiert. Die Oberflächenhöhe wird zweidimensional abgetastet und die Höhe in einer Farbskala abgebildet. Das Höhenprofil bildet die Topologie quantitativ ab, sofern die absoluten Höhenunterschiede unter 500 nm bleiben.

3.2 Silikapartikel

Aus den Silikapartikeln mit Durchmessern von 300-500 nm (Kap. 2.1) wurden geordnete und ungeordnete Schichten hergestellt. Für die Herstellung von geordneten Schichten werden in der Literatur verschiedene Verfahren beschrieben, bei denen die Partikel aus ihren Dispersionen durch Sedimentation ^[105-108], Trocknen oder Abscheiden auf Glasträgern isoliert werden ^{[109] [110]}. Das verwendete Verfahren der modifizierten vertikalen Abscheidung (vertical deposition) ist in Abb. 3.1 angedeutet ^[111]. Die Silikapartikel ziehen aus der Dispersion auf einen eingestellten Glasträger auf, während die Dispersion trocknet, so dass ihre Oberfläche sinkt. Auf dem Glasträger bildet sich über der Dispersion ein dünner Film, der langsam trocknet. Dabei werden Kapillarkräfte wirksam, die die Partikel zu einem kollektiven Kristall ordnen.

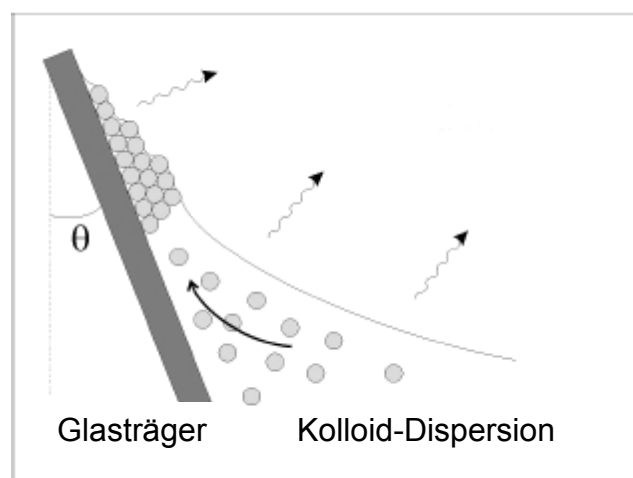


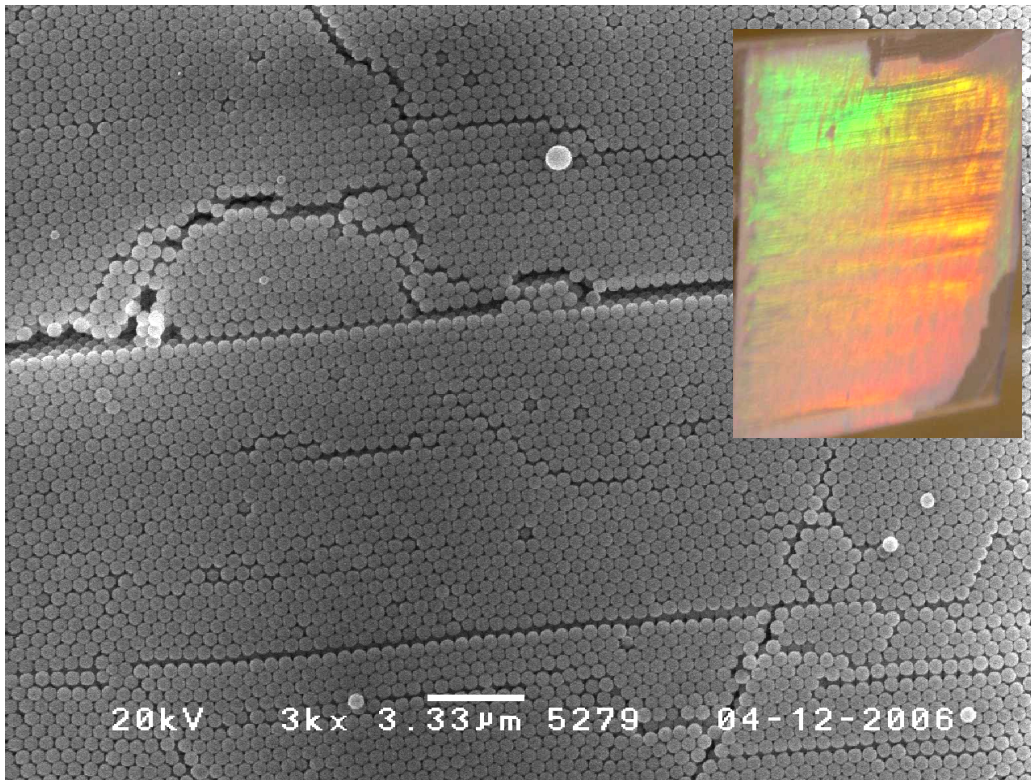
Abb. 3.1. Schema der kontrollierten Trocknung ^[112]

Objektträger für die Mikroskopie wurden im Sauerstoffplasma gereinigt und in einem Winkel von 30° zur Vertikalen in eine Silika-Dispersion des ursprünglichen Stöber-Mediums getaucht. Die Dispersionen wurden in einem Trockenschrank bis nahe an den Siedepunkt erwärmt (73 °C), die dann dem langsamen Trocknen überlassen wurden. Die Abscheidungsrate betrug ungefähr 2 mm/h. entlang des Glasträgers.

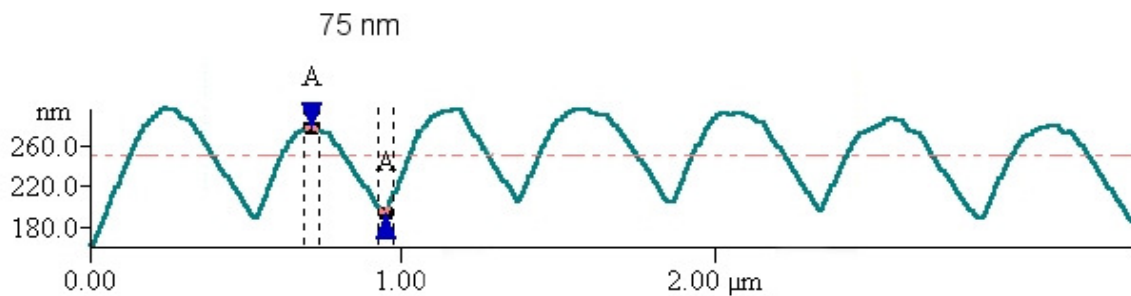
Bei dem Verfahren wurde eine erhöhte Temperatur gewählt, um die großen Silikapartikel durch ständige Konvektion am Sedimentieren zu hindern. Bis zu 500 nm Partikeldurchmesser gelang es so, die Dispersion homogen zu halten, so dass sich auf dem Glasträger homogene Schichten ablegten. Bei noch größeren Partikeln war dies nicht mehr möglich, weshalb die Schicht auf dem Glasträger unregelmäßig aufzog.

Die Partikel ordnen sich immer in einem kubisch-flächenzentrierten (fcc) Gitter, wobei die (111)-Ebene oberflächenparallel verläuft (Abb. 3.2). Die Dicke der Schicht ist durch die Partikelkonzentration in der Dispersion und die Form des Meniskus an der Glasoberfläche bestimmt. Sie liegt meist im Bereich von 5-20 µm. Wegen der Volumenkontraktion beim Trocknen entstehen in der Schicht viele kleine Risse. Dieser Effekt ist unvermeidlich. Die Kristallordnung erstreckt sich deshalb uniform meist nur über ungefähr 100 µm große Monodomänen. ^[113-115]

Wegen des Unterschieds der Brechungsindices der Silikapartikel und der Luft zwischen ihnen reflektieren diese Schichten stark opaleszierende Farben ^{[116] [117]}. Aus der Höhenprofilmessung mit AFM (Abb. 3.2.b) geht hervor, dass die Kugeln dicht gepackt aneinander liegen.



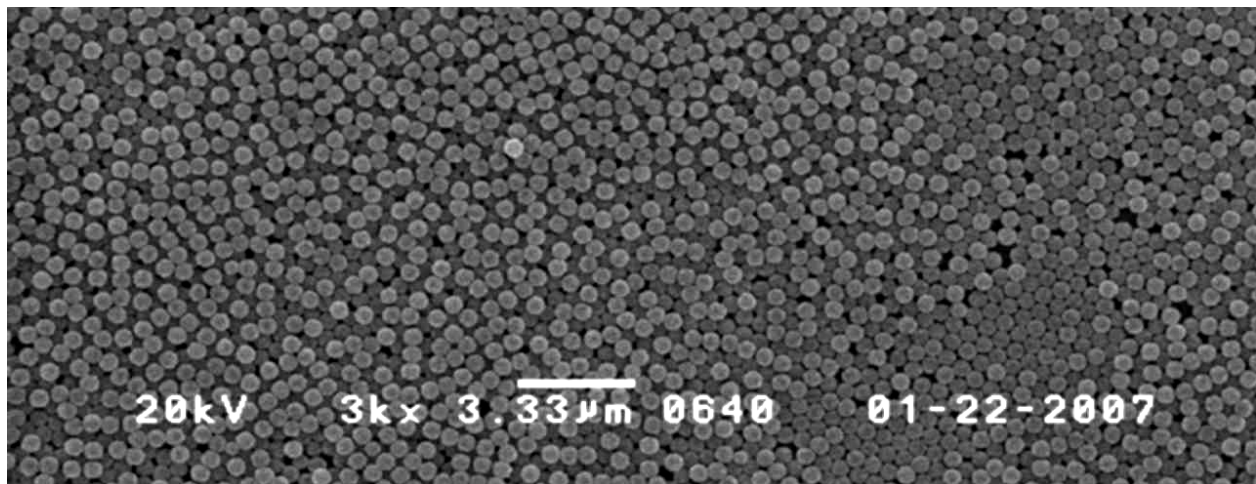
a



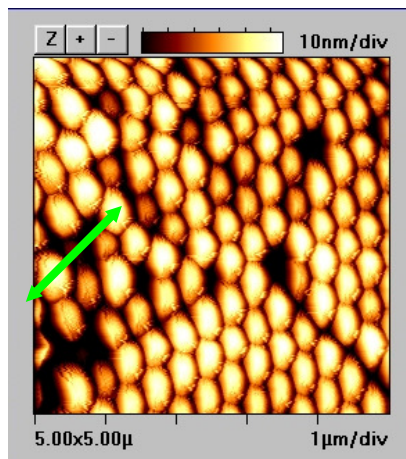
b

Abb. 3.2. (a) REM-Aufnahme der hexagonal geordneten Oberfläche einer Schicht aus 500 nm SiO₂-Partikeln und Fotografie der opaleszierenden Schicht, (b) Höhenprofil aus der Rasterkraftmikroskopie

