

Funktionale dreidimensionale Photonische Kristalle aus Polymerlatizes

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Marc Egen

geboren
in Wuppertal

Mainz 2003

Tag der Prüfung: 4. September 2003

Für Sonja

Wunder stehen nicht im Widerspruch zur Natur,
sondern im Widerspruch zu unserem Wissen von der Natur.

Augustinus Aurelius

(354-430)

Bischof von Hippo, Philosoph, Kirchenvater

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Photonische Kristalle	3
1.1.1. Eigenschaften	3
1.1.2. Photonische Strukturen und deren Realisierung	5
1.1.3. Funktionalisierung	16
1.2. Herstellung monodisperser Polymerlatizes	21
1.2.1. Emulsionspolymerisation	22
1.2.2. Dispersionspolymerisation	26
1.3. Motivation und Zielsetzung	28
2. Allgemeiner Teil	29
2.1. Herstellung von monodispersen Polymerlatizes	29
2.1.1. Homopolymerisationen mit emulgatorfreier Emulsionspolymerisation	30
2.1.2. Genauere Untersuchung der Synthesemethode und der Produkte	35
2.1.2.1. Bestimmung der Partikelgröße	35
2.1.2.2. Auswirkungen der Polymerisationsparameter	38
2.1.2.3. Molekulargewichte	52
2.1.2.4. Thermische Stabilität der Photonischen Kristalle	52
2.1.2.5. Oberflächenladung	53
2.1.2.6. Rheologische Charakterisierungen	56
2.1.3. Wege zu Polymerlatizes mit größeren Durchmessern	66
2.1.3.1. Verringerung der Koagulationskonzentration	66
2.1.3.2. Vergrößerung der Oberflächenladungsdichte	68
2.1.4. Dispersionspolymerisation	70
2.1.4.1. Polymerisation von Styrol mit sterischen Stabilisatoren	70
2.1.4.2. Charakterisierung der Polymerlatizes	74
2.2. Kristallisation von monodispersen Polymerlatizes	77
2.2.1. Charakterisierung von Kolloidkristallfilmen	78
2.2.1.1. UV-VIS-Spektroskopie	79
2.2.1.2. Rasterelektronenmikroskopie	81
2.2.1.3. Optische Mikroskopie	81
2.2.1.4. Fotografie	82
2.2.2. Kristallisation auf horizontalem Substrat	82
2.2.3. Kristallisation auf vertikalem Substrat	90

2.2.4. Kristallisation zu Monolagen	103
2.2.4.1. Kristallisation auf schiefer Ebene	103
2.2.4.2. Aufschleudern	105
2.2.4.3. Langmuir-Blodgett-Transfer	107
2.3. Herstellung von funktionalen photonischen Kristallen	110
2.3.1. Kristallisation in strukturierten Substraten	110
2.3.1.1. Kristallisation im vertikalen Meniskus	110
2.3.1.2. Strukturierung von Kolloidkristallen	117
2.3.2. Invertierungen	118
2.3.2.1. Invertierung mit Titandioxid	119
2.3.2.2. Invertierung mit Poly(dimethyl siloxan)	124
2.3.3. Heterostrukturen	128
2.3.3.1. Sukzessive Kristallisation unterschiedlich großer Polymerlatizes	129
2.3.3.2. Künstlicher Schichtdefekt durch Langmuir-Blodgett-Transfer	133
2.3.3.3. Thermolabile und -stabile Kristallschichten	135
2.3.3.4. Heterostrukturen aus Replika und Kolloidkristall	138
2.3.4. Emissionskontrolle von Farbstoffen	140
2.3.4.1. Verwendete Farbstoffe	141
2.3.4.2. Farbstoffeinlagerung	142
2.3.4.3. Emissionskontrolle	144
2.4. Künstliche Opale als Effektpigmente	148
2.4.1. Anforderungen	148
2.4.2. Vernetzung	149
2.4.3. Lackexperimente	157
2.4.3.1. Behandlung von getrockneten Kolloidkristallfilmen	158
2.4.3.2. Dispersion von Kristallflocken in Klarlacken	161
2.4.4. Kristallflocken in Poly(dimethyl siloxan)	166
2.5. Zusammenfassung	167
3. Experimenteller Teil	171
3.1. Polymerisationen als emulgatorfreie Emulsionspolymerisation	171
3.1.1. Homopolymerisation von Methacrylaten am Beispiel Methyl methacrylat	171
3.1.1.1. Polymerisation von Methyl methacrylat (Ansatz im 10 ml-Kolben)	171
3.1.1.2. Polymerisation von Methyl methacrylat (Ansatz im 250 ml-Kolben)	172
3.1.1.3. Polymerisation von Methyl methacrylat (Ansatz im 2000 ml-Kolben)	172

3.1.1.4. Polymerisation von großen Latizes aus Homopolymeren	173
3.1.1.5. Einlagerung von Farbstoffen	174
3.1.2. Polymerisation von Methacrylaten zu Kern-Schale-Latizes	175
3.1.2.1. Polymerisation zu Kern-Schale-Latizes mit Homopolymeren	175
3.1.2.2. Polymerisation von Methacrylaten und geladenen Monomeren	175
3.1.2.3. Polymerisation von Methacrylaten zu mehrschaligen Systemen	177
3.1.2.4. Polymerisation zu Kern-Schale-Latizes aus Homopolymeren mit zusätzlichem Initiator	177
3.2. Polymerisation von Styrol als Dispersionspolymerisation	179
3.2.1. Polymerisation von unvernetztem Styrol	179
3.2.1.1. Polymerisation	179
3.2.1.2. Fraktionierung der 2-Hydroxypropylcellulose	179
3.2.2. Polymerisation von vernetztem Styrol	181
3.3. Synthese von Vernetzern auf Basis von Methacrylaten	182
3.3.1. Synthese von 2-Cinnamoyl-ethyl methacrylat	182
3.3.2. Synthese von 2,2,3,3-Tetrafluorbutyl bismethacrylat	184
3.3.3. Synthese von Pentaerythrit tetrakismethacrylat	186
3.4. Polymerisation von vernetzten Methacrylaten	188
3.4.1. Synthese von Polymerlatizes aus Polymethacrylaten mit Ethylenglykol bismethacrylat vernetzt	188
3.4.2. Synthese von Polymerlatizes aus Polymethacrylaten mit 2,2,3,3-Tetrafluor- butyl bismethacrylat vernetzt	189
3.4.3. Synthese von Polymerlatizes aus Polymethacrylaten mit Pentaerythrit tetrakismethacrylat vernetzt	189
3.4.4. Synthese von Polymerlatizes aus Polymethacrylaten mit 2-Cinnamoyl-ethyl methacrylat vernetzt	190
3.5. Präparation der Polymerfilme	191
3.5.1. Hydrophilisierung der Substrate	191
3.5.2. Präparation der Kolloidkristalle	191
3.5.2.1. Horizontale Kristallisation	191
3.5.2.2. Vertikale Kristallisation	191
3.5.2.3. Kristallisation auf fluiden Substraten	192
3.5.3. Monolagen	192
3.5.3.1. Kristallisation auf schiefer Ebene	192

3.5.3.2. Aufschleudern	192
3.5.3.3. Monoschichten durch Langmuir-Blodgett-Transfer	193
3.6. Präparation von Strukturen basierend auf Kolloidkristallen	194
3.6.1. Invertierungen	194
3.6.1.1. Invertierung mit TiO ₂	194
3.6.1.2. Invertierung mit Poly(dimethyl siloxan)	195
3.6.2. Heterostrukturen	195
3.6.2.1. Präparation von Kolloidkristalldoppelschichten	195
3.6.2.2. Präparation von Heterostrukturen aus TiO ₂ -Replika und Kolloidkristallen	196
3.6.3. Verwendung von Kolloidkristallen als Pigment	196
3.6.3.1. Pigmentherstellung	196
3.6.3.2. Dispergierung der Pigmente in Lacken	196
3.7. Charakterisierung	197
3.7.1. Infrarot-Spektroskopie	197
3.7.2. Kernresonanzspektroskopie	197
3.7.3. UV-VIS-Spektroskopie	197
3.7.4. Gel-Permeations-Chromatographie	197
3.7.5. Differentialkalorimetrische Messungen	197
3.7.6. Optische Mikroskopie	198
3.7.7. Raster-Elektronen-Mikroskopie	198
3.7.8. Photographie	198
3.7.9. Temperexperimente	198
3.7.10. Aufschleudern	198
4. Literaturverzeichnis	199
5. Danksagung	207

1. Einleitung

Das Forschungsgebiet „Photonik“ ist ebenso jung wie dynamisch. Seit 1987 hat sich sowohl die Theorie, als auch die praktische Herstellung von photonischen Kristallen dramatisch entwickelt. Ausschlaggebend dafür waren zwei Veröffentlichungen, die unabhängig voneinander in derselben Fachzeitschrift die Unterdrückung der spontanen Emission von Photonen^[1] und deren starke Lokalisation^[2] in photonischen Kristallen postulierten. Photonische Kristalle sind Materialien mit periodisch variierendem Brechungsindex, die die elektromagnetische Strahlung mit sogenannten photonischen Bandlücken beeinflussen. Sie wurden schon früher erwähnt^[3,4], aber erst durch moderne Rechnerkapazitäten konnte die Idee, Photonen verarbeiten zu können, in besonderer Weise verfolgt werden. Es bestand so die Möglichkeit, Materialeigenschaften zu simulieren und zu postulieren^[5-18], bevor sie experimentell nachgewiesen werden konnten^[19,20]. Zusätzlich war es auch erst im letzten Jahrzehnt durch die Entwicklungen in der Nanotechnologie und Lithographie möglich, Strukturen darzustellen, deren Periodizität im Submikrometerbereich liegt^[21-24]. Damit war es möglich, elektromagnetische Strahlung im infraroten und sichtbaren Bereich zu manipulieren^[25-32].

