

Untersuchungen zur intrinsischen Schaltkinetik ultradünner thermoresponsiver Polymerbürsten**

Crispin Amiri Naini, Steffen Franzka, Sven Frost, Mathias Ulbricht und Nils Hartmann*

Stimuliresponsive Polymere haben sich als vielseitig verwendbare Materialien für die Herstellung intelligenter funktionaler Bauelemente, z. B. adaptiver Mikrooptiken, mikrofluidischer Chips, Membranen und Sensoren, etabliert.^[1] Kontrollierte Synthesewege erlauben den Aufbau von oberflächengepfropften Polymerbürsten mit Schichtdicken bis in den sub-100 nm-Bereich;^[2] dies eröffnet neue Wege zu miniaturisierten Bauteilen mit beispielloser Leistung und Funktionsvielfalt.^[3] Für die Konstruktion und Entwicklung solcher Bauteile ist ein fundiertes Wissen über die Schaltkinetik von derartigen ultradünnen Polymerschichten unabdingbar.^[3,4] Bemerkenswerterweise ergeben die meisten vorangegangenen Studien – trotz der ultradünnen Natur dieser Schichten – vergleichsweise lange Schaltzeiten von mehreren Sekunden und länger. Hochgeschwindigkeitsmessungen stellen jedoch in vielerlei Hinsicht eine Herausforderung dar, sodass Daten zur intrinsischen Schaltkinetik weitestgehend fehlen. Hier berichten wir über ein neuartiges photothermisches Lasermanipulationsverfahren, welches Echtzeitmessungen der intrinsischen temperaturabhängigen Schaltkinetik von Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Bürsten (PNiPAAm-Bürsten) an einer Wasser/Substrat-Grenzfläche ermöglicht.

PNiPAAm ist ein klassisches thermoresponsive Polymer, das eine untere kritische Lösungstemperatur (lower critical

solution temperature, LCST) in Wasser aufweist. Unterhalb von 32°C ist das Polymer gequollen, während das Material oberhalb dieser Temperatur dehydratisiert und schrumpft. In ihren Pionierarbeiten zur Schaltkinetik von makroskopischen PNiPAAm-Gelen setzten Tanaka und Mitarbeiter die Schaltzeit τ in Beziehung zum Diffusionskoeffizienten D des Polymernetzwerkes und der Gelgröße d : $\tau = d^2/D$.^[5] Aufgrund des diffusionslimitierten Prozesses liegen die Schaltzeiten von Polymergelen und -filmen im Mikro- und Millimeterbereich auf einer Zeitskala von Sekunden bis Stunden.^[5,6] Deutlich kürzere Schaltzeiten werden im Allgemeinen für ultradünnen Polymerschichten erwartet. Für sub-100 nm-Schichten ergibt eine Abschätzung auf der Basis des Diffusionskoeffizienten $D = 3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ aus Lit. [5a] Werte im Milli- und Mikrosekundenbereich. Somit stellt die Untersuchung der intrinsischen Schaltkinetik solcher Beschichtungen zuallererst hohe Anforderungen an die zeitliche Auflösung der experimentellen Technik. Zusätzlich zu schnellen Detektionsmethoden sind zur unmittelbaren Einstellung konstanter Stimuli schnelle Aufheizverfahren unerlässlich. Konventionelle Verfahren sind in dieser Hinsicht stark in ihren Möglichkeiten begrenzt. Weitere Restriktionen resultieren aus der weichen und empfindlichen Natur der Polymerschicht und der Notwendigkeit, strukturelle Änderungen an einer verborgenen Grenzfläche untersuchen zu können. Insgesamt haben diese Einschränkungen eine Untersuchung der intrinsischen Schaltkinetik von ultradünnen PNiPAAm-Bürsten bislang verhindert. In einer kürzlich erschienenen Studie wird über Schaltzeiten im Bereich von mehreren Sekunden berichtet, was als obere Grenze betrachtet werden kann.^[4d]