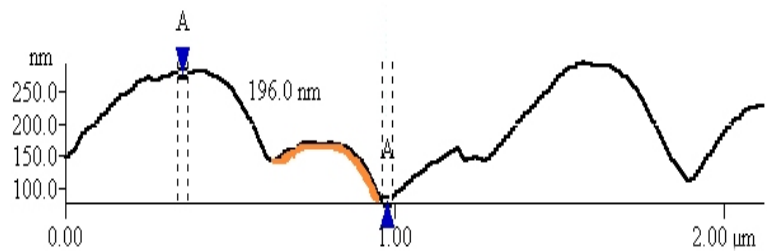
Ungeordnete Schichten entstanden dagegen mit einem schnellen Tauchverfahren (dip coating, Abb. 3.3): Der Glasträger wurde in die Dispersion eingetaucht und gleich wieder herausgezogen.



a



b



c

Abb. 3.3. (a) REM-Aufnahme der ungeordneten Oberfläche einer Schicht aus 500 nm SiO_2 -Partikeln, hergestellt durch Tauchen, (b) AFM-Aufnahme mit eingetragener Höhenprofilmarkierung, (c) Höhenprofil: Die tiefer liegende Kugel ist orange markiert

Aus der REM-Aufnahme (Abb. 3.3.a) geht hervor, dass die Oberfläche nicht, wie in Abb. 3.2a, von nur einer Kugellage gebildet wird, sondern von mindestens zwei. Im AFM-Profil (Abb. 3.3.b) wird nur die obere Lage erfasst

3.3 Kernschale-Hybridpartikel

Anders als bei den Silikapartikeln konnten aus den Silika-Polymer-Kernschale-Hybridpartikeln (Kap.2.2) Filme durch Pressen ihrer Schmelzen erzeugt werden (Abb. 3.4). Die Pressfilme, die aus einer Matrix des Schalenpolymeren und dispergierten Silikakernen bestanden, wiesen nach dem Pressen zunächst eine glatte Oberfläche auf. Deshalb wurde eine Methode der Oberflächenstrukturierung durch Plasmabehandlung entwickelt. Im Plasma wird das Polymer selektiv und steuerbar entfernt, wobei die Silikakugeln freilegt werden, wodurch ein Profil entsteht (Abb. 3.5).

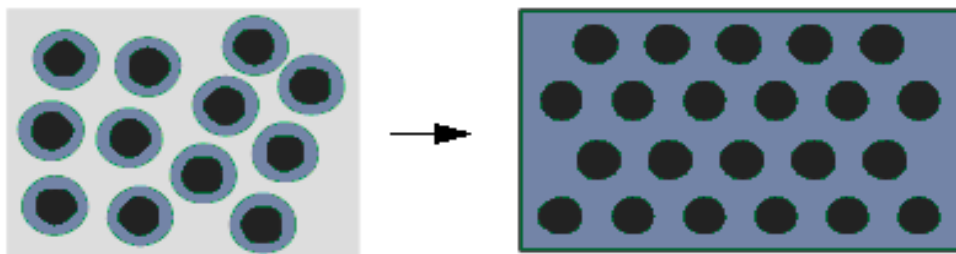


Abb. 3.4. Filmpressen in der Schmelze: Die Polymerschalen zerfließen zu einer kontinuierlichen Matrix, in denen sich die Silikakerne kristallin anordnen

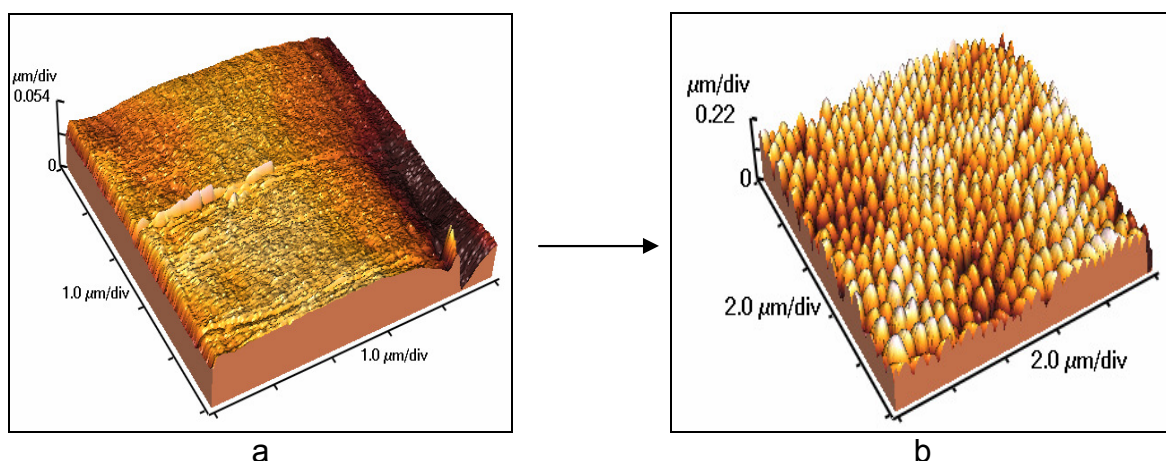


Abb. 3.5. AFM-Aufnahmen eines Hybridfilms: (a) glatte Oberfläche vor und (b) Strukturoberfläche nach der Plasmabehandlung

3.3.1 Filme aus Hybridpartikeln

Die Hybridpartikel bestehen aus einem harten, nicht deformierbaren Silikakern und einer aufgepfropften, unvernetzten Polymerschale, die bei erhöhter Temperatur weich und fließfähig wird. Deshalb konnte das Partikelprodukt zu Filmen verpresst werden. Die Partikel ordnen sich in solchen Filmen deshalb in einem fcc-Gitter an, weil die Kerne und Schalen miteinander durch Pfropfung verbunden sind. Je monodisperser die Silikakerne sind, umso besser ist die resultierende Ordnung. In dieser Arbeit spielte zwar diese dreidimensionale Gitterordnung keine entscheidende Rolle, doch wurde Wert darauf gelegt, dass die oberflächennahen Silikakerne so gut geordnet sind, dass in der Oberfläche eine Nahordnung aus Kernen im gleichen Abstand entsteht.

Die Filme wurden in einer Laborplattenpresse bei erhöhter Temperatur ($150 < T < 180$ °C) und erhöhtem Druck ($50 < p < 100$ bar) verpresst. Das Hybridmaterial wurde mittig zwischen die metallischen Pressplatten platziert, von diesen getrennt durch Schutzfolien aus PET, um ein Ankleben zu verhindern. Beim Pressen fließt die geschmolzene Hybridmasse radial nach außen, wobei der geordnete Film entsteht.

Für den Ordnungsprozess im Film gibt es zwei Gründe, erstens die Entropie der Schalenketten und zweitens ein Templateffekt der Presse ^[118-120]: Polymerketten bevorzugen aus entropischen Gründen statistische Knäuel. Beim Fließen in der Schmelze werden die Kettenknäuele der Polymerschale der Hybridpartikel aber deformiert. Die Partikel setzen sich deshalb an den Platten der Presse ab, wo sie in Ruhe wiederum ungestörte Knäuelkonformationen annehmen können. Dabei kristallisieren sie in hexagonalen Monoschichten. Dieser Ordnungseffekt setzt sich dann von den Platten her Schicht auf Schicht stetig ins Innere des Films fort, bis dieser fast vollständig geordnet ist.

Dieser Vorgang stellt Bedingungen an die Polymerschale. Zum einen musste die Glastemperatur des Schalenpolymeren so eingestellt werden, dass die Schalen schon bei mäßigen Temperaturen zu fließen begannen, so dass Filme gepresst werden konnten, aber bei Raumtemperatur ein selbsttragender, thermoplastischer Film resultierte. Dies gelang mit den PScOPEA-Copolymeren mit PEA-Anteilen von 30-70 Gew.%, deren Verarbeitungstemperatur im Bereich von 150-180 °C lag. Bei

Raumtemperatur stellten die Filme weiche Thermoplaste dar. (T_g : P(S₃₀EA₇₀) = 42 °C, P(S₅₀EA₅₀) = 54 °C, P(S₇₀EA₃₀) = 82 °C).

Zum anderen musste die Partikelschale eine optimale Dicke aufweisen. Hybridpartikel mit einer zu dünnen Polymerschale können nicht fließen. Partikel mit einer zu dicken Schale sind aber unerwünscht, weil die Filmoberfläche möglichst dicht mit Silikakernen besetzt sein sollte. Die in Abb. 2.16 gezeigten Hybridpartikel, hergestellt mit der Rezeptur in Tab. 2.5, erwiesen sich als besonders geeignet.

3.3.2 Plasma

Plasmaverfahren werden in der modernen Forschung und Produktion zunehmend verwendet, weil sich mit ihnen die verschiedensten Effekte schnell und kostengünstig realisieren lassen, unter anderem die Oberflächenaktivierung von Kunststoffen zur verbesserten Benetzung mit Wasser und Lösungsmitteln ^[121-127] und die Plasmapolymerisation zur Erzeugung dünner Polymeroberflächenschichten ^[128-130]. Für diese Arbeit waren Ätzprozesse (plasma etching, PE), die zur Morphologie- und Füllstoffanalyse von Copolymeren und Compositmaterialien verwendet werden, von besonderem Interesse ^[131-135]. Beim Ätzen macht man sich die unterschiedlichen Abbauraten der verschiedenen Komponenten im Plasma zu Nutze. In Hybriden kann man mit Niederdruckplasmen Polymere durch gesteuerten Abtrag (Abrasion) zersetzen, während anorganische Anteile wie Silika zurückbleiben.

Als Plasma bezeichnet man ein nach außen elektrisch neutrales Gas aus Neutralatomen, Radikalen, freien Elektronen, Ionen und Molekülen, die sich in verschiedenen Energiezuständen befinden. Zwischen diesen treten verschiedene Stoßprozesse auf. Wichtig sind vor allem die inelastischen Stöße zwischen beschleunigten Elektronen und den Gasatomen, die einen Austausch kinetischer Energie bewirken, der die Atome und Moleküle zu elektronischen Übergängen und Rotations- und Schwingungsbewegungen angeregt. So entstehen UV-, IR- und sichtbare Strahlung, die je nach Gaszusammensetzung eine charakteristische, meist blau-rosa Färbung der Plasmen verursachen.