Die Motivation, die hinter der einfach klingenden Idee der Photonenmanipulation steckt, ist die Möglichkeit, die Informationstechnologie zu revolutionieren. Diese funktioniert heute noch hauptsächlich auf der Verarbeitung von Elektronen. Was aber wäre, wenn man Information statt mit Elektronen mit Photonen verarbeiten könnte? Der Transport von Information wird schon im großen Maßstab auf elektromagnetischer Basis abgewickelt. Die Verarbeitung beim Endverbraucher beruht jedoch auf derselben Technologie wie in den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts.

Photonische Kristalle findet man jedoch nicht nur in der modernen Wissenschaft. Die Natur bedient sich ebenfalls periodischer Strukturen, die durch Interferenz elektromagnetischer Strahlung Farben erzeugen. Diese dekorativen Farbspiele von Federn, Stacheln oder Insektenpanzern haben großen Einfluss auf die soziale Ebene des Zusammenlebens in der Fauna. In der unbelebten Natur sind es vor allem die, als Edelsteine bekannten, Opale, deren Schillern ebenfalls auf Lichtbeugung an photonischen Kristallen beruht. Opale bestehen aus einer periodischen Anordnung von Kugeln aus Silikaten, die in einer wasserhaltigen Silikatmatrix eingebettet sind. Durch den unterschiedlichen Wassergehalt entsteht die für die Farbenerzeugung wichtige periodische Veränderung des Brechungsindex.

In dieser Arbeit sollen unter anderem photonische Kristalle aus künstlichen Opalen hergestellt werden. Die Kristallisation von Polymerlatizes in kubisch dichtest gepackte Kristallgitter

führt zu dreidimensionalen photonischen Kristallen durch Selbstorganisation^[33,34]. Die Natur von Polymeren als weiche, kondensierte Materie eröffnet überdies die Möglichkeit zur Funktionalisierung.

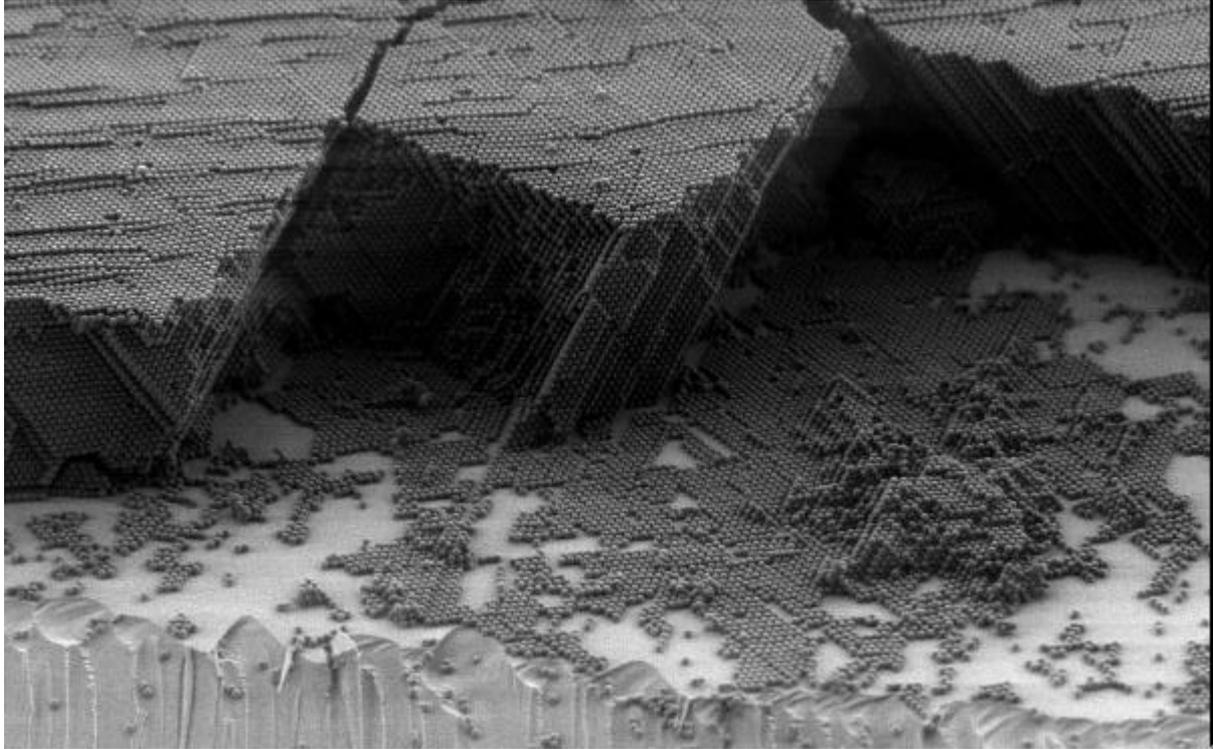


Abbildung 1.1.: Kolloidkristallfilm aus Polymerkugeln mit einem Durchmesser von etwa 250 nm

In den nächsten Abschnitten werden die Eigenschaften, der Aufbau von photonischen Kristallen und dessen Realisierung beschrieben. Darüber hinaus wird die Synthese von monodispersen Polymerlatizes vorgestellt. Daran anschließend wird die Zielsetzung dieser Arbeit definiert.

1.1. Photonische Kristalle

Photonische Kristalle werden oft als Analogon zu Halbleitern betrachtet. Im Prinzip entspricht die Variation des Brechungsindex in einem dielektrischen Medium für Photonen dem gitterperiodischen Potential der Atome in einem Halbleiter für Elektronen. Um ein verständliches Bild von photonischen Kristallen zu liefern, mag diese Analogie ausreichen, allerdings gibt es fundamentale Unterschiede^[35]. Während die Physik der bewegten Elektronen in Halbleitern von der Schrödingergleichung beschrieben werden kann, wird die Physik in photonischen Kristallen am besten mit den Maxwell'schen Gleichungen dargestellt. Daraus folgt, dass das elektromagnetische Feld skalaren Charakter hat, während das Wellenfeld von Elektronen vektoriell beschrieben wird. Überdies sind in der Schrödingergleichung negative Eigenwerte als Lösung erlaubt. Bei den Maxwell'schen Gleichungen treten nur positive Eigenwerte auf. In der Quantenmechanik sind die Übergänge zwischen einzelnen Energiebändern wichtig, bei den photonischen Kristallen ist dagegen die Lage der Bänder bzw. der Bandlücken von entscheidender Bedeutung. Die energetische Lage der Bänder eines Halbleiters beschränkt sich auf den Bereich des Bohr'schen Radius'. Dadurch, dass bei der Beschreibung des elektromagnetischen Feldes keine fundamentalen Konstanten mit Längeneinheiten zum Einsatz kommen, ist die Lage der Bandlücken eines photonischen Kristalls durch das gesamte Spektrum variierbar. Dies eröffnet zum Beispiel die Untersuchung von photonischen Effekten im Zentimetermaßstab, wobei die Ergebnisse auf den Submikrometerbereich übertragbar sind.

1.1.1. Eigenschaften

Wie schon angedeutet, besteht heute die Möglichkeit, Eigenschaften von Materialien nicht nur experimentell zu ermitteln, sondern auch zu simulieren. Dies ist besonders in neuen Forschungsfeldern sinnvoll, wenn die bestimmte Eigenschaft eines Materials durch Simulationen postuliert wird. Diese Eigenschaft kann dann durch die experimentelle Forschung auf verschiedenen Wegen realisiert werden. Die Eigenschaften der photonischen Kristalle soll im Folgenden am theoretischen Hintergrund der Elektrodynamik erklärt werden^[20,35]. Diese ist die Grundlage der Simulation von Bandlücken, Dispersionsrelationen und Zustandsdichten von Photonen.