Um den oben genannten Anforderungen gerecht werden zu können, wird von uns eine rein optische Mikromanipulations-/Mikrocharakterisierungstechnik verwendet (Abbildung 1a). Aufbauend auf unseren Erfahrungen in der photothermischen Laserbearbeitung^[7] wird ein mikrofokussierter Dauerstrichlaser ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $d_{1/e^2} = 5 \mu\text{m}$) für das schnelle Aufheizen der Wasser/Substrat-Grenzfläche verwendet.^[8] Als Substrate werden oberflächenoxidierte Si/Ti-beschichtete Glasplättchen eingesetzt. Auf der Oberseite dieser Substrate werden nach Standardverfahren PNiPAAm-Bürsten durch Atomtransferradikalpolymerisation aufgepfropft.^[9] Der spezielle Aufbau der Substrate dient zwei Zwecken. Erstens ermöglicht die Verwendung von Glasplättchen ein einfaches Heizen der Multilagenbeschichtung mittels Laser von der Probenrückseite. Zweitens gewährleisten Interferenzeffekte an der Wasser/Polymer/Substrat-Grenzfläche eine nichtinvasive, markierungsfreie Videobeobachtung des photothermisch induzierten Schaltverhaltens der Polymerbeschichtung unter Verwendung eines konventionellen Auflichtmikroskops mit Wasserimmersionsoptik und einer digitalen Kamera.

[*] C. Amiri Naini, Dr. S. Franzka, Priv.-Doz. Dr. N. Hartmann
CeNIDE – Center for Nanointegration Duisburg-Essen
47057 Duisburg (Deutschland)

und
Fakultät für Chemie, Physikalische Chemie
Universität Duisburg-Essen, 45117 Essen (Deutschland)
Fax: (+49) 201-183-3228
E-Mail: nils.hartmann@uni-due.de

S. Frost, Prof. Dr. M. Ulbricht
CeNIDE – Center for Nanointegration Duisburg-Essen
47057 Duisburg (Deutschland)

und
Fakultät für Chemie, Technische Chemie II
Universität Duisburg-Essen, 45117 Essen (Deutschland)

[**] Finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, HA-2769/3-1), die BASF Coatings GmbH und die Europäische Union und das Ministerium für Innovation, Wissenschaft und Forschung des Landes Nord-Rhein-Westfalen in Deutschland (NanoEnergieTechnikZentrum, NETZ, Ziel 2-Programm: Europäischer Fonds für Regional Entwicklung, EFRE) wird dankend erwähnt. Wir danken Martin Jerman aus der Optikwerkstatt der Universität Duisburg-Essen für die Präparation der Si/Ti/Glas-Substrate sowie für Hilfe bei den optischen Berechnungen. N.H. dankt Eckart Hasselbrink sehr herzlich für seine Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100140> zu finden.