Man unterscheidet zwischen thermischen Plasmen (Gleichgewichtsplasmen) und nicht-thermischen Plasmen, die durch Energiezufuhr von außen aufrechterhalten

werden müssen. Diese Plasmen werden durch die Temperaturen der einzelnen Spezies näher gekennzeichnet. Zu unterscheiden ist zwischen der Elektronen- (T_{Elektron}), der Ionen- (T_{Ionen}) und der Neutralteilchentemperatur (T_{Neutral}), die im thermischen Plasma alle gleich sind, im nicht-thermischen aber die Abstufung $T_{\text{Elektron}} > T_{\text{Ion}} > T_{\text{Neutral}}$ aufweisen.

Niederdruckplasmen sind nicht-thermisch und arbeiten oft mit einer kapazitiv eingekoppelten Hochfrequenzentladung bei 13,56 MHz und Drücken < 1 mbar. Die Radiofrequenz gehört zu den Industrial-Science-Medical (ISM) Frequenzen. Dieser Hochfrequenz können die Ionen nicht mehr folgen, so dass ein Ioneneinschlag (Sputtering) auf die Elektroden vermieden wird.

Drei Kategorien von Gasen werden in Plasmen verwendet: plasmapolymersierbare Monomere, Edelgase (Ar, He, Ne) und Reaktivgase (O_2 , N_2 , H_2 , NH_3 , CF_4). Monomere werden nicht bei Abtrag-, sondern bei Beschichtungsprozessen angewandt. Monomere wie beispielsweise Vinylacetat, Methylmethacrylat und Styrol können so auf Oberflächen polymerisiert werden ^{[128] [129]}. Siliconähnliche hydrophobe Schichten werden mit Hexamethyldisiloxan erzeugt ^[136]. Edelgase, hauptsächlich Argon, können zum Abtrag von Oberflächen genutzt werden. Der Abbau beruht auf der Stoßwirkung der energiereichen Teilchen, weshalb auch von „Mikrosandstrahlen“ gesprochen wird. Oft werden Mischungen aus Argon mit Halogenen, die die Ätzrate erhöhen, für Polymeranwendungen verwendet. ^[137]

In dieser Arbeit wurde Sauerstoff als Reaktivgas eingesetzt. Reaktivgase bilden chemische Bindungen mit der Substratoberfläche. Sauerstoff hat den Vorteil, dass er Polymere oxidativ abbaut und eine mit Hydroxylgruppen aktivierte Oberfläche hinterlässt, die dann mit Silanen hydrophobisiert werden kann ^[138]. Der Abbau-mechanismus der Hauptkette wird am Beispiel von PMMA ^[126] wie folgt beschrieben: Wegen der längeren Lebenszeit von Sauerstoffradikalen gegenüber der von Sauerstoffionen ist es hauptsächlich angeregter molekularer Singulett-sauerstoff $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$), der die Polymeroberfläche angreift. Durch Wasserstoffabstraktion und homolytische Spaltung der benachbarten C-C-Bindung wird die Hauptkette gespalten (Abb. 3.6). Durch weitere Reaktionen von $\text{O}_2(^1\Delta)$ entstehen Peroxyradikale, aus

denen schließlich eine sauerstoffreiche Oberfläche mit C-O-, C-O-C-, C=O-, COOH- und OH-Funktionen entsteht. ^[139-142]

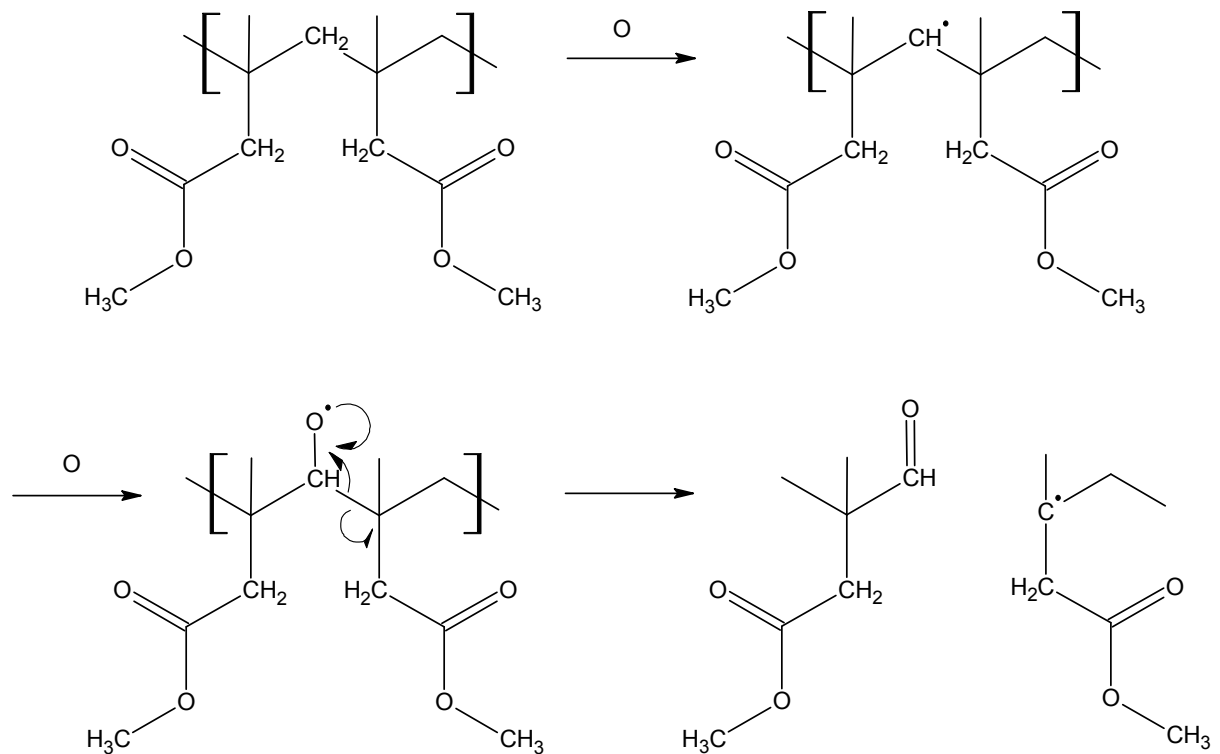


Abb. 3.6. Mechanismus der Spaltung einer PMMA-Kette im Sauerstoffplasma

3.3.3 Oberflächen von Silika-Polymer-Hybridfilmen

Polymere werden im Sauerstoffplasma verschieden schnell abgebaut. Die Raten wurden mit relativen Abbaukonstanten k_{rel} charakterisiert ^[143], wobei PS mit $k_{rel} = 1$ als Bezugspunkt diente. PS wird langsam abgebaut. Nur wenige andere wie Polyvinylidenfluorid ($k_{rel} = 0,83$) sind noch träger. Polyacrylate besitzen Werte k_{rel} im Bereich von 2-3 (PMMA: 2,37, PEA: 2,78), chlorierte und bromierte Polymere werden noch schneller abgebaut und sind bei $k_{rel} = 20$ angesiedelt. Mit Copolymeren gelingt die Feinabstimmung der Abbauraten.

Die Silika-Polymer-Hybridfilme wurden in der Apparatur in Abb. 3.7 im RF-Niederdruckplasma mit Sauerstoff als Ätzgas bei 0,25 mbar und einer Leistung von bis zu 200 W geätzt.



Abb. 3.7. Plasmaanlage Typ Pico, Fa. Diener-Electronic

Bei ersten Untersuchungen an SiO_2/PMMA -Filmen zeigte sich, dass das Polymer in wenigen Minuten schnell und unkontrolliert durch mehrere Schichten abgetragen wurde (Abb. 3.8). Dadurch wurden Silikakerne vollständig freigelegt und fielen ab. Eine ebene Kugelstruktur der Oberfläche kam nicht zustande.

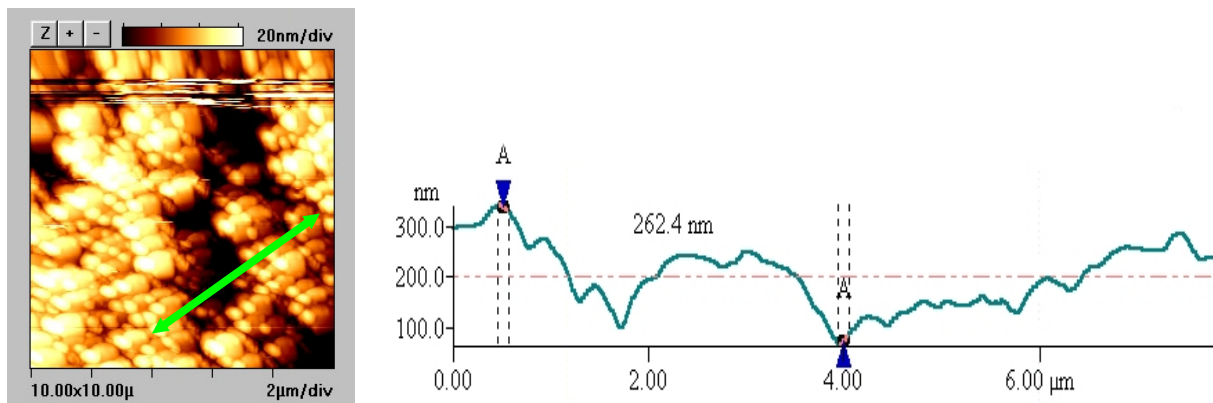
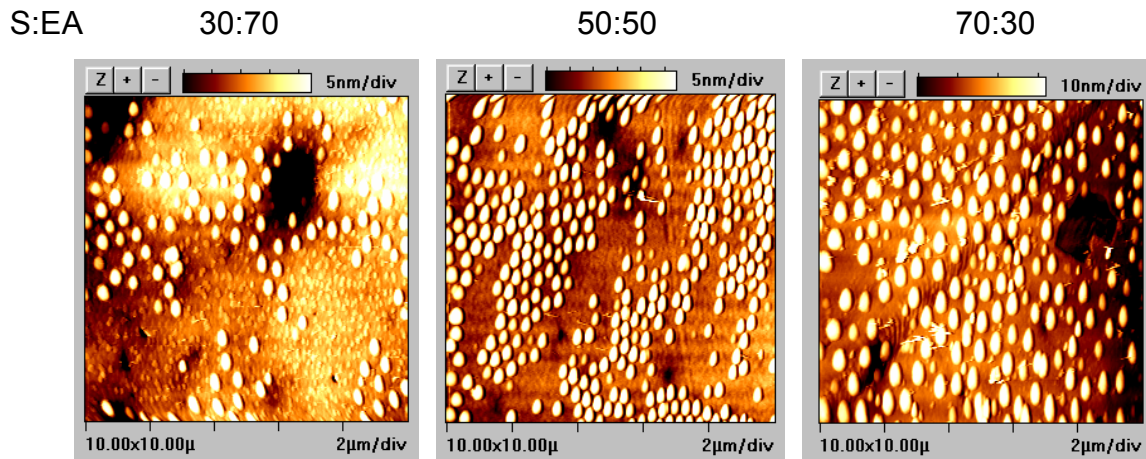
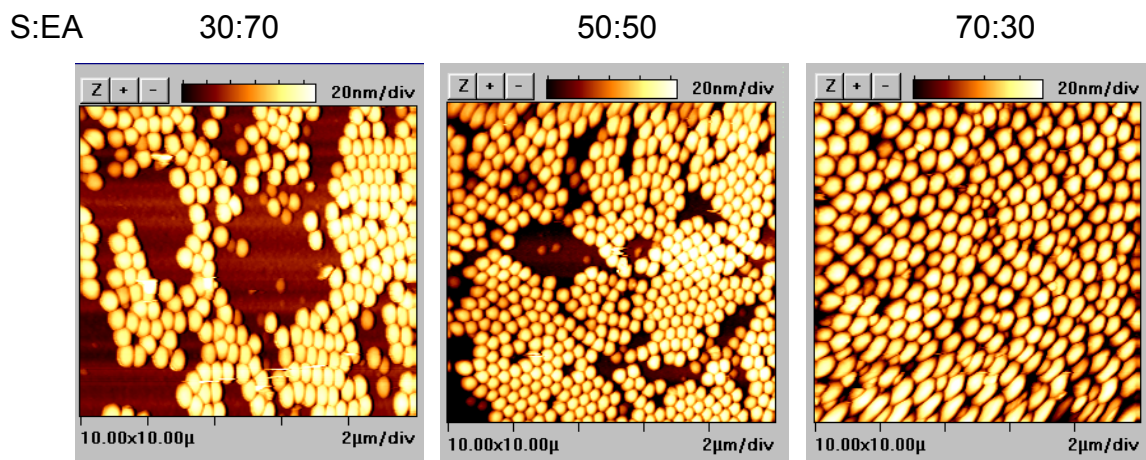