Das Fundament der Elektrodynamik bilden die vier Maxwell'schen Gleichungen (1a bis d). Dieser Satz von Gleichungen beschreibt die makroskopischen, elektromagnetischen Effekte und damit auch die Ausbreitung von Licht.

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \qquad \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \qquad (1a, 1b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho \qquad \nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \qquad (1c, 1d)$$

mit \mathbf{E} (elektrisches Feld), \mathbf{H} (magnetisches Feld), \mathbf{B} (magnetische Induktion), \mathbf{D} (Verschiebungsstromdichte), \mathbf{J} (Leitungsstromdichte), c (Lichtgeschwindigkeit) und ρ (spezifischer Widerstand)

In einem linearen und isotropen Medium sind sowohl \mathbf{D} und \mathbf{E} , als auch \mathbf{B} und \mathbf{H} proportional. Als Proportionalitätsfaktoren sind die dielektrische Konstante ϵ und die magnetische Permeabilität μ definiert. Die magnetische Permeabilität ist für die hier betrachteten dielektrischen Materialien fast 1, so dass das magnetische Feld gleich der magnetischen Induktion ist. Für diese Materialien sollen ebenfalls die folgenden Annahmen gelten:

- Die jeweiligen Feldstärken sind gering, so dass lineares Verhalten angenommen werden kann.
- Das Material ist isotrop und makroskopisch, so dass das elektrische Feld proportional zur Verschiebungsstromdichte ist und diese Proportionalität wirklich durch die skalare dielektrische Konstante ausgedrückt werden kann.
- Die eigentliche Abhängigkeit der dielektrischen Konstante von der Wellenlänge als dielektrische Funktion wird vernachlässigt.
- Die dielektrische Konstante soll real sein.

Sind diese Annahmen erfüllt, und trennt man die komplizierten Formeln für \mathbf{E} und \mathbf{H} nach Zeit und Raum auf, so ergibt sich durch Elimination von \mathbf{E} aus den Maxwell'schen Gleichungen:

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}) \qquad (2)$$

Für ein isotropes Medium ergibt sich aus Gleichung (2) folgender Zusammenhang:

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{c \cdot k}{\sqrt{\epsilon}} \qquad (3)$$

\mathbf{k} : Wellenvektor

Dadurch, dass in einem photonischen Kristall die Haupteigenschaft auf der periodischen Änderung der dielektrischen Konstante beruht, kann man das Bloch'sche Theorem zu Hilfe nehmen. Die diskrete Periodizität von \mathbf{H} kann durch eine ebene Welle beschrieben werden, die durch eine periodische Funktion moduliert wird. Für die Lösungen der Gleichung (2), die ein Eigenwertproblem darstellen, ist daher der Raum für die numerische Berechnung auf die Elementarzelle des reziproken Raums, der sogenannten ersten Brillouinzone, beschränkt. Die Lösungen des Eigenwertproblems ergeben wellenvektorabhängige Werte von ω , die somit in Dispersionsrelationsdiagrammen Bänder aufspannen. Aus diesen Diagrammen wird über das Integral aller erlaubten Zustände mit einer gegebenen Frequenz ω (oder einer Wellenlänge λ) die frequenzabhängige Zustandsdichte berechnet.

Diese kann dann experimentell durch Transmissions- oder Reflektionsmessungen oder Messungen der spontanen Emission an bzw. in einem photonischen Kristall bestätigt werden.

In Abbildung 1.2. sind eine Bandstruktur und das korrespondierende Diagramm der Zustandsdichten gezeigt. Es zeigt die Bänder eines dreidimensionalen photonischen Kristalls aus kugelförmigen Hohlräumen aus Luft in einer Siliziummatrix^[9].

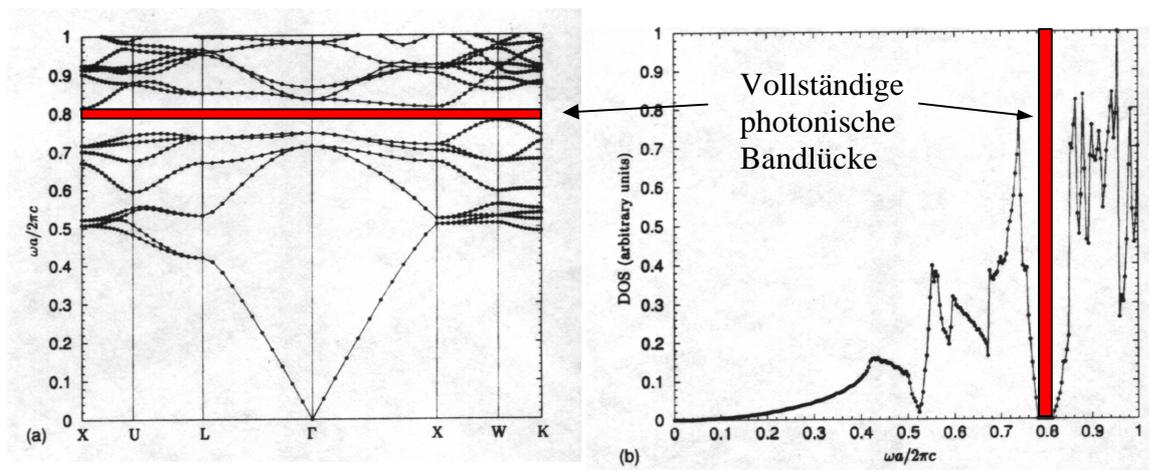


Abbildung 1.2.: Bandstrukturdiagramm und ein korrespondierendes Diagramm der frequenzabhängigen Zustandsdichte einer vollständigen photonischen Bandlücke (rot). Die hier gemessenen Werte gehören zu einem photonischen Kristall aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung von kugelförmigen Hohlräumen in einer Siliziummatrix ($\epsilon = 11,9$). Die Abzissen des Bandstrukturdiagramms (links) geben die Randpunkte der ersten Brillouin-Zone wieder.

1.1.2. Photonische Strukturen und deren Realisierung

Die beiden wichtigsten Eigenschaften eines photonischen Kristalls sind die Dimension und die Größe des Brechungsindexunterschiedes der im Kristall periodisch variierenden Materia-

lien. Der Brechungsindex ist in guter Näherung die Wurzel aus der dielektrischen Konstante ϵ . Der Unterschied im Kristall wird üblicherweise durch den Brechungsindexkontrast η ausgedrückt. Er berechnet sich als Quotient der beiden Brechungsindices n :

$$\eta = \frac{n_h}{n_l} \quad (4)$$

n_h, n_l Brechungsindex der hochbrechenden (n_h) bzw. der niedrigbrechenden (n_l) Komponente

Die Periodizität des Brechungsindexes kann in unterschiedlichen Dimensionen auftreten. Je nach Herstellung des photonischen Kristalls unterscheidet man zwischen ein-, zwei- oder dreidimensionalen Kristallen (siehe Abbildung 1.3.)^[35].

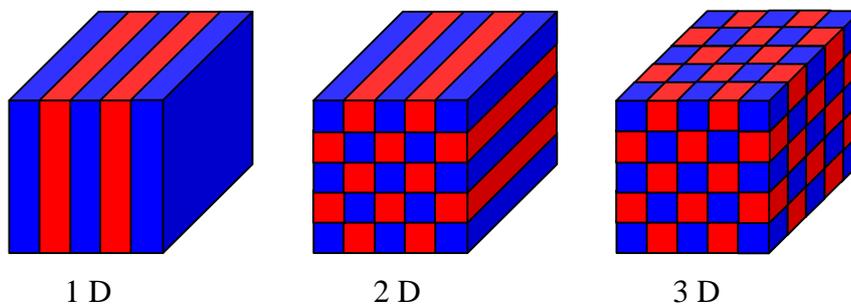


Abbildung 1.3.: Darstellung von ein-, zwei- und dreidimensionaler Periodizität in einem Medium

Die Realisation der einzelnen Dimensionen kann auf vielerlei Arten erfolgen. Im Folgenden soll auf die unterschiedlichen Möglichkeiten der Herstellung photonischer Kristalle eingegangen werden.

Eindimensionale Kristalle sind als Braggspiegel bekannt. Sie bestehen aus einer Schichtstruktur, wobei die einzelnen Schichten dieselbe Dicke aufweisen, während sich der Brechungsindex zwischen den Schichten abwechselnd ändert. Neuerdings werden diese Strukturen nicht nur aus Metallen oder semitransparenten Materialien aufgebaut. Mit dem Aufbau von Multischichten aus Polyelektrolyten ist es möglich durch den Zusatz von Silber-Nanopartikeln Periodizitäten des Brechungsindexes im Bereich von 100 nm aufzubauen^[36].