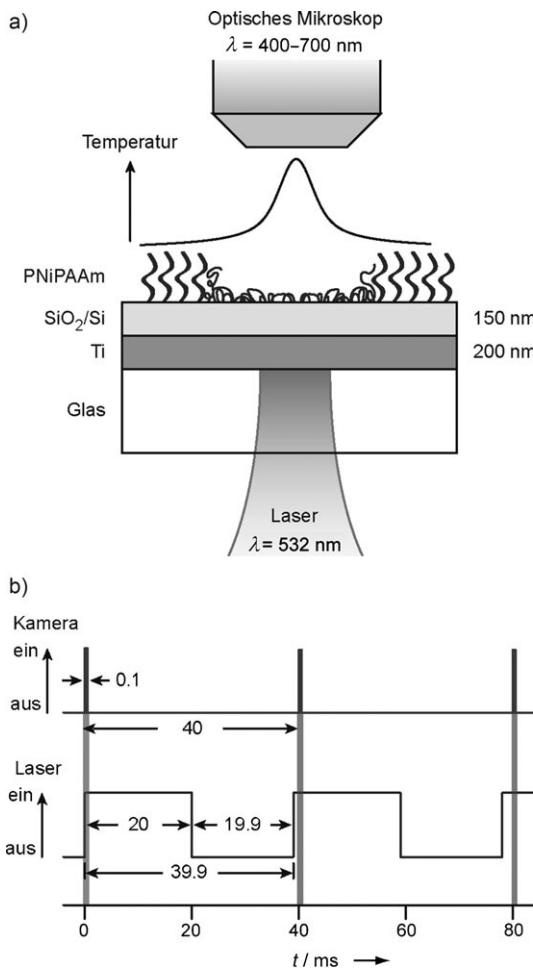


Abbildung 1. a) Schema des Mikromanipulations-/Mikrocharakterisierungsprinzips, von unten nach oben: fokussierter Laserstrahl für die photothermische Manipulation, die $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{Ti}$ beschichtete Probe mit der oben liegenden PNiPAAm-Schicht, das Oberflächentemperaturprofil an der Wasser/Substrat-Grenzfläche während der Laserbestrahlung und das Wasserimmersionsobjektiv des zur Charakterisierung verwendeten optischen Mikroskops. b) Zur kinetischen Messung angewandter stroboskopischer Effekt: Die digitale Kamera wird mit einer Bildfrequenz von 25 fps, entsprechend einer Aufnahmeperiode von 40 ms, und einer Verschlusszeit von 0.1 ms betrieben. Die Manipulation durch den Laser erfolgt mit einer Periodendauer von 39.9 ms bei Ein- und Auszeiten von 20 ms bzw. 19.9 ms. Mit diesen Einstellungen wird, wie gezeigt, in jedem Einzelbild ein anderes Zeitintervall beim Heizen bzw. Abkühlen erfasst. Eine komplette Sequenz von aufeinanderfolgenden Schnappschüssen wird in 15.96 s aufgenommen; dies entspricht einem effektiven Zeitlupenfaktor von 400.

Aufgrund der mikroskopischen Größe der aufgeheizten Fläche bleibt die Temperatur der Probe und des Wassers selbst bei längerer Messzeit über mehrere Stunden nahezu unverändert.^[8a] Während der Laserbestrahlung stellt sich auf einer Mikrosekundenskala ein stationäres Temperaturprofil ein.^[7] Nach Ausschalten des Lasers kühlt die aufgeheizte Oberfläche sehr schnell auf Raumtemperatur ab;^[7,8a] dies ermöglicht stroboskopische Messungen mittels periodischer photothermischer Lasermanipulation (Abbildung 1b). Die zeitliche Auflösung in diesem Betriebsmodus wird durch die

Verschlusszeit der Kamera bestimmt, welche hier auf 0.1 ms eingestellt ist.

Alle folgenden Experimente werden mit PNiPAAm-Schichten durchgeführt, die im kollabierten Zustand eine Schichtdicke von 65 nm bei einer Ppropfdichte von ungefähr $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ aufweisen.^[9] Abbildung 2a zeigt eine mikroskopische Aufnahme einer solchen ultradünnen PNiPAAm-Schicht während der rückseitigen Laserbestrahlung nach