Abb.3.8. AFM-Aufnahme eines geätzten SiO_2/PMMA -Hybridfilms:
unkontrollierte Zerstörung der Polymeroberfläche und freiliegende Silikakugeln

Deshalb wurden statt reiner Polyacrylate stets Copolymere mit Styrol als Schalenpolymere verwendet (Kap.2.2). In Abb. 3.9 werden die Oberflächen von $\text{SiO}_2/\text{PScoPEA}$ -Filmen mit verschiedenen S:EA-Zusammensetzungen in der Polymerschale miteinander verglichen. Regelmäßige Kugelprofile wurden nur mit der PS-reichen Schale der Copolymeren $\text{PS}_{70}\text{PEA}_{30}$ erzielt. Bei den anderen Zusammensetzungen gingen wiederum Silikapartikel durch lokal zu tiefen Abtrag verloren.

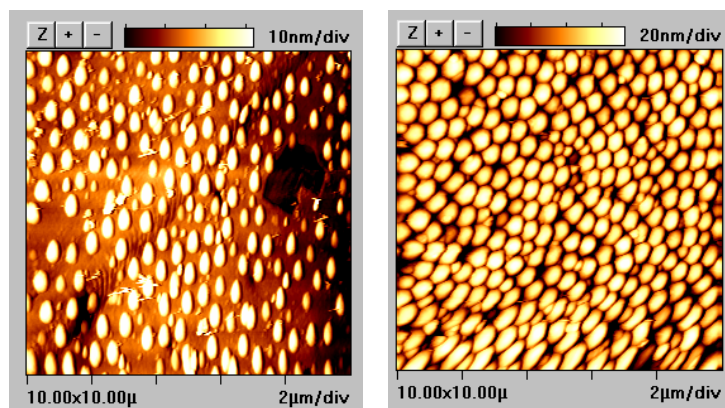


a



b

Abb. 3.9. AFM-Aufnahmen von $\text{SiO}_2\text{csP}(\text{S:EA})$ -Hybridfilmen nach 3 min O_2 -Plasma bei (a) 100 W, (b) 200 W Leistung



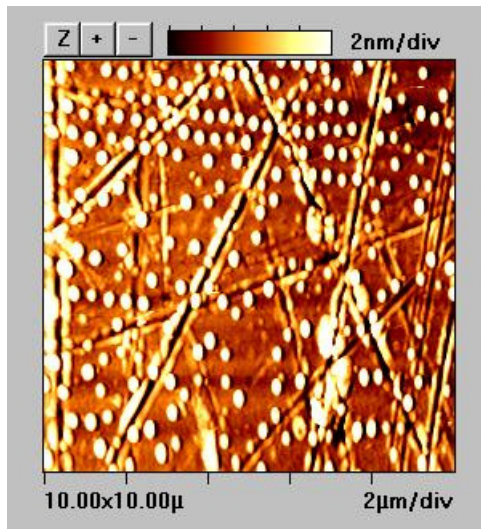
a

b

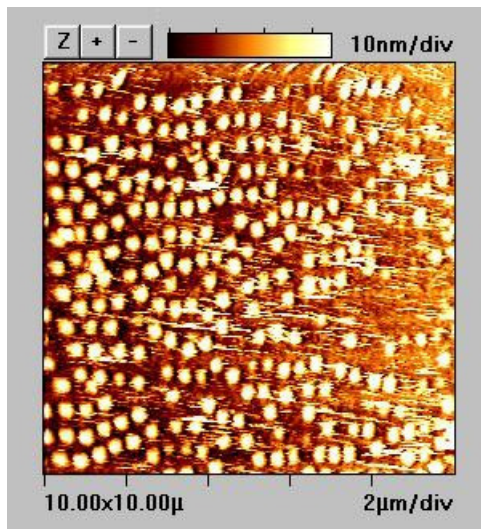
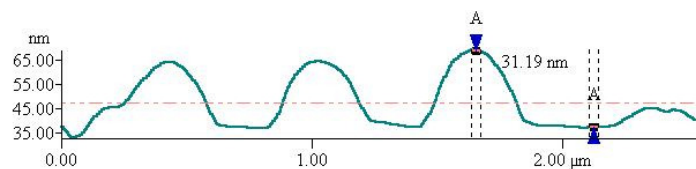
Abb. 3.10. AFM-Aufnahmen der $\text{SiO}_2\text{csPS}_{70}\text{PEA}_{30}$ -Filmoberflächen aus Abb. 3.9 im direkten Vergleich

In Abb. 3.10 werden die Oberflächen der $\text{SiO}_2\text{csPS}_{70}\text{PEA}_{30}$ -Filme nochmals verglichen. Die niedrigere Plasmaintensität führte zu 60 nm Abtrag, die höhere zu 110 nm. Deshalb ragen die Silikakugeln in Abb. 3.10b weiter aus der Oberfläche heraus und sind deshalb deutlicher erkennbar.

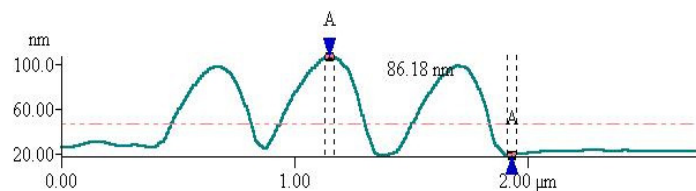
Die zeitliche Zunahme des Polymerabbaus wird in Abb. 3.11 dokumentiert. Die Höhenprofilmessungen geben Auskunft über den Fortschritt des Abtrags.



1 min



2 min



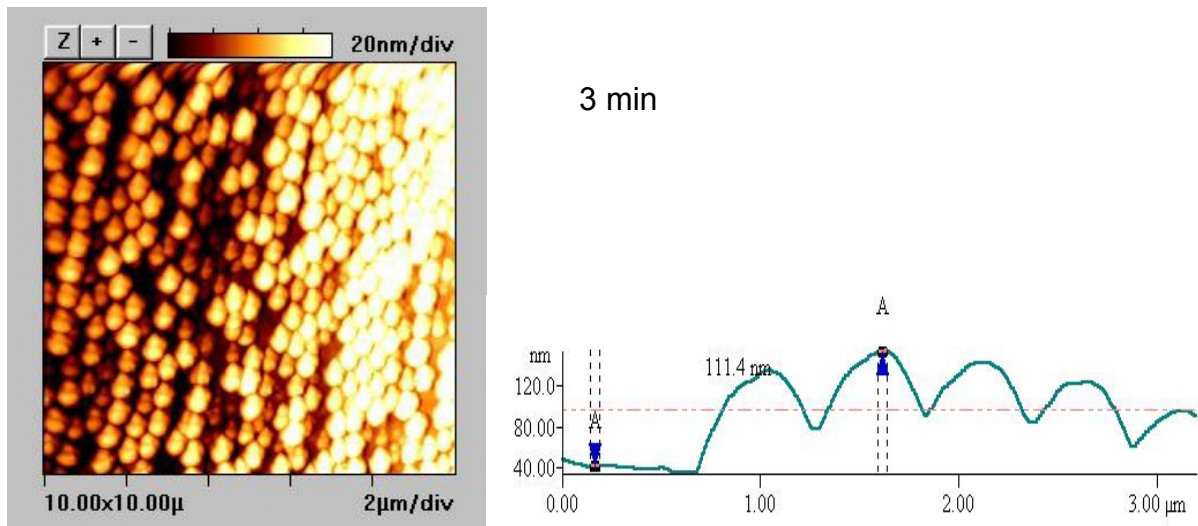
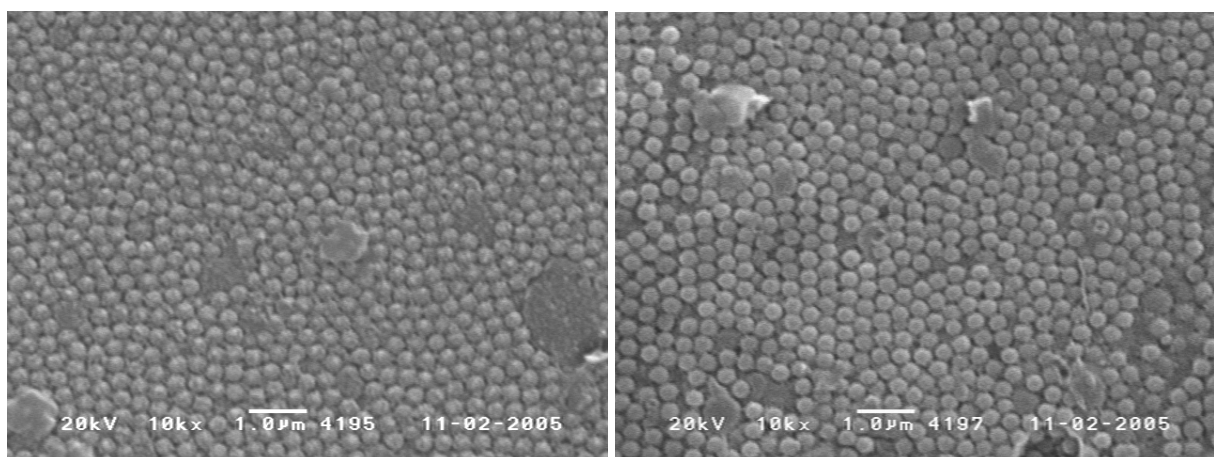


Abb. 3.11. rechts: AFM an des zeitabhängigen Polymerabtrags von 300 nm $\text{SiO}_2\text{cSP}(\text{EA}_{30}\text{coS}_{70})$ -Hybridfilmen bei 200 W Plasmaleistung: rechts: Höhenprofil nach verschiedenen Zeiten (30 → 90 → 110 nm)

Nach 3 min Plasmaätzung ragen die Silikakugeln um 110 nm hervor, also fast um die Hälfte ihres Durchmessers von 300 nm. Somit sind sie immer noch fest in der Matrix verbunden und erreichen den angestrebten Zustand. In ihm ist das Oberflächenprofil absolut stabil. Die Filme widerstanden Wischtests mit verschiedenen rauen Tüchern ohne jeden Schaden. Verlängert man die Ätzzeit (Abb. 3.12), ändert sich das Strukturmuster der Oberfläche nicht mehr signifikant. Nach 7 min sind die Silikakugeln aber schon scharf voneinander abgegrenzt und nicht mehr ganz fest verankert. Bei noch längeren Zeiten liegt auf dem Präparat ein feines weißes Pulver aus freigelegten, losen Silikakugeln.