Zweidimensionale Kristalle werden hauptsächlich durch zylindrische Hohlräume aus Luft in einem hochbrechenden Material oder aus Zylindern eines Materials in Luft realisiert. Die Anordnung und die Durchmesser der Röhren bzw. der Zylinder kann dabei variiert werden^[15,20,32,37]. Bei diesen Strukturen ist die Periodizität des Brechungsindexes nur in der Ebene

ne, die senkrecht zu den zylindrischen Hohlräumen steht, ausgebildet. Die Längsrichtung der Zylinder verhält sich gegenüber elektromagnetischer Strahlung homogen. In Abbildung 1.4. sind Beispiele dieser Realisierungen gezeigt. In Abbildung 1.4.a sind Röhren abgebildet, die elektrolytisch in vorstrukturiertes Silizium geätzt wurden. Die hexagonale Anordnung und der Gitterparameter von $1,5 \mu\text{m}$ führen zu einer Bandlücke im infraroten Bereich. Die Länge der Poren beträgt $100 \mu\text{m}$! In Abbildung 1.4.b sind Röhren aus Poly(methyl methacrylat) dargestellt. Sie werden durch Benetzen der Oberflächen von Strukturen wie in Abbildung 1.4.a oberhalb der Glasübergangstemperatur erhalten. Nach dem Abkühlen kann das anorganische Material (Si, Al_2O_3) entfernt werden.

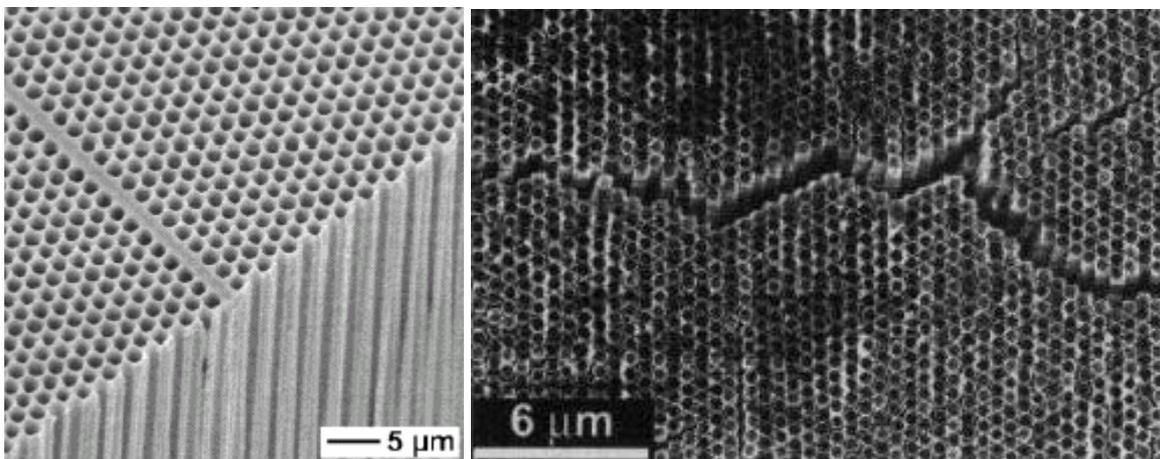


Abbildung 1.4.: Zweidimensionale photonische Kristalle

a: Röhrenförmige Hohlräume in Silizium mit einem Abstand von $1,5 \mu\text{m}$ und einer Länge von $100 \mu\text{m}$ ^[37]

b: Hohlzylinder aus Polymer mit Durchmessern von etwa 400 nm und Wandstärken von 20 bis 50 nm ^[38]

Eine Verlängerung der in Abbildung 1.4. gezeigten Strukturen führt zu sogenannten „Photonic Crystal Fibers“^[39,40]. Sie verbinden die photonischen Eigenschaften eines zweidimensionalen Kristalls mit der schon angewendeten Glasfasertechnologie. Eine Verknüpfung von zwei- und dreidimensionalen Strukturen entsteht, wenn man die Materialien, in die die Röhren geätzt werden, in Schichten aufbaut^[41-43]. In Abbildung 1.5. ist dieser Sachverhalt gezeigt.

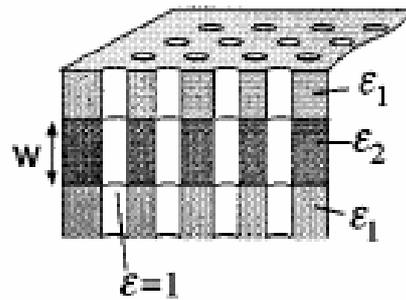


Abbildung 1.5.: Makroporöse Struktur mit zylindrischen Hohlräumen in einem aus mehreren Schichten aufgebauten Material^[25]

Der Unterschied der dielektrischen Konstanten ϵ der einzelnen Schichten des Materials eröffnet eine weitere Dimension. Wenn der Brechungsindexkontrast zwischen den Schichten groß ist, kann die Ausbreitung von elektromagnetischer Strahlung bestimmter Wellenlängen parallel zu den geätzten Poren ebenfalls unterbunden werden.

Für die vollständige Unterdrückung der spontanen Emission und der Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung in alle Richtungen des Raumes werden Strukturen mit dreidimensionaler Periodizität des Brechungsindex benötigt. Ist der Brechungsindexkontrast groß genug, spricht man von einer vollständigen photonischen Bandlücke. Strukturen mit dieser Eigenschaft unterdrücken die Ausbreitung von elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Wellenlänge in alle Richtungen unabhängig vom Winkel, bezogen auf die Gitternetzebenen der Struktur. Reicht der Brechungsindexkontrast nicht aus, um diesen Effekt hervorzurufen, so spricht man von einer unvollständigen oder pseudo-photonischen Bandlücke. Um die Strahlung in alle Raumrichtungen gleich beeinflussen zu können, sollte die Einheitszelle des reziproken Raums, auch erste Brillouin-Zone genannt, für eine bestimmte periodische Struktur möglichst kugelförmig sein. Diese Bedingung ist am besten für die Einheitszelle eines Kristalls mit einer kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur erfüllt. In Abbildung 1.6. ist die erste Brillouin-Zone für das kubisch flächenzentrierte Kristallgitter dargestellt.

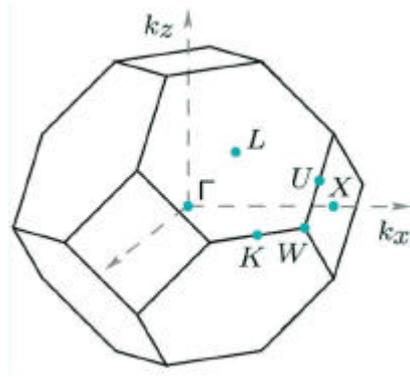


Abbildung 1.6.: Erste Brillouin-Zone des kubisch flächenzentrierten Kristallgitters; Γ ist die Zonenmitte, X, K, L und U sind spezielle Randpunkte. Die Verbindungen der Zonenmitte mit den Randpunkten sind die Richtungsvektoren der Netzebenen 100 (ΓX), 111 (ΓL) und 110 (ΓK)

Eine der ersten Strukturen, die einen hohen Brechungsindexkontrast und die kubisch flächenzentrierte Geometrie aufwies, war der sogenannte Yablonovit^[30,44]. Dieser ist nach Yablonovitch benannt, der diese Struktur mit Periodizitäten im Infraroten durch Elektronenstrahlolithographie in Silizium herstellen konnte. Dazu „bohrte“ er Löcher in der in Abbildung 1.7. gezeigten Weise in einen Block aus Silizium.

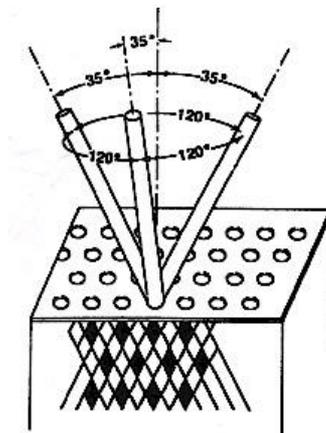


Abbildung 1.7.: Herstellung eines Yablonovits^[30]

Eine weitere Möglichkeit ist der Aufbau einer sogenannten „Lincoln-Log“- oder „Woodpile“-Struktur. Durch lithographische Methoden und anschließendes Waferbonding werden Stäbe aus Silizium so angeordnet (Abbildung 1.8.), dass eine kubisch flächenzentrierte Gittergeometrie resultiert.