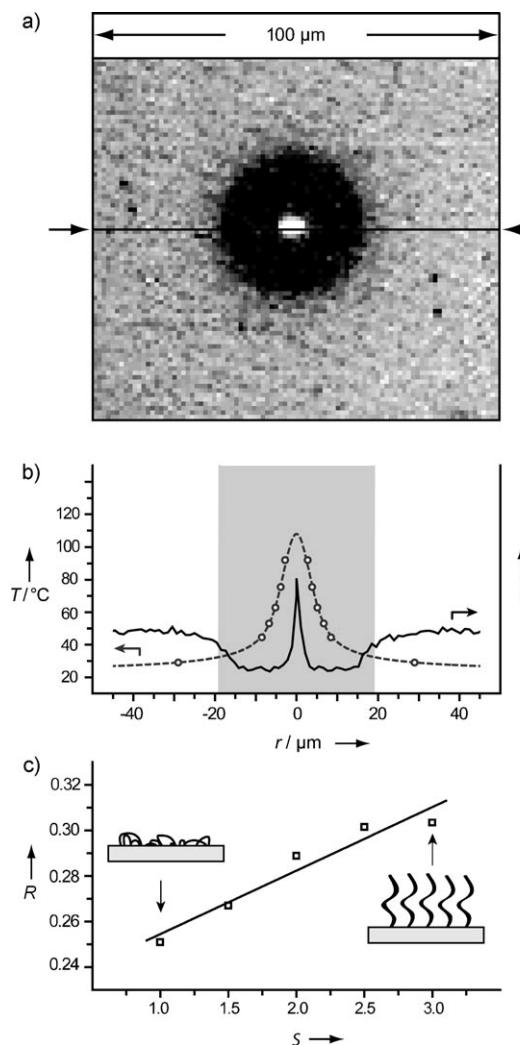


Abbildung 2. a) Mikroskopische Aufnahme einer PNiPAAm-Schicht während des rückseitigen Laserheizens am Ende eines 20 ms andauernden Laserpulses. Die eingestrahlte Laserleistung ist eingestellt auf 3.1 mW. b) Vergleich eines gemittelten Intensitätsprofils I (durchgezogene Linie) quer durch die mikroskopische Aufnahme in (a) und des dazugehörigen radialen Temperaturprofils T (gestrichelte Linie). Die Temperaturdatenpunkte (offene Kreise) entsprechen gemessenen Schmelzradien aus Experimenten mit dünnen Schichten langkettiger Fettsäuren mit verschiedenen Schmelzpunkten im Bereich von 29°C bis 92°C. Die analytische Lösung der zugrundeliegenden Wärmeleitungsgleichung wird diesen Datenpunkten angepasst. Innerhalb der grauschiattierten dargestellten Fläche werden Temperaturen oberhalb der LCST erreicht. c) Ergebnisse aus Modellrechnungen der gemittelten spektralen Reflektivität R einer Wasser/Polymer/Si-Grenzfläche bei verschiedenen Quellgraden S zwischen eins und drei (quadratische Symbole). Zum Vergleich wird eine Regressionsgerade gezeigt (durchgezogene Linie).

längerer Beleuchtungsdauer, vergleichbar mit einer kontinuierlichen Bestrahlung. Unter diesen Bedingungen passt sich die Polymerschicht dem laserinduzierten stationären Temperaturprofil an. Insgesamt können drei Bereiche unterschieden werden: der helle scharfe Punkt im Zentrum der mikroskopischen Aufnahme in Abbildung 2a entspricht der Größe des fokussierten Laserspots, in welchem hohe Temperaturen erreicht werden und eine Wasserdampfblase gebildet wird. In den benachbarten inneren Bereichen kollabiert der Polymerfilm photothermisch induziert. Aufgrund der Änderung der Reflektivität an der Wasser/Polymer/Substrat-Grenzfläche sind diese Bereiche dunkelgrau, während die gequollene Polymerschicht in den umliegenden äußeren Bereichen hellgrau erscheint. Zum Vergleich zeigt Abbildung 2b das Intensitätsprofil eines Querschnitts durch die mikroskopische Aufnahme zusammen mit dem entsprechenden Temperaturprofil aus Kalibrierungsexperimenten. In Übereinstimmung mit einer stationären Struktur deckt sich der Rand des kollabierten Polymerbereichs mit den radialen Abständen, an denen die LCST von PNiPAAm erreicht wird. Folglich lässt sich die mit der Kamera gemessene Intensität als ein relatives Maß für den Quellgrad S der Polymerschicht betrachten. Ergänzende optische Berechnungen zu diesem Dünnschichtsystem zeigen, dass die gemittelte Reflektivität R im spektralen Bereich des einfallenden Lichts, $\lambda = 400\text{--}700\text{ nm}$, einer schwach ausgeprägten sigmoidalen Kurve im experimentell betrachteten Bereich zwischen $S = 1$ (vollständig kollabiert) und $S = 3$ (vollständig gequollen)^[9a] folgt (siehe Abbildung 2c); zum Vergleich wird eine Regressionsgerade gezeigt.

Stroboskopische Experimente erlauben eine Echtzeitbeobachtung der Schrumpf- und Quellprozesse (Abbildung 3). Für die Analyse werden zeitliche Änderungen der skalierten Intensität $I(t)$ an verschiedenen radialen Positionen r betrachtet (Abbildung 3c). Die Daten für das Schrumpfen und Quellen folgen hierbei einer Kinetik erster Ordnung [Gl. (1), (2)]:

$$I(t) = I_{\infty} \exp(-t/\tau_s) \quad (1)$$

$$I(t) = I_{\infty} (1 - \exp(-t/\tau_q)) \quad (2)$$

Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen auf Basis von Gleichung (1) und Gleichung (2), aus welchen sich Schaltzeiten τ_s und τ_q für das Schrumpfen und Quellen ergeben. Zu beachten ist, dass entsprechende Wärmediffusionszeiten mehr als eine Größenordnung kleiner sind, d.h., ein stationäres Temperaturprofil stellt sich während der Bestrahlung auf einer deutlich kürzeren Zeitskala ein.^[7,8a] Folglich spiegeln diese Kurven bei verschiedenen radialen Abständen in Abbildung 3c die temperaturabhängige Schrumpfkinetik der Polymerschicht wider (Abbildung 4a). Darüber hinaus beschreiben die Intensitäten I_{∞} bei langen Bestrahlungszeiten den entsprechenden stationären Quellgrad S (Abbildung 4b). Nach Abschalten des Lasers kühlt sich die aufgeheizte Oberfläche sofort wieder ab.^[7,8a] Demzufolge entsprechen die Daten in Abbildung 3c der Quellkinetik bei Raumtemperatur unabhängig von der radialen Position. Im Rahmen des Messfehlers ergeben alle Regressionskurven etwa den gleichen Wert für die Schaltgeschwindigkeit (Abbildung 4a) und den stationären Quellgrad (Abbildung 4b).

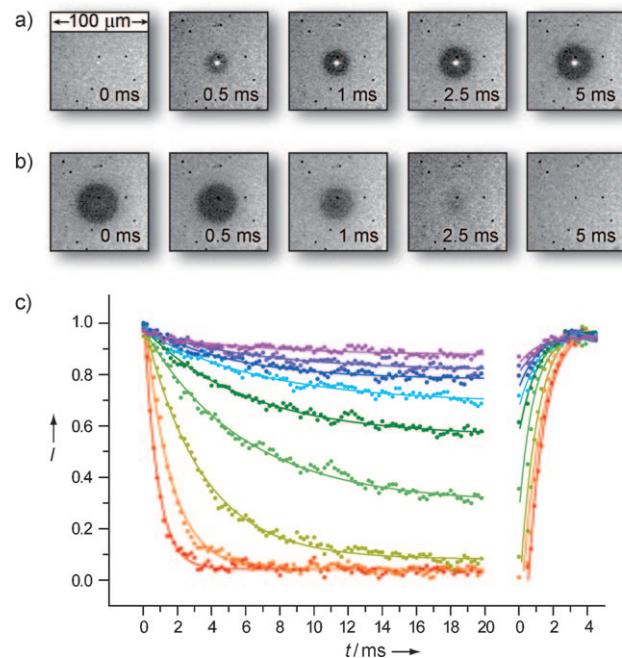


Abbildung 3. a) Zeitliche Abfolge mikroskopischer Aufnahmen während des Schrumpfens der PNiPAAm-Schicht im Verlauf des rückseitigen Heizens bei einer Laserleistung von 3.1 mW. b) Zeitliche Abfolge mikroskopischer Aufnahmen während des Quellens der Polymerschicht nach Abschalten des Lasers. c) Zeitliche Änderung der Intensität I an verschiedenen radialen Positionen r zwischen 11 µm (rote Datenpunkte, untere Kurve) und 30.5 µm (violette Datenpunkte, obere Kurve) während des Schrumpfens (abfallende Kurven, links) und des Quellens (ansteigende Kurven, rechts) einer PNiPAAm-Schicht, wie in (a) und (b) dargestellt. Die Intensitäten sind zwischen null (kollabierte Schicht) und eins (gequollene Schicht) skaliert. Die Linien sind Regressionskurven auf der Basis von Gleichung (1) und Gleichung (2).

onkskurven etwa den gleichen Wert für die Schaltgeschwindigkeit (Abbildung 4a) und den stationären Quellgrad (Abbildung 4b).

Zum Vergleich zeigt Abbildung 4 die Ergebnisse von ergänzenden Messungen in verdünnter NaCl-Lösung unter ansonsten identischen experimentellen Bedingungen. Diese offenbaren eine asymmetrische Abhängigkeit der Schaltprozesse von der Ionenstärke, d.h., bei Zugabe von NaCl nimmt die Schrumpfgeschwindigkeit zu, während die Quellgeschwindigkeit kleiner wird. Diese Ergebnisse vervollständigen vorangegangene thermodynamische Untersuchungen.^[10] Vor allem zeigen diese Daten aber eindeutig, dass die Messungen nicht durch die thermische Gleichgewichtseinstellung an der Wasser/Substrat-Grenzfläche limitiert sind, sondern tatsächlich die intrinsische Schaltkinetik der Polymerschicht widerspiegeln. Insbesondere ist anzumerken, dass NaCl in niedrigen Konzentrationen, wenn überhaupt, nur geringfügig die thermischen Eigenschaften von Wasser ändert. Darüber hinaus würde jegliche Änderung der thermischen Eigenschaften nicht den gegensätzlichen Effekt auf die Schrumpf- und Quellgeschwindigkeit erklären.