5 min

7 min

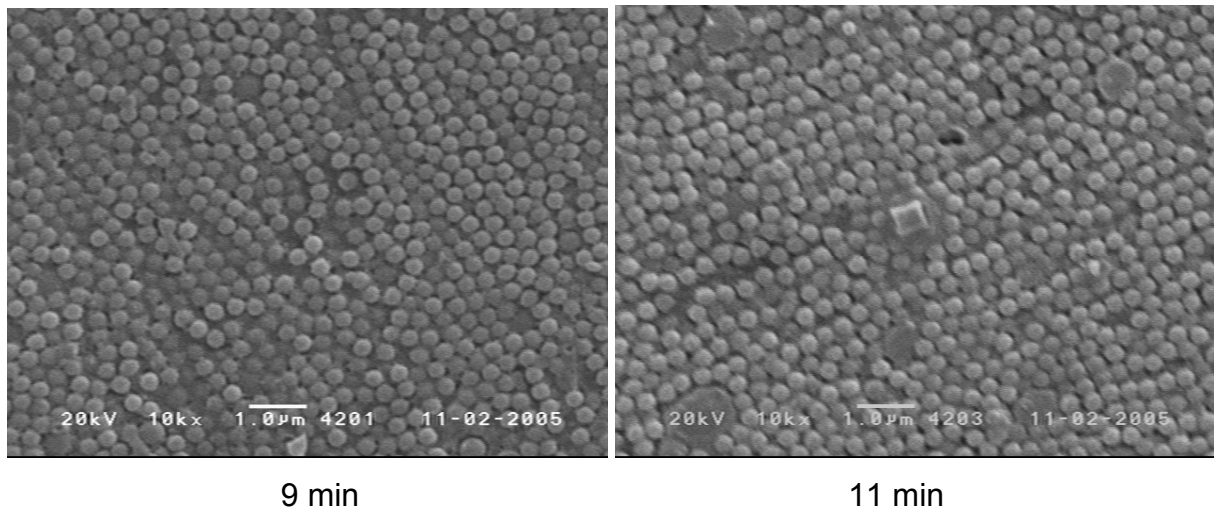


Abb. 3.12. REM-Aufnahmen plasmabehandelter 300 nm-SiO₂csP(EA₃₀S₇₀)-Hybridfilme bei 200 W nach längeren Ätzzeiten

Wenn das Schalenpolymer die in Kap. 2.2.2.4 vorgestellten speziell modifizierten Comonomere enthielt, änderte sich nichts am Abtragsverhalten. In Abb. 3.13 werden stellvertretend AFM-Aufnahmen von Filmen mit MPTTS als Comonomerem gezeigt.

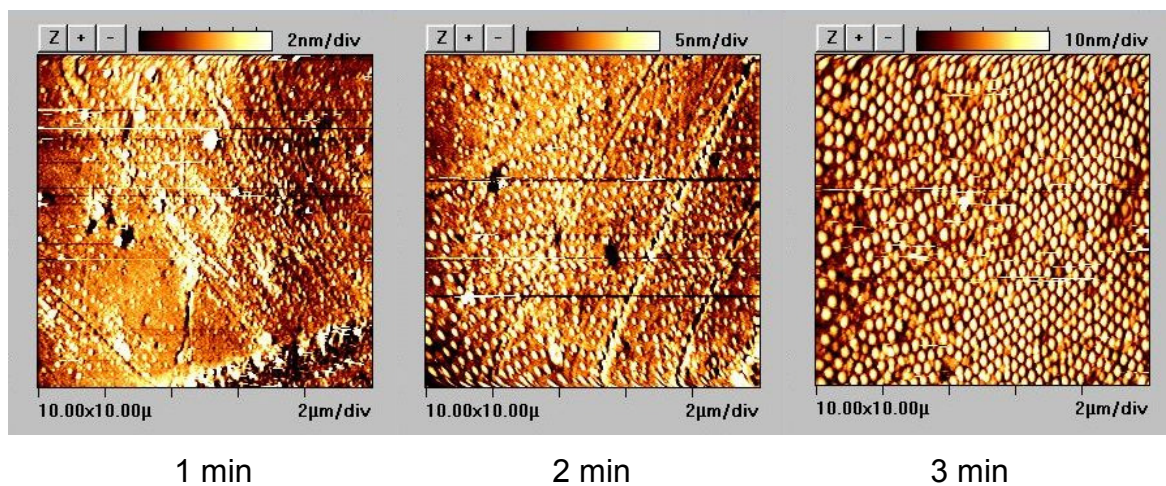


Abb. 3.13. AFM-Aufnahmen plasmabehandelter Hybridfilme aus 300 nm SiO₂csP(S₇₀MPTTS₃₀) bei 200 W und verschiedenen Ätzzeiten

Die Ätzraten wurden genauer untersucht. Die Daten in Abb. 3.14 wurden aus Durchschnittswerten des Polymerabbaus von 300-500 nm Hybridfilmen mit Schalen PScOPEA verschiedener Zusammensetzung nach der Plasmabehandlung ermittelt. Bei den PS-reicheren Filmen blieb die Ätzrate recht konstant. Bei der acrylatreichen

PS₃₀coPEA₇₀-Schale wurde aber ein signifikanter Anstieg der Ätzrate beobachtet. Dies zeigt an, dass sich der Abbau des Polyacrylats im Plasma selbst beschleunigt. Nach 3 min bei 200 W versagte die AFM-Höhenmessung wegen zu großer Äztiefen.

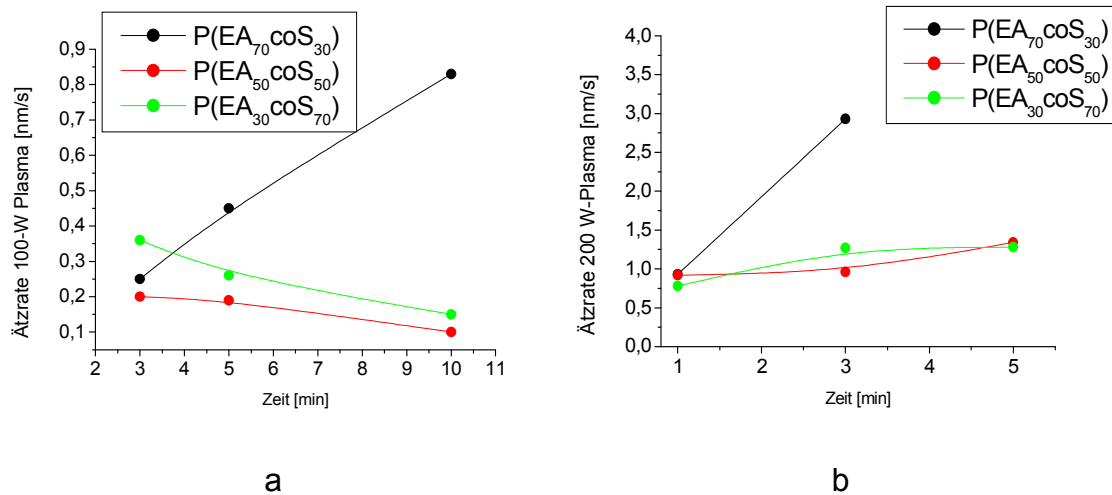


Abb. 3.14. Durchschnittliche Ätzraten an Hybridfilmen aus SiO₂csP(EA_xcoS_y) mit 300-500 nm großen Silicakernen, bei (a) 100, (b) 200 W Leistung

Die mit AFM ermittelten Ätzraten (200 W) decken sich mit den Aussagen der REM-Studie. Bei einer Rate von 1 nm/s werden die 300 nm großen SiO₂-Partikel nach 5 min vollständig freigelegt und beginnen herauszufallen.

3.3.4 Hybrid-Polymer-Partikelblends

Die kontrollierte Plasmabehandlung von Filmen der Silika-Polymer-Hybridartikel führt naturgemäß immer zu Oberflächenprofilen, in denen die Silikakugeln recht dicht beieinander liegen. Der Wunsch bestand, den Abstand der Kugeln voneinander zu variieren, wozu sich zwei Strategien anboten. Man kann entweder die Polymerschale der Partikel dicker gestalten oder die Partikel mit reinen Polymerpartikeln gleicher Größe blenden.

Die erste Strategie ist experimentell schwierig und stößt zudem schnell an Grenzen: Um die Silikakugeln merklich voneinander zu entfernen, sind sehr dicke Schalen notwendig. Mit solchen Schalen wachsen die Partikel aber auf so große Gesamt-

durchmesser an, dass die kontrollierte Emulsionspolymerisation an ihre Grenzen stößt. Außerdem sind dicke Polymerschalen in ihrem Außenbereich nicht mehr gepfropft, weswegen sich beim Filmpressen keine regelmäßige Verteilung der Silikakerne mehr einstellt.