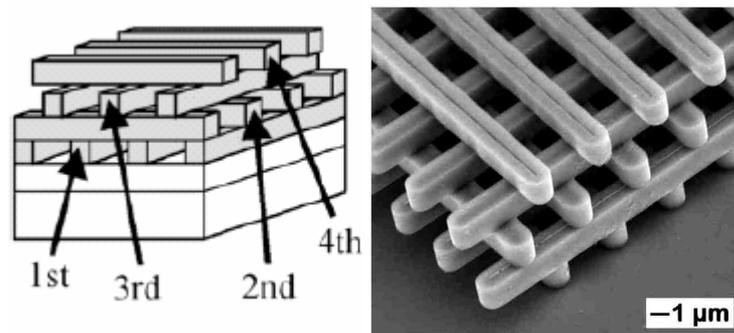


Abbildung 1.8.: Aufbau einer Woodpile-Struktur^[26,27]

Die Nachteile dieser beiden Routen sind die Nachteile der Lithographie. Neben dem großen Zeitaufwand sind erst allmählich Gitterperioden im unteren 100 nm-Bereich realisierbar. Gerade dieser Bereich ist jedoch für photonische Anwendungen im Sichtbaren essentiell. Somit ist der Aufbau einer vollständigen Bandlücke mit den Strukturen aus den Abbildungen 1.7 und 1.8. zwar möglich, aber bisher nur für elektromagnetische Strahlung im infraroten Bereich realisiert^[27].

Neuere photolithographische Techniken sind durch die großflächige Bestrahlung von Substraten mit Laserlicht durch holographische Masken erschlossen worden^[21,22,31]. Mit ihnen ist es möglich, Polymere mit Auflösungen im Submikrometerbereich zu vernetzen und so lösungsmittelresistent zu machen^[24]. Nach dem Herauslösen der unvernetzten Polymerketten bleibt die durch die holographische Maske vorbestimmte periodische Struktur zurück. In Abbildung 1.9. sind zwei Beispiele dieser Technik gezeigt.

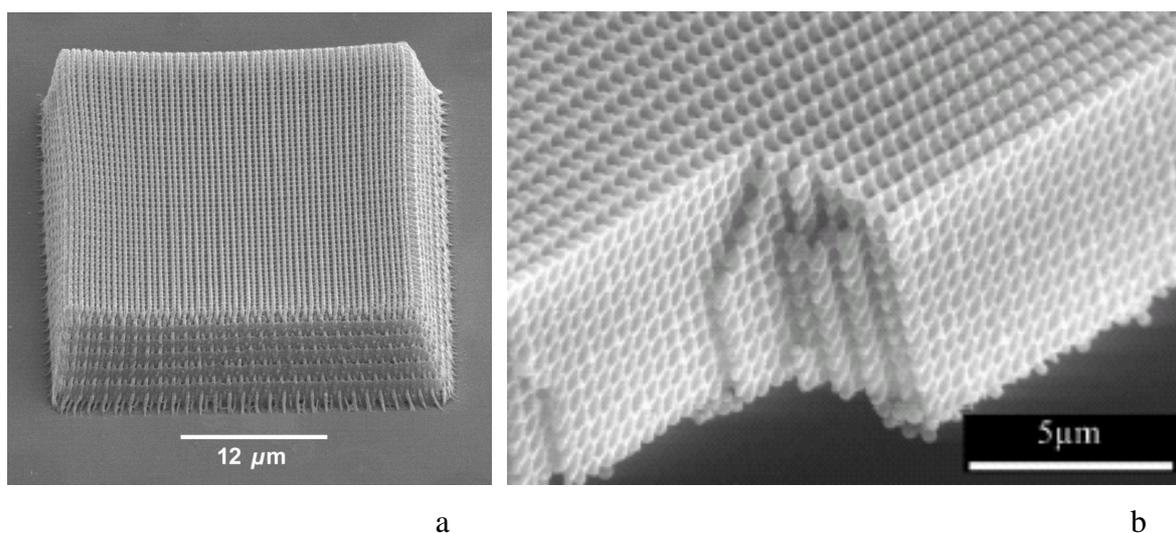


Abbildung 1.9.: Dreidimensionale photonische Kristalle durch holographische Lithographie

a: Woodpile-Struktur durch konventionelle Laserlithographie^[45]

b: Yablonovit durch holographische Lithographie^[46]

Die lithographischen Methoden der Generierung einer periodischen Struktur mit dem Ziel der Brechungsindexvariation und der Maximierung des Brechungsindexkontrastes bei gleichzeitiger Transparenz, kann man unter dem Begriff „top-down“-Vorgehensweise zusammenfassen. In ein vorher isotropes Material wird eine Struktur eingeschrieben. Daneben haben sich jedoch weitere Möglichkeiten der Herstellung dreidimensionaler Kristalle eröffnet. Die so genannte „bottom-up“-Vorgehensweise der Selbstorganisation ist heute eine leistungsstarke Alternative geworden. Aus Partikeln mit einer Größe, die im Bereich der angestrebten Periodizität des photonischen Kristalls liegt, werden Kristallstrukturen ausgebildet^[33,34].

Die bekanntesten Vertreter dieser Kristallstrukturen sind die künstlichen Opale. Sie bestehen aus einer kubisch dichtesten Packung von kugelförmigen Partikeln. In Abbildung 1.10. sind Beispiele dieser Kristalle aus Kugeln abgebildet (siehe auch Kapitel 2.2., Abbildung 2.28.).

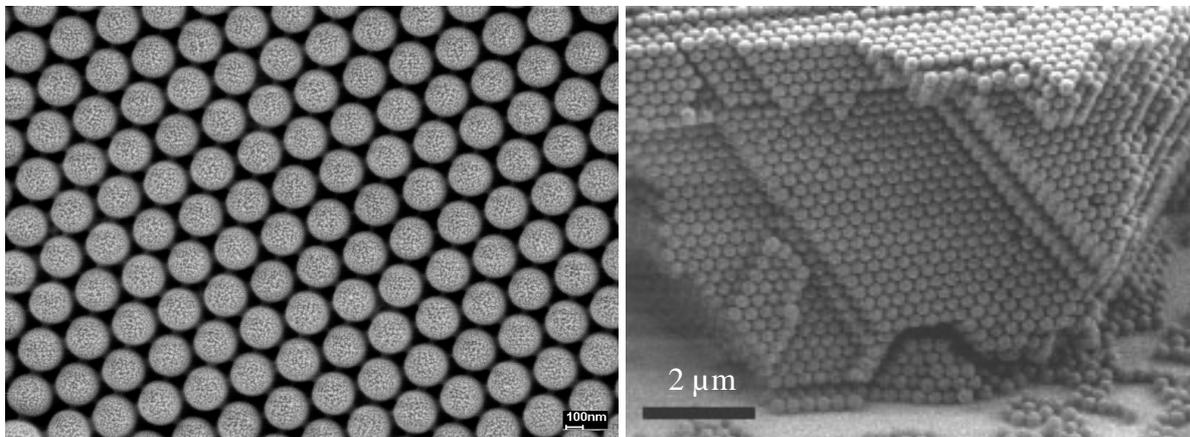


Abbildung 1.10.: Auf- und Seitenansicht eines künstlichen Opals aus Polymerlatizes aus dieser Arbeit

Der Begriff „Opal“ leitet sich aus dem Altgriechischen ab^[47]. Das Wort „opallios“ bedeutet dort, einen Farbwechsel zu sehen. Die kugelförmigen Teilchen, aus denen die künstlichen Opale aufgebaut sind, bestehen hauptsächlich aus Siliziumdioxid oder Polymeren^[33,48-56]. Durch den niedrigen Brechungsindexkontrast von etwa 1,5, erzeugen die künstlichen Opale als Kolloidkristalle keine vollständige photonische Bandlücke. Die Wellenlängen der Strahlung, deren Ausbreitung im Kolloidkristall verboten ist, sind daher richtungs- und winkelabhängig^[3,57]. Diese Eigenschaft begründet das Farbspiel der natürlichen Opale. Sie bestehen aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung von monodispersen Siliziumdioxid-Kugeln in einer Silikatmatrix mit einem Wasseranteil von bis zu 20 %.

Die Richtungs- und Winkelabhängigkeit der Reflektion ist aus dem Bragg'schen Gesetz (5) bekannt. Dabei weist das von einem Kristall reflektierte Licht nur für bestimmte Wellenlängen λ und Winkel θ_1 konstruktive Interferenz auf.

$$z \cdot \lambda = 2D \sin \varrho_1 \quad z = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

D: Netzebenenabstand

Das Snellius'sche Gesetz (6) beschreibt die Winkelverhältnisse von elektromagnetischer Strahlung beim Überschreiten einer Phasengrenze zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes.

$$\frac{n_{\text{Luft}}}{n_{\text{eff}}} = \frac{\sin(90^\circ - \varrho_2)}{\sin(90^\circ - \varrho_1)} \quad (6)$$

In Abbildung 1.11. ist der Strahlengang eines Photons, das auf einen photonischen Kristall aus Kugeln auftrifft, skizziert. Das Licht wird an der oberen Kugellage unter dem Einfallswinkel ϱ_1 (Einfallswinkel = Reflektionswinkel) reflektiert. In den Kristall eindringendes Licht wird zum Lot hin gebrochen (ϱ_2) und an den folgenden Kugellagen reflektiert. Die Reflexion von Licht einer Wellenlänge tritt nach Bragg nur auf, wenn die reflektierten Strahlen a, b und c kohärent sind, das heißt, die elektromagnetischen Wellen in Phase schwingen.