Zusammenfassend wurde hier eine neue, rein optische Mikromanipulations-/Mikrocharakterisierungstechnik zur Echtzeitmessung von temperaturabhängigen kinetischen

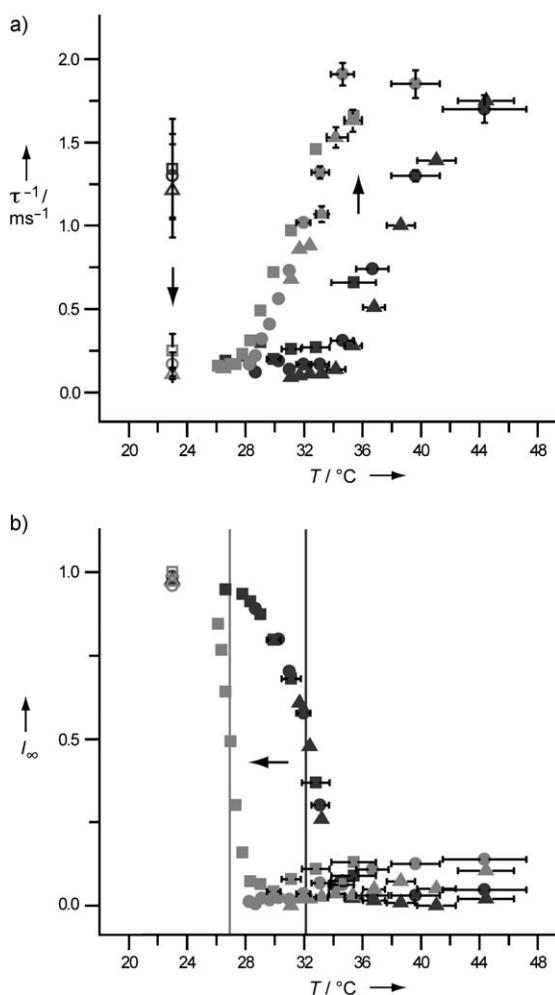


Abbildung 4. a) Temperaturabhängigkeit der Schaltgeschwindigkeit τ^{-1} . b) Temperaturabhängige Änderung der Intensitäten I_∞ bei langen Bestrahlungszeiten entsprechend dem stationären Quellgrad S . Die dunkel- und hellgrauen Symbole beziehen sich auf Messungen in Wasser bzw. 0.5 M wässriger NaCl-Lösung. Die gefüllten und offenen Symbole geben die Daten während des Schrumpfens und Quellens des Polymerfilms wieder. Die verschiedenen Symbole zeigen Daten aus Experimenten mit Laserleistungen von 2.0 mW (Quadrat), 3.1 mW (Kreis) und 5.3 mW (Dreiecke). Schwarze Pfeile markieren hierbei Änderungen nach Zugabe von NaCl. Senkrechte Linien in (b) zeigen die Lage der LCST in Wasser und NaCl-Lösung an. Die Fehlerbalken weisen auf statistische Unsicherheiten im Experiment hin. Statistische Unsicherheiten der Schaltgeschwindigkeit und der Intensität bei langen Bestrahlungszeiten beziehen sich auf den Fehler der Regressionskurven bzw. die statistische Streuung der Analyseergebnisse. Fehler der Temperaturangaben resultieren aus der gegebenen digitalen Kameraauflösung während der mikroskopischen Aufnahmen. Fehlerbalken, die kleiner sind als die Symbole, werden nicht gezeigt.