Deshalb wurde die Strategie des Blendens verfolgt. Eingesetzt wurden die in Abb. 3.15 gezeichneten Kernschalepartikel mit der schon in Abb. 2.14 skizzierten generellen Architektur. Beide wurden auf einen Kern mit 500 nm Durchmesser eingestellt. Die einen Partikel enthielten einen Silika-Kern, die anderen einen mit Butandioldiacrylat (BDDA) hochvernetzten Polymerkern aus einem Copolymeren aus Styrol und dem Silan MPTTS (Abb. 2.17). Beide trugen die gleichen Zwischenschichten und Außenschalen, die wesentlich aus Styrol und MPTTS bestanden. Die Polymerpartikel bestanden somit in Kern und Schale fast aus dem gleichen Copolymer. Anschließend wurden die geblendeten Hybridfilme im Plasma geätzt und so die Silika-Kerne mit erhöhtem Abstand zu einander freigelegt. Der Vorgang ist in Abb. 3.16 skizziert.

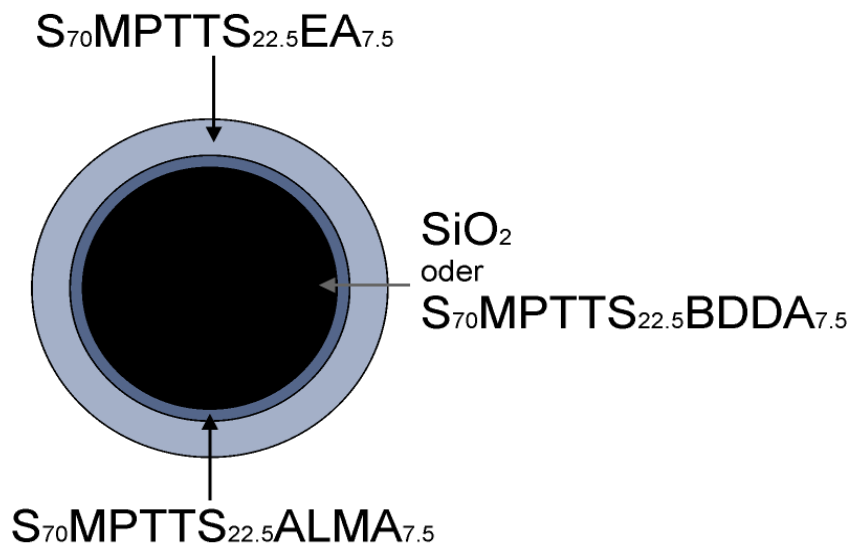


Abb. 3.15. Kernschale-Partikel für Blends

Die beiden Partikelsorten aus Abb. 3.15 wurden in verschiedenen Verhältnissen (90:10 bis 30:70 nach Masse) bei 190 °C im Mikroextruder geblendet. Das Extrudat wurde sodann bei 180 °C und 50 bar in einer Laborplattenpresse zu Filmen verpresst, die anschließend im Sauerstoffplasma bei 200 W, 0,25 mbar, 160 sccm O_2/min für 3 min geätzt wurden.

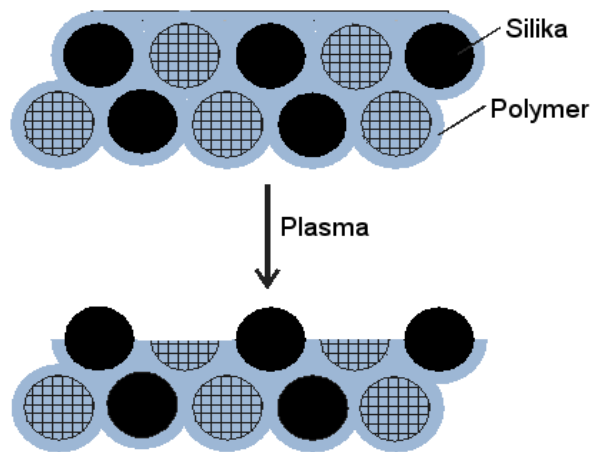
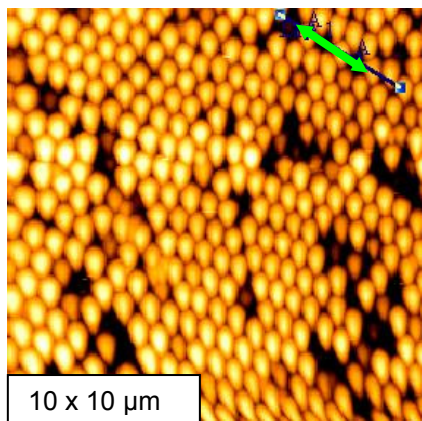
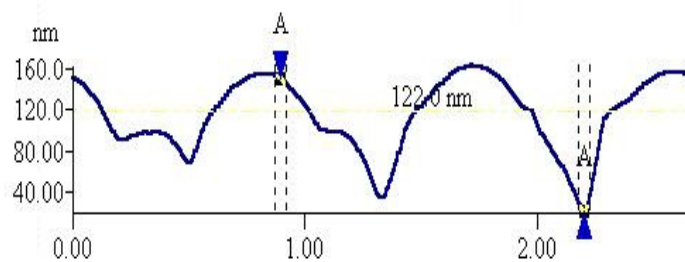


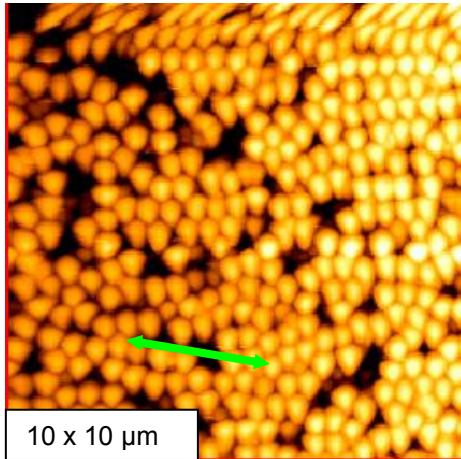
Abb. 3.16. Plasmabehandlung eines Hybrid-Polymer-Blends: Das Polymer wird zersetzt, die Silikapartikel bleiben erhalten und werden freigelegt.

Die Filme wurden wieder im AFM untersucht (Abb. 3.17). Das Schema der Filmstruktur in Abb. 3.16 bestätigte sich: Das Blenden hatte zu einem statistischen Gemisch der beiden Partikelsorten geführt. Die Höhenprofilmessung zeigt etwa 120 nm tiefe Löcher in Form von schwarzen Flecken an den Stellen, an denen sich zuvor Polymerkugeln befanden.

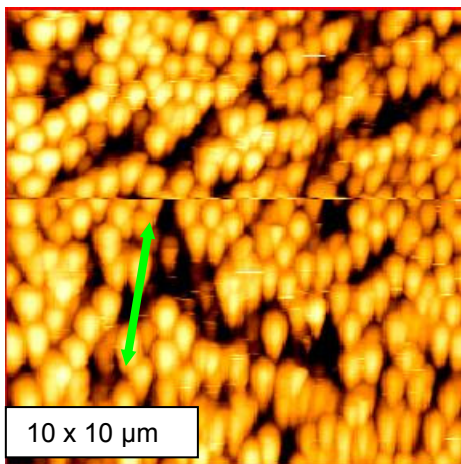
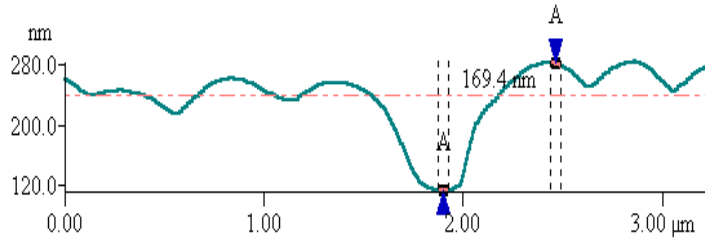


90:10

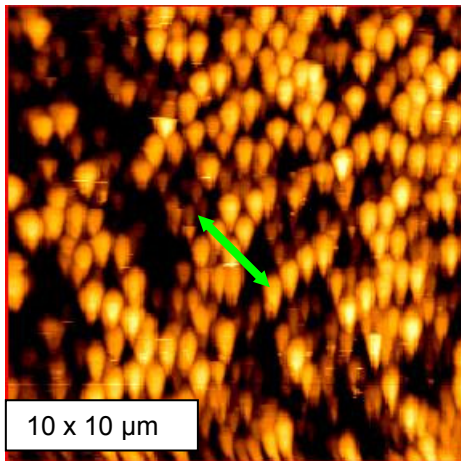
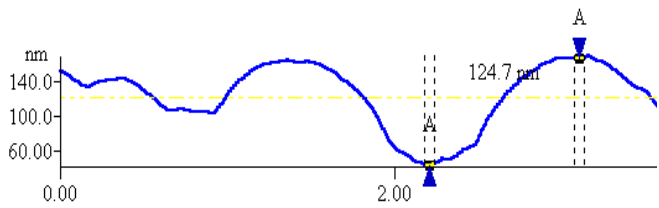




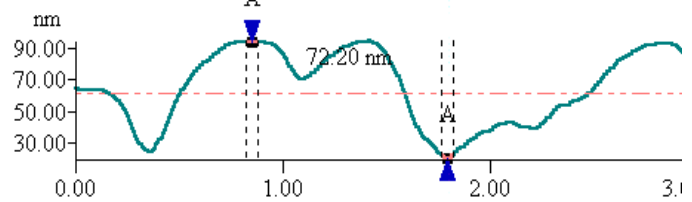
80:20

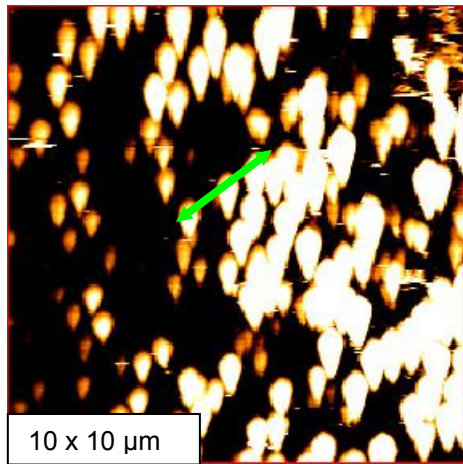


70:30

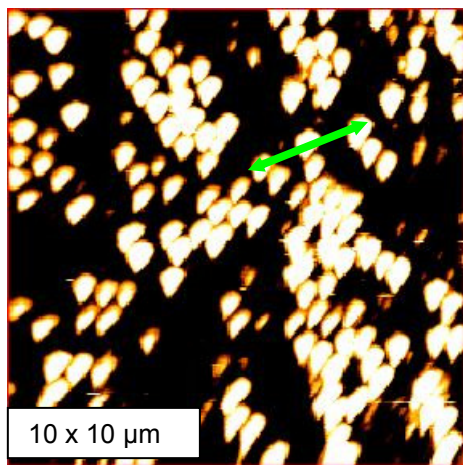
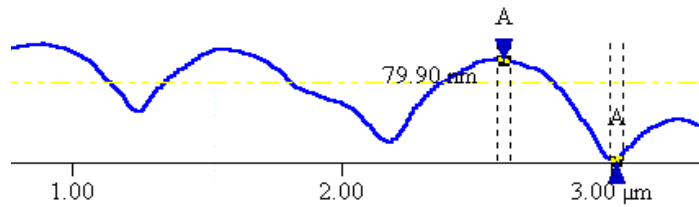