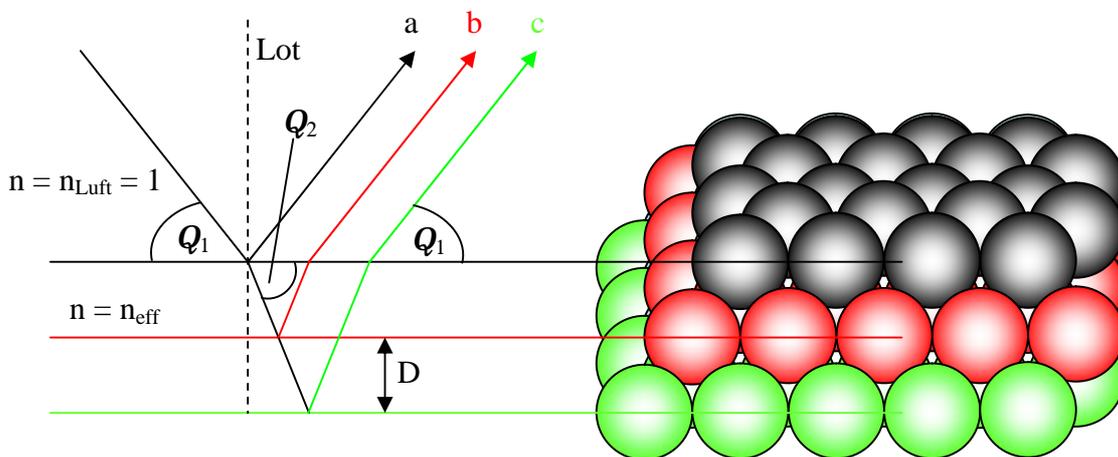


Abbildung 1.11.: Strahlengang eines unter dem Winkel ϱ_1 einfallenden Photons in einem Kolloidkristall

Eine Kombination beider Gesetze^[3,58] führt zu einer Gleichung (7), mit der die Lage der Bandlücke des Kristalls im elektromagnetischen Spektrum berechnet werden kann. Umgekehrt kann man mit dieser Gleichung auch aus spektroskopischen Messdaten auf die Gitterparameter bzw. den Kugellagenabstand D zurückschließen.

$$n \cdot \lambda = 2D \cdot \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \cos^2 \theta_1} \quad z = 1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

D: Netzebenenabstand: $D = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} d$ mit $d = \text{Kugeldurchmesser}$

n_{eff} : effektiver Brechungsindex: $n_{\text{eff}} = \sqrt{0,74n_{\text{Kugel}}^2 + 0,26n_{\text{Luft}}^2}$

Bei den spektroskopischen Messungen wird häufig unter einem Einfallswinkel von 90° zur Oberfläche des Kristalls gearbeitet (Abbildung 2.3.). Damit vereinfacht sich die Gleichung (7) erheblich. Der geometrische Faktor der d mit D verbindet, entsteht dadurch, dass der Abstand der Kugellagen nicht durch deren Durchmesser ausgedrückt werden kann. Vielmehr ist der Abstand der Kugellagen als die Höhe eines Tetraeders, das von vier Kugelmittelpunkten aufgespannt wird, anzunehmen. Die Gleichung (8) gibt die vereinfachte Form der Gleichung (7) wieder.

$$z \cdot \lambda = 1,633 \cdot d \cdot n_{\text{eff}} \quad (8)$$

Die Möglichkeit, die Lage der photonischen Bandlücke mithilfe der Wellenoptik zu beschreiben, resultiert aus dem niedrigen Brechungsindexkontrast der künstlichen Opale aus Polymerlatizes oder Siliziumdioxidkugeln. Für periodisch aufgebaute Materialien mit sehr hohem Brechungsindexkontrast muss man die spektroskopischen Ergebnisse mit simulierten Dispersionsrelationsdiagrammen (siehe Abbildungen 1.2., 2.45., 2.47.) vergleichen.

Die Herstellung der opalinen Strukturen wird im allgemeinen Teil dieser Arbeit näher betrachtet. Je nach Material der Kugeln sind unterschiedliche Strategien zur Erzeugung möglichst perfekter Kolloidkristalle entstanden. Die Kristallisation kann durch Sedimentation erfolgen, wenn der Dichteunterschied zwischen dem Kugelmaterial und dem dispersen Medium groß ist. Ein solches System liegt zum Beispiel bei Siliziumdioxidkugeln in Wasser vor. Da Polymerlatizes eine ähnliche Dichte wie Wasser aufweisen, würde eine Kristallisation durch Sedimentation Monate dauern (siehe Abbildung 2.38.)^[59]. Durch Kapillarkräfte, die beim Trocknen in einem Meniskus entstehen, führt man die gerichtete Diffusion als treibende Kraft für die Kristallisation der Latexpartikel ein. So ist es auf horizontalem oder vertikalem Substrat möglich, in einer vernünftigen Zeitspanne einen Kolloidkristall durch Trocknung einer Suspension zu erhalten. Aber auch andere Techniken werden eingesetzt^[60-65].

Die Realisierung einer vollständigen photonischen Bandlücke ist mit künstlichen Opalen nicht möglich. Theoretische Rechnungen zeigen, dass selbst bei hohen Brechungsindexkontrasten noch Bänderüberlagerungen auftreten. Eine Diamantgitterstruktur, die aus zwei ineinander geschobenen, kubisch dichtesten Kugelpackungen besteht, würde ab einem Brechungsindexkontrast von 2,0 eine vollständige Bandlücke ausbilden^[8]. Da diese Struktur nicht durch Selbstorganisation, sondern nur mit hohem Aufwand zugänglich ist^[66], sind in der Vergangenheit andere Wege gesucht worden, vollständige photonische Bandlücken aus Kugelpackungen zu realisieren.

Ein Weg, eine vollständige photonische Bandlücke aus künstlichen Opalen zu generieren, ist die Invertierung. Unter Invertierung ist ein Prozess zu verstehen, der die räumliche Anordnung der hoch- und niedrigbrechenden Materialien im Opal vertauscht. Der Kolloidkristall wird dafür mit einem hochbrechenden Material gefüllt, und die Kugeln werden anschließend entfernt. Dieser Prozess kann mit unterschiedlichsten Materialien mit mehreren Methoden durchgeführt werden^[67,68]. So kann das hochbrechende Material durch CVD-Prozesse (CVD, engl.: chemical vapor deposition)^[69-71], Sol-Gel-Verfahren^[72-76], Polymerisationen^[77,78] oder andere Verfahren^[79-83] eingefüllt werden. Die Entfernung der Kugeln richtet sich nach dem Kugelmateriale. Siliziumdioxid kann leicht mit Flusssäure gelöst werden. Polymere können entweder durch Kalzinieren ausgebrannt oder in einem organischen Lösungsmittel aus dem gefüllten Kristall gelöst werden. Die invertierte Opalstruktur wird auch Replika genannt. Für Replikas mit einem Brechungsindexkontrast von 2,8 ist eine vollständige photonische Bandlücke für höhere Ordnungen durch Simulationen vorausgesagt^[9]. In Abbildung 1.12. sind einige Beispiele von Replikas abgebildet, die aus künstlichen Opalen hergestellt wurden.