Prozessen an fest/flüssig-Grenzflächen vorgestellt. Die dabei diskutierten Ergebnisse liefern einen beispiellosen Einblick in die komplexen kinetischen Prozesse, die das Schaltverhalten von ultradünnen oberflächengepfropften PNiPAAm-Bürsten bestimmen, wenn der Übergang von einem zu einem anderen thermodynamisch stabilen Zustand durch einen unmittelbar einsetzenden externen Stimulus ausgelöst wird. In

Übereinstimmung mit dem, was von Untersuchungen makroskopischer Gele zu erwarten ist, liegen die intrinsischen Schaltzeiten im Bereich von Mikro- bis Millisekunden. Dies demonstriert die Möglichkeiten ultradünnener oberflächengepfropfter Polymerschichten beim Aufbau nanodimensionierter Aktuatoren und Sensoren mit bisher unerreichtem Ansprechverhalten. Weitere Untersuchungen werden helfen, die Abhängigkeit der intrinsischen Schaltkinetik ultradünnener thermoresponsiver Polymerschichten hinsichtlich ihrer chemischen Struktur/Architektur und externer Parameter aufzuklären. Darüber hinaus scheinen Untersuchungen zur Faltung und Entfaltung oberflächengebundener Proteinschichten reizvoll.

Eingegangen am 7. Januar 2011,
veränderte Fassung am 8. März 2011
Online veröffentlicht am 14. April 2011

Stichwörter: Echtzeitmessung · Laserchemie · Polymere · Quellkinetik · Stimuliresponsive Polymere

- [1] a) L. Dong, A. K. Agarwal, D. J. Beebe, H. Jiang, *Nature* **2006**, 442, 551–554; b) D. J. Beebe, J. S. Moore, J. M. Bauer, Q. Yu, R. H. Liu, C. Devadoss, B. H. Jo, *Nature* **2000**, 404, 588–590; c) L. Dong, H. Jiang, *Soft Matter* **2007**, 3, 1223–1230; d) M. E. Harmona, M. Tang, C. W. Frank, *Polymer* **2003**, 44, 4547–4556; e) M. L. Bruening, D. M. Dotzauer, P. Jain, L. Quyang, G. L. Baker, *Langmuir* **2008**, 24, 7663–7673; f) Q. Yang, N. Adrus, F. Tomicki, M. Ulbricht, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 2783–2811; g) L. Ionov, S. Sapra, A. Synytska, A. L. Rogach, M. Stamm, S. Diez, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1453–1457.
- [2] a) R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rühe, *Polymer Brushes: Synthesis Characterization, Applications*, Wiley, Weinheim, **2004**; b) S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 14–22.
- [3] a) W. T. S. Huck, *Mater. Today* **2008**, 11, 24–32; b) 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.* **2010**, 9, 101–113.
- [4] a) G. G. Bumbu, M. Wolkenhauer, G. Kircher, J. S. Gutmann, R. Berger, *Langmuir* **2007**, 23, 2203–2207; b) E. Spruijt, E. Y. Choi, W. T. S. Huck, *Langmuir* **2008**, 24, 11253–11260; c) A. J. Parnell, S. J. Martin, R. A. L. Jones, C. Vasilev, C. J. Crook, A. J. Ryan, *Soft Matter* **2009**, 5, 296–299; d) M. Popa, S. Angeloni, T. Bürgi, J. A. Hubbell, H. Heinzelmann, R. Pugin, *Langmuir* **2010**, 26, 15356–15365.
- [5] a) T. Tanaka, D. J. Fillmore, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 1214–1218; b) T. Tanaka, E. Sato, Y. Hirokawa, S. Hirotsu, J. Peetersmans, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2455–2458; c) E. Sato Matsuo, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1695–1703.
- [6] a) S. H. Gehrke, *Adv. Polym. Sci.* **1993**, 110, 81–144; b) S. Zhou, C. Wu, *Macromolecules* **1996**, 29, 4998–5001.
- [7] M. Mathieu, N. Hartmann, *New J. Phys.* **2010**, 12, 125017.
- [8] a) D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer, Berlin, **2000**; b) H.-G. Rubahn, *Laser Applications in Surface Science and Technology*, Wiley, Weinheim, **1999**.
- [9] a) A. Friebe, M. Ulbricht, *Langmuir* **2007**, 23, 10316–10322; b) M. Mathieu, A. Friebe, S. Franzka, M. Ulbricht, N. Hartmann, *Langmuir* **2009**, 25, 12393–12398.
- [10] Y. Zhang, S. Furyk, D. E. Bergbreiter, P. S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14505–14510.