60:40

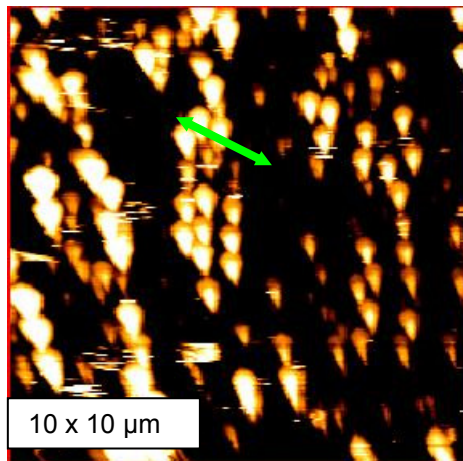
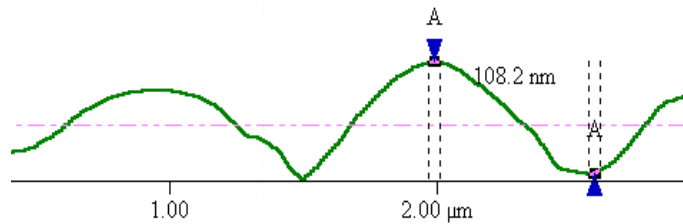




50:50



40:60



30:70

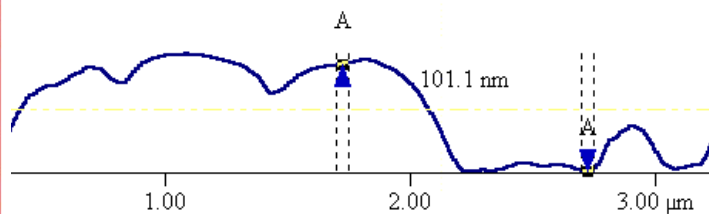


Abb. 3.17. AFM-Aufnahmen plasmabehandelter (200 W, 3 min) Partikelblends mit verschiedenen Verhältnissen der Hybrid- und Polymerpartikel:

Die Silikakerne bilden sich hell ab

Die AFM-Aufnahmen dokumentieren eindeutig, dass vernetzte Polymerkerne dazu verwendet werden können, gezielt Fehlstellen in die Filmoberflächen einzubauen. In Blends mit wenigen Polymerpartikeln (90:10) erscheinen nur einzelne Fehlstellen, in solchen mit mehr Polymerpartikeln (ab 50:50) ganze Felder ohne Silikakerne.

3.4 Nano@Mikro-Partikel

Die Nano@Mikropartikel wurden durch Abscheiden aus ihren Dispersionen auf Träger aus Glas oder Polymeren aufgebracht. Ihr Oberflächenprofil war immer deutlich strukturierter als das der bisher behandelten Silika- und Hybridpartikel.

3.4.1 Schichten aus Nano@Mikropartikeln

Etwa 15-20 μm dünne Schichten aus Nano@Mikropartikeln wurden durch Rakeln der in Tab. 2.7 beschriebenen Dispersion mit $25 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ auf verschiedene Substrate aufgebracht (Abb. 3.18). Der Großteil der flüchtigen Bestandteile verdunstete fast zeitgleich mit dem Auftragen der Dispersion, was den Herstellungsprozess enorm beschleunigte.

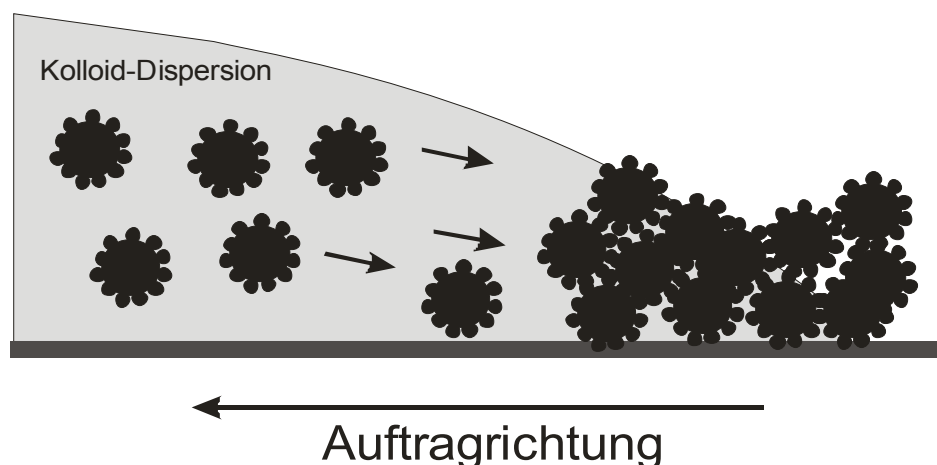


Abb. 3.18. Schema der Schichtbildung von Nano@Mikro-Partikeln aus wässrig-ethanolischer Dispersion

Opake, weiße Partikelschichten konnten auf nahezu beliebigen Substraten wie Glas, PET, PBT, PA und deren Blends mit guter Haftung aufgezogen werden (Abb. 3.19).

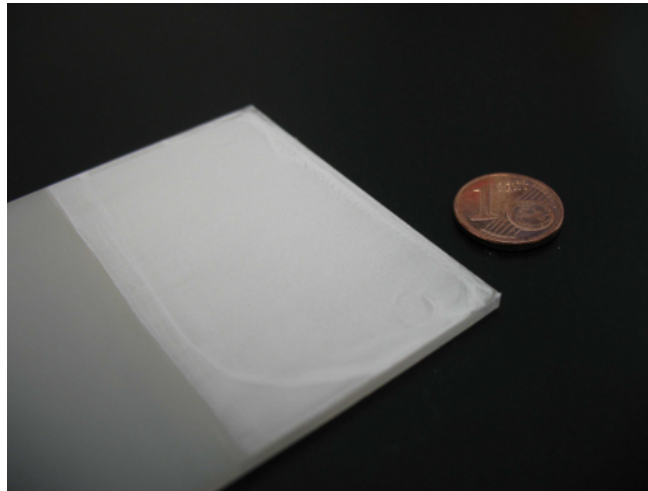


Abb. 3.19. Weiße, opake Nano@Mikro-Partikelschicht auf Polyamid

Als Trägermaterial erwies sich unter den getesteten Materialien lediglich PP als ungeeignet, weil die Substrathaftung zu gering war, so dass die Partikelschicht schon beim Trocknen abbröckelte.

3.4.2 Oberflächenprofile

Die Nano@Mikro-Partikel bilden stets hierarchische Oberflächenstrukturen (Abb. 3.20) mit verschiedenen Größenskalen.

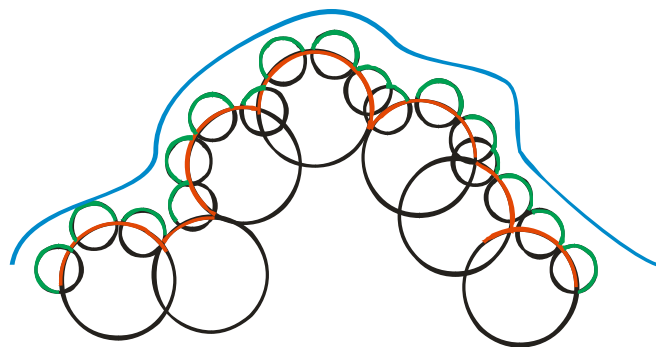
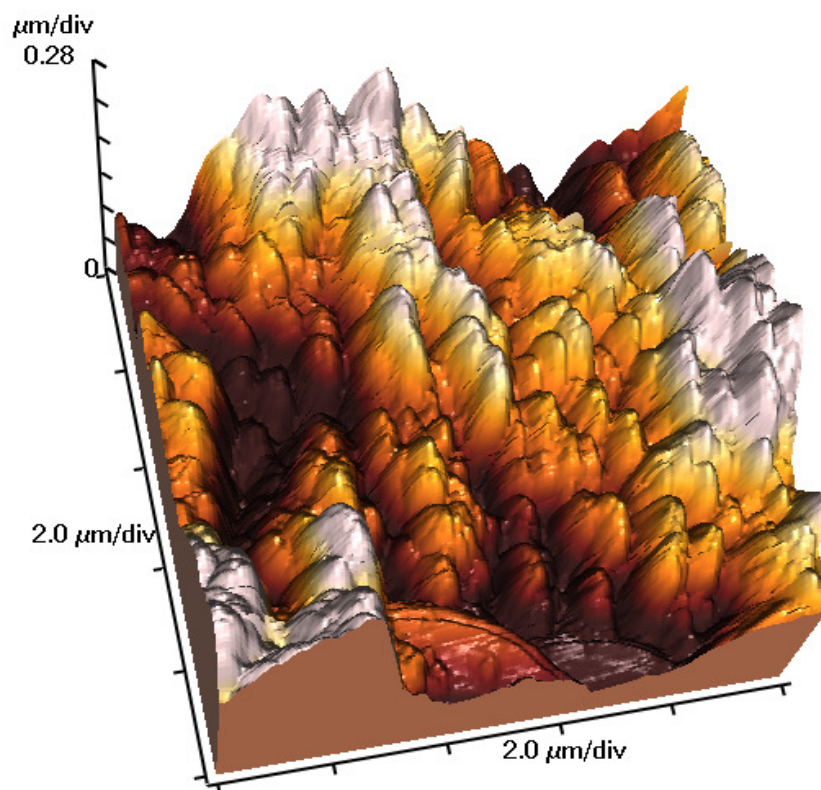


Abb. 3.20. Schema der Profilstruktur der Nano- (grün) und Mikroartikel (rot) und der Aggregate (blau)

Zu der nano-mikroskopischen Hierarchie der Nano- und Mikroartikel tritt noch eine größere Struktur aus Partikelaggregaten. Die Höhendifferenzen liegen abgestuft im

Bereich um 100 nm für die Nanopartikel, um 500 nm für isolierte Nano@Mikro-Partikel und bei 1 μm für die Aggregate.