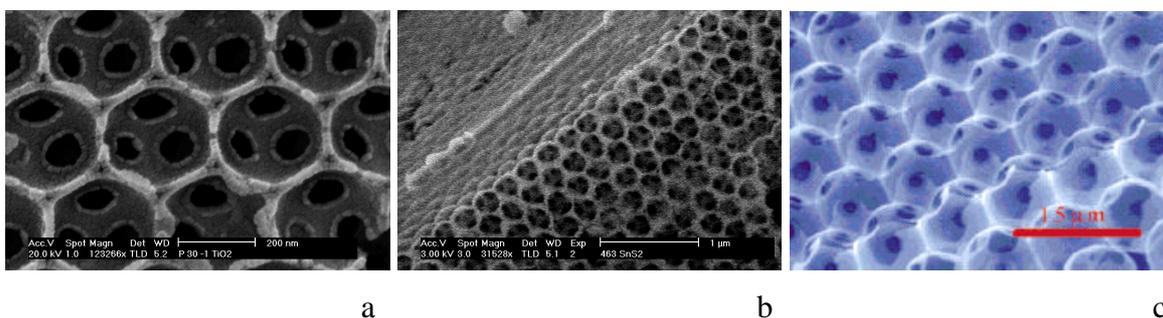


Abbildung 1.12.: Elektronenmikroskopaufnahmen von Replikas aus künstlichen Opalen

a: Titandioxid-Replika aus einem Polymer-Opal (Arbeitskreis Zentel)

b: Zinndisulfid-Replika aus einem Polymer-Opal^[50] (Arbeitskreis Zentel)

c: Silizium-Replika aus einem Siliziumdioxid-Opal^[70]

Für die inversen Strukturen ist eine weitere Eigenschaft von Vorteil. Rechnungen zeigen, dass die Breite der photonischen Bandlücke, die üblicherweise durch das Verhältnis der Breite zur Lage im Spektrum angegeben wird, vom Füllfaktor beeinflusst wird. In Abbildung 1.13. sind die Ergebnisse für Yablonoviten und verschiedene Kugelpackungen gezeigt.

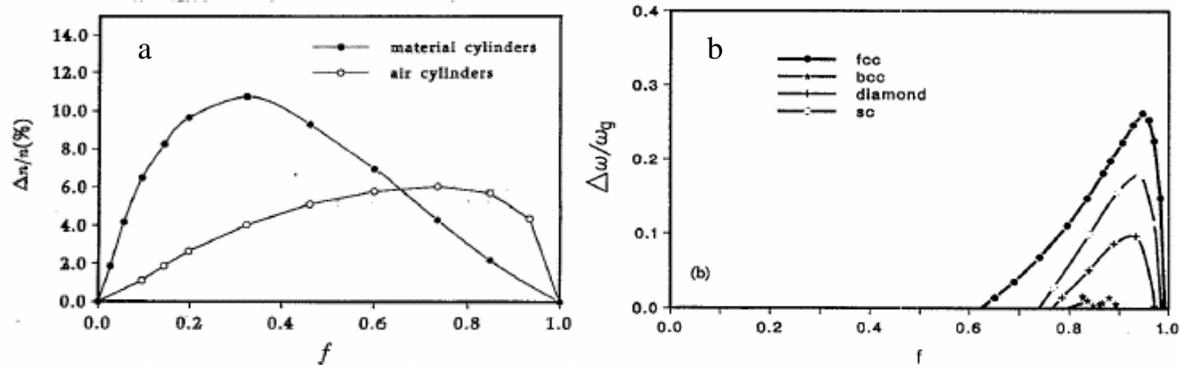


Abbildung 1.13.: Breiten der Bandlücken ($\Delta\omega/\omega$) im Verhältnis zum Füllfaktor

a: Berechnung für Yablonoviten, deren Zylinder aus einem Material oder Luft bestehen (f = Füllfaktor der Zylinder), $\epsilon_{\text{Material}} = 12$ ^[6]

b: Berechnungen für verschiedene Kugelpackungen (f = Füllfaktor der kugelförmigen Hohlräume), $\epsilon_{\text{Material}} = 7$ ^[7]

Beide Abbildungen zeigen, dass eine Zunahme der Porösität der photonischen Struktur eine Verbreiterung der Bandlücke zur Folge hat. Für kubisch flächenzentrierte Kristallgitter der Yablonoviten liegt das Maximum der Bandlückenbreite bei etwa 30 vol%. Dies entspricht fast dem Wert, den das hochbrechende Material in einer opalinen Replika ausfüllen würde (26 vol%). Bei den Kugelpackungen beträgt der Füllfaktor der kugelförmigen Hohlräume für eine vernünftige Ausbildung einer Bandlücke zwischen 70 und 95 vol%. Die Berechnung der Bandlückenbreite für kugelförmige Hohlräume in einer Matrix mit zylindrischen Verbindungen zwischen den Hohlräumen zeigt das Maximum bei einem Füllfaktor des hochbrechenden Materials von 33,9 vol%.^[5]

Die Simulationen zeigen, dass eine Reduzierung des Füllfaktors des hochbrechenden Materials auf etwa 20 bis 30 vol% zu einer Verbreiterung der Bandlücke führt. Der Füllfaktor einer Replika aus Opalen mit einem Brechungsindexkontrast von mindestens 2,8 führt demnach nicht nur zur Ausbildung einer photonischen Bandlücke, sondern diese zeichnet sich auch durch eine ausreichende Breite aus.

Die vollständige photonische Bandlücke invertierter Opale tritt erst bei höheren Ordnungen auf^[9]. Die Realisierung und Analyse der Bandlücken höherer Ordnungen von Opalen und

invertierten Opalen ist ein Ziel dieser Arbeit. Durch die Synthese, Kristallisation und Invertierung von Polymerlatizes mit Durchmessern von über 500 nm sollte es möglich sein, eine Replika herzustellen, deren Bandlücken höherer Ordnung im Sichtbaren liegen.

1.1.3. Funktionalisierung

Die Strukturen, aus denen photonische Kristalle aufgebaut werden können, sind nur von industriellem Interesse, wenn man ihnen eine bestimmte Funktionalität zuordnen kann. Dabei ist es erst einmal gleichgültig, ob es sich um ein-, zwei- oder dreidimensionale Kristalle handelt. Für die optoelektronische Informationstechnologie sind Kompartments von unterschiedlich dimensionierten Kristallen, die unterschiedlichen Anforderungen auf einem optoelektronischen Chip gerecht werden, anzustreben. Joannopoulos drückt diese Tatsache sehr anschaulich in einer Skizze aus (Abbildung 1.14.).

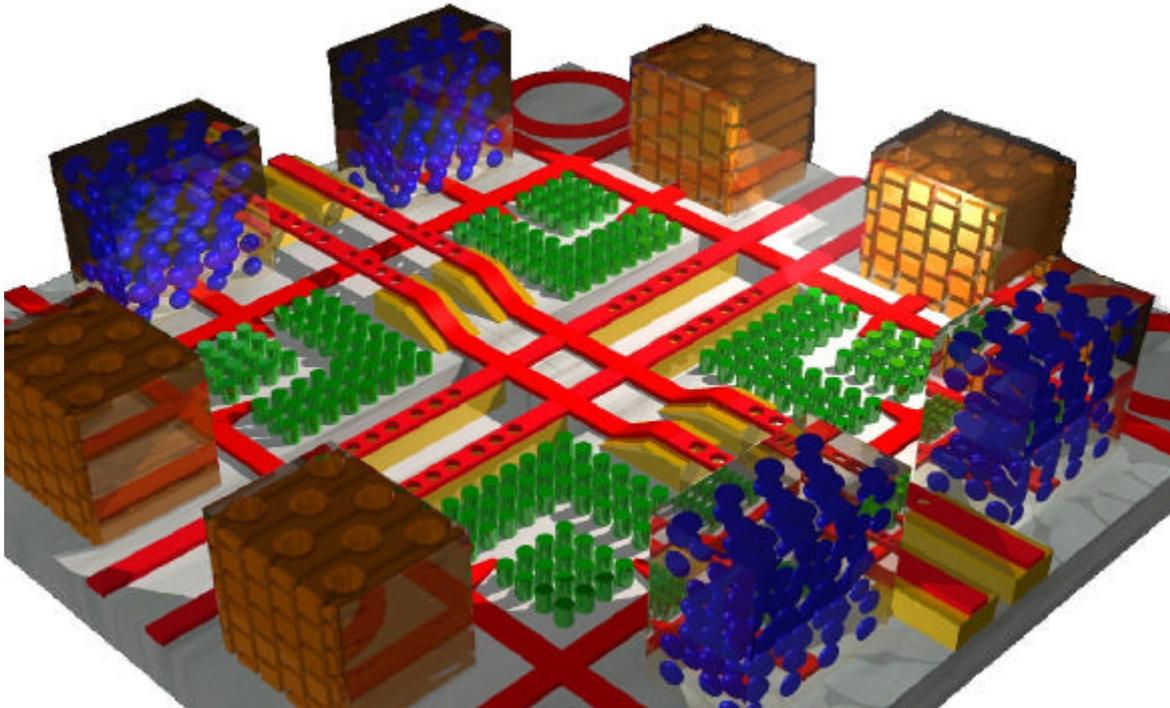


Abbildung 1.14.: „Photonic Metropolis“ von Joannopoulos et al.^[84]

Neben Kolloidkristallen (blau) sind zweidimensionale photonische Kristalle (grün) und die in Abbildung 1.5. skizzierten photonischen Plättchen (rot) abgebildet. Im Folgenden soll auf einige Möglichkeiten der Funktionalisierung von photonischen Strukturen eingegangen werden.