Die Aggregate kommen nicht durch einen chemischen, sondern durch einen rheologischen Effekt zustande: Schichten ebenmäßiger Dicke wie diejenigen der sphärischen Silikapartikel in Abb. 3.2 und Abb. 3.3 gelingen beim Aufziehen aus der Dispersion nur dann, wenn die Partikel aneinander abgleiten können. Dies können die Nano@Mikro-Partikel aber nicht, weil sich ihre Nanopartikel ineinander verhaken. Deshalb bleiben die Partikel an den Plätzen liegen, an denen sie beim Trocknen der Schicht zufällig angekommen sind. So entstehen viel höhere Oberflächenprofile mit tieferen Tälern (Abb. 3.21a) als bei den bisher betrachteten Oberflächen. Das Profil in Abb. 3.21b ist fast 1 μm tief.



a

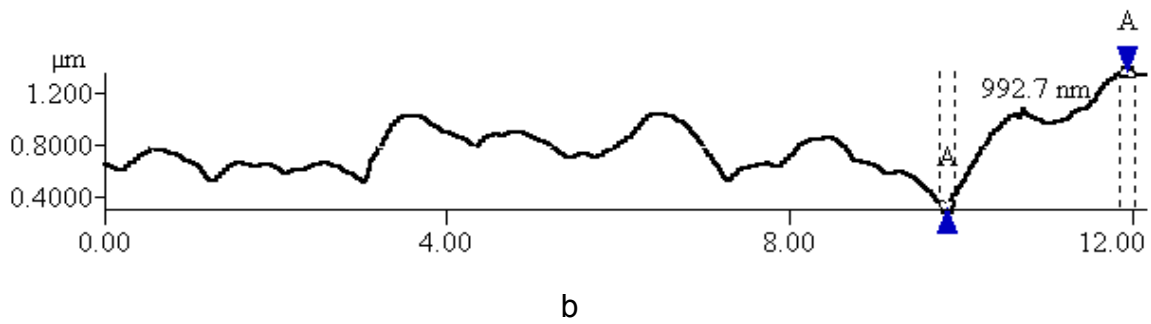
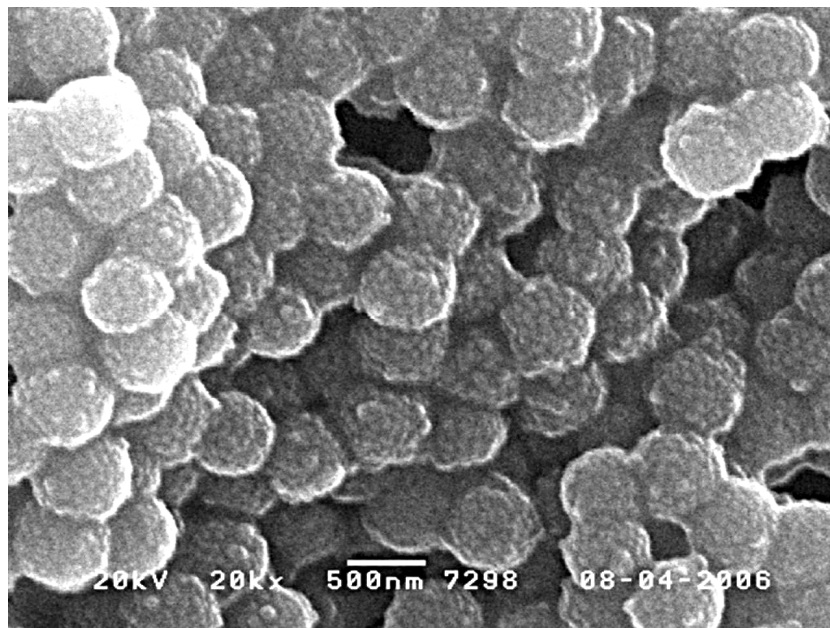


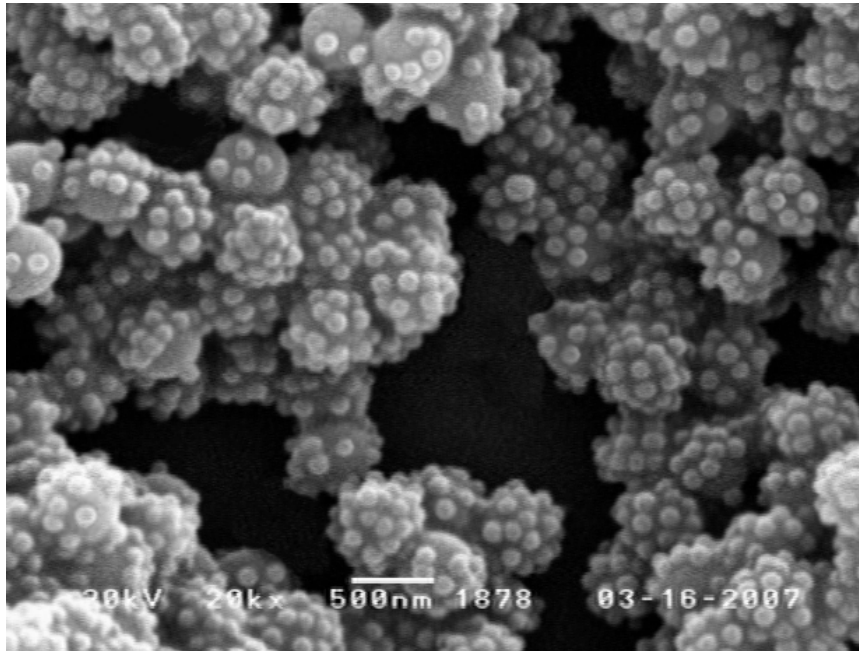
Abb. 3.21. Oberflächenprofil von Nano@Mikro-Silikapartikeln:
 (a) 3D-AFM-Aufnahme, (b) Höhenprofil über die Bilddiagonale

Da die Nano- und Mikropartikel immer noch ihre Reaktivsilane APS und GPS tragen, verfestigt sich dieses Gebirge-Profil in wenigen Tagen zu einem festen, kovalent verknüpften Partikelnetzwerk. Die Silankopplung nach Abb. 2.19 verläuft bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ungefähr 3 Tagen. Mit der chemischen Vernetzung nimmt auch die Abriebfestigkeit der Schichten über Tage stetig zu.

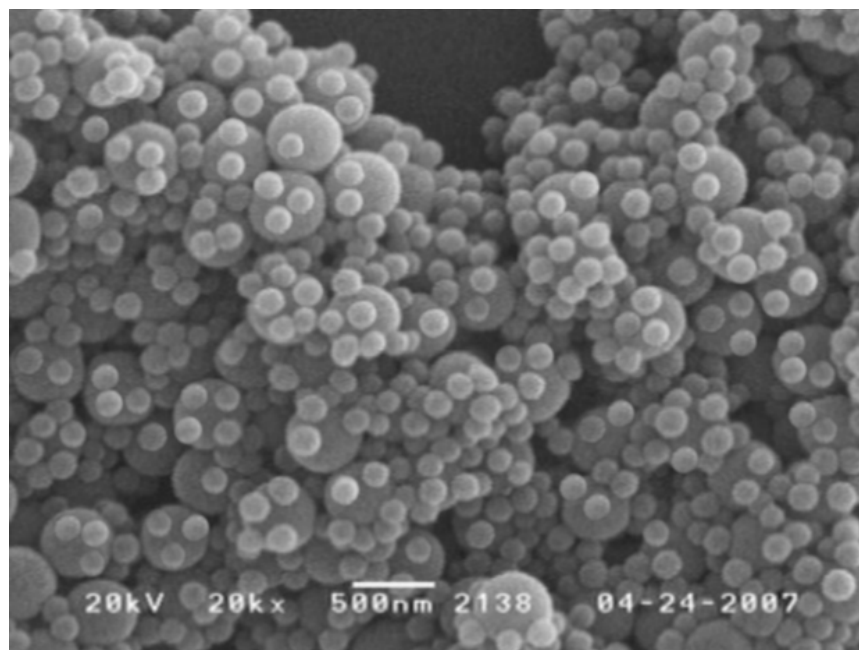
Durch die Kombination verschiedener Nano- und Mikropartikel konnten Größen-skalen gezielt eingestellt werden (Abb. 3.22).



40@400 nm



80@400 nm



120@400 nm

Abb. 3.21. REM-Aufnahmen von Nano@Mikro-Schichten aus Partikeln mit verschiedenen Nano-, aber den gleichen Mikropartikeln

Wie die AFM und REM-Aufnahmen in Abb. 3.20 und Abb. 3.21 beweisen, liegt tatsächlich eine Größenhierarchie vor. Die Größenskalen liegen zwar mit den kleinen Struktureinheiten um 50 nm bis zu den größeren um 1 μm deutlich enger zusammen

als beim natürlichen Vorbild, dem Lotusblatt, doch konnten die Benetzungseigenschaften mit den Nano@Mikropartikeln in gewünschter Weise beeinflusst werden konnten, wie das nächste Kapitel zeigen wird.

4 Benetzungseigenschaften

Im Folgenden werden die Kontaktwinkel von Wassertropfen (Abb. 1.4a) auf den Oberflächen der Schichten und Filme aus Kap. 3 diskutiert. Der Fokus wird auf der Unterscheidung zwischen hydrophoben und ultrahydrophoben Oberflächen liegen, der ein Mechanismuswechsel der Benetzung zugrunde liegt (Abb. 1.5).

Die in Kap. 3 beschriebenen Präparate weisen die in Abb. 4.1 angedeuteten Oberflächenprofile der Silikapartikel auf. Alle sind gekennzeichnet durch den submikroskopischen Nächstnachbarabstand der Silikakerne, die bei den geordneten Silikaschichten (Abb. 3.2) dicht an dicht und in den ungeordneten (Abb. 3.3) sowie in den Hybridfilmen (Abb. 3.10) etwas voneinander getrennt vorliegen. Bei den ungeordneten Silikaschichten und den Silika-Polymer-Blends kommt eine gröbere Größenskala hinzu, weil sich Domänen aufbauen, in denen in der obersten Schicht keine Silikakerne liegen (Abb. 3.3 und Abb. 3.17). So kommt eine mikroskopisch-submikroskopische Strukturhierarchie zustande. Diese kennzeichnet auch die Schichten der Nano@Mikro-Partikel, die sich aber darüber hinaus noch durch die nanoskopische Größenskala ihrer Nanopartikel auszeichnen, so dass ihre Strukturhierarchie aus drei Skalen besteht.

Alle Oberflächen wurden zusätzlich mit Fluor- oder Alkylsilanen hydrophobiert. Welche von diesen Oberflächen sich als ultrahydrophob erweisen würden, war nicht vorhersehbar. Die Größenskalen der in Kap. 1 referierten Lotus-Präparate sind so verschieden, dass aus der Literatur keine Hinweise abgeleitet werden konnten. Sicher war nur, dass das Lotusblatt, das sich durch mikrometergroße Noppen im Abstand von etwa zehn Mikrometer und einer Oberfläche aus nanoskopisch feinen Wachshärchen auszeichnet, ultrahydrophob ist (Abb. 1.2).