Eine Funktionalisierung von photonischen Kristallen ist die Einführung von künstlichen Defekten. Diese Methode ist vor allem bei den durch lithographische Techniken hergestellten Strukturen praktikabel, da diese computergesteuert eingesetzt werden. In Abbildung 1.15. ist

das Beispiel eines eindimensionalen Kristalls gezeigt, der einen fehlenden zylindrischen Hohlkörper aufweist.

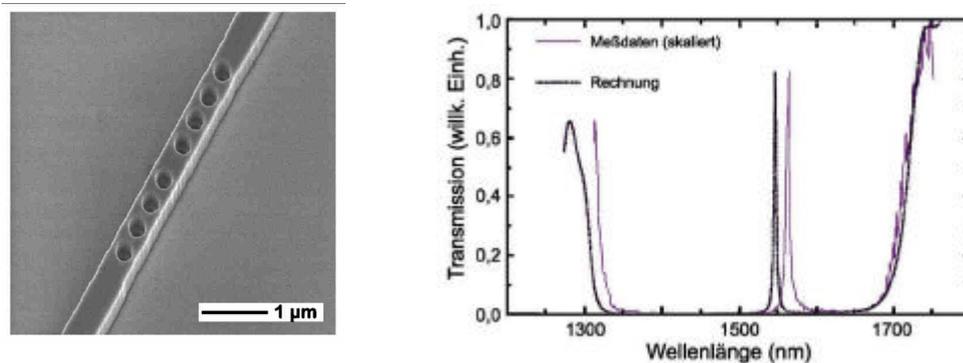


Abbildung 1.15.: Defekt in einem eindimensionalen photonischen Kristall. Die fehlende Pore führt zu einer Defektmode innerhalb der Bandlücke.^[85]

Die vier Poren auf beiden Seiten des Defekts bilden einen dielektrischen Spiegel, so dass man die gesamte Struktur mit einem Fabry-Perot-Resonator vergleichen kann. Das Spektrum zeigt erwartungsgemäß eine Defektmode innerhalb der Bandlücke.

Weitere Möglichkeiten ergeben sich durch das Auslassen ganzer Reihen von Poren. Wie in Abbildung 1.16. dargestellt, ermöglichen diese Strukturen die Leitung von Licht um Krümmungen bzw. Ecken innerhalb weniger Mikrometer. Im Vergleich zu den Biegemöglichkeiten bei Glasfasern ist dies ein immenser Fortschritt.

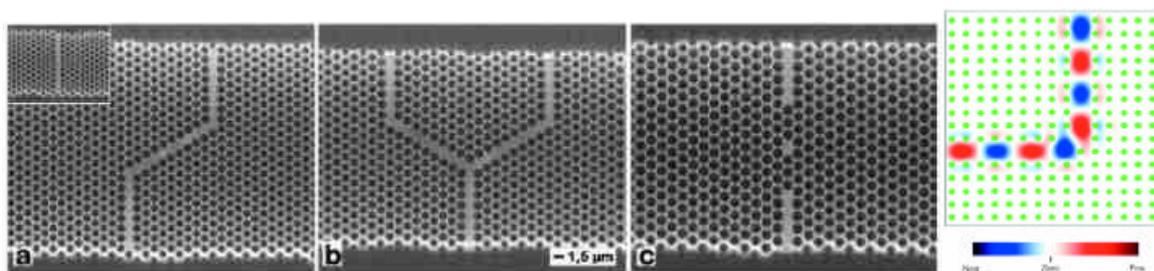


Abbildung 1.16.: Wellenleiterstrukturen in zylindrischen Hohlräumen in Silizium^[37], daneben eine simulierte Intensitätsverteilung einer Wellenleitermode^[86]

Die Strukturierungsmöglichkeiten in dreidimensionalen Systemen gestalten sich komplizierter. Die Einführung von Defekten bei der Lincoln-Log-Struktur ist aufgrund des „top-down“-Verfahrens verhältnismäßig gut zugänglich^[27]. Bei den photonischen Kristallen, die mit Selbstorganisationsprozessen hergestellt werden, ist diese Aufgabe jedoch wesentlich schwie-

riger. Natürliche Defekte, die während der Bildung des Kristalls nicht unterdrückt werden können, stellen ebenso eine Herausforderung dar^[57,87-89], wie die Verarbeitbarkeit der hochporösen Materialien. Allen Problemen zum Trotz wurden in den letzten Jahren immer wieder erstaunliche Fortschritte bei der Strukturierung von photonischen Kristallen auf der Basis von Opalen gemacht. Dabei kann man zwischen zwei Arten der Strukturierung unterscheiden. Die präkristalline Strukturierung nutzt strukturierte Substrate für die Kristallisation von Opalen bestimmter Form und Größe^[90-100]. Die postkristalline Strukturierung versucht, den fertigen Kristall durch verschiedene Techniken zu behandeln^[101-105]. In Abbildung 1.17. sind die Ergebnisse einiger präkristalliner Strukturierungsmöglichkeiten zusammengefasst. Die Abbildungen 1.17 b und d sind Ergebnisse dieser Arbeit, die zum heutigen Stand der Forschung gehören.

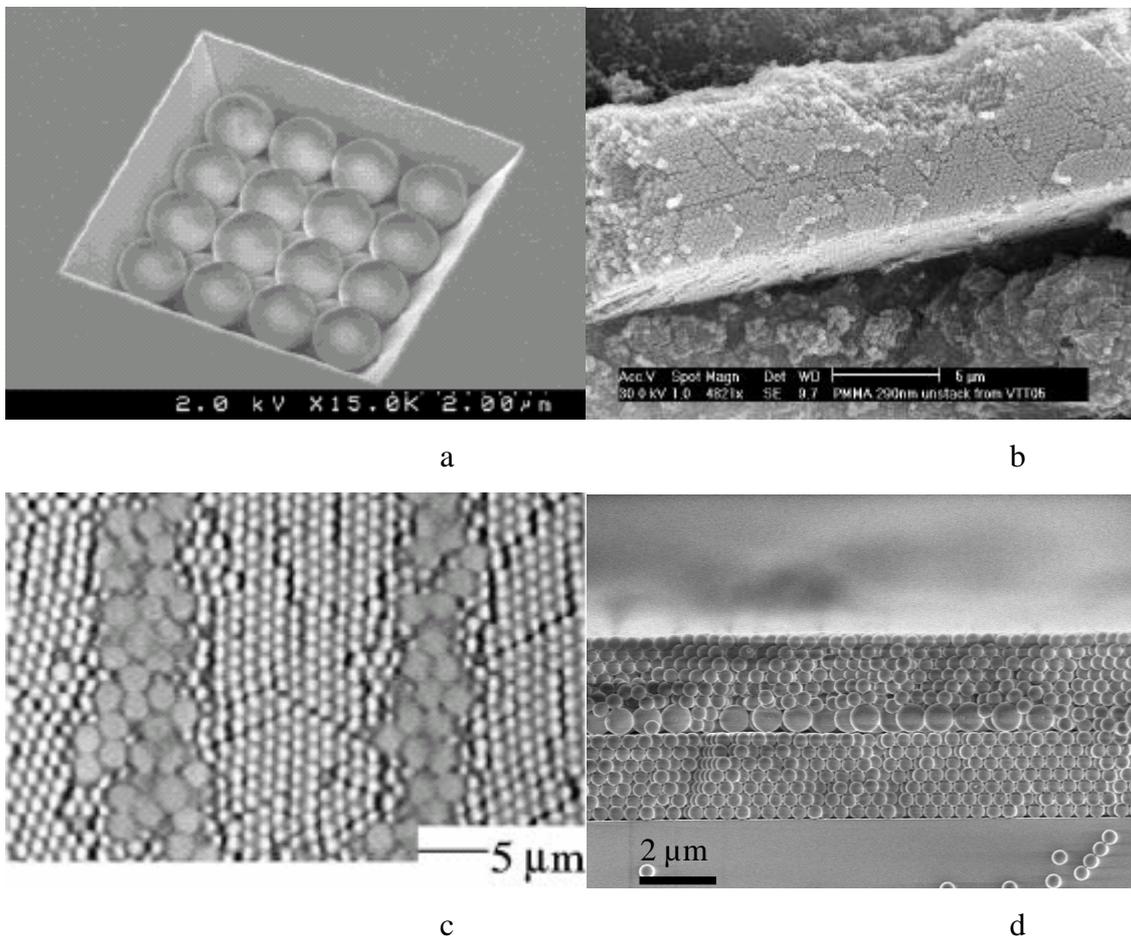


Abbildung 1.17.: Kristallisation auf strukturierten Substraten:

a: Kristallisation in Vertiefungen^[91]

b: Kristallisation in Vertiefungen mit anschließender Separation des Kristalls^[100]

c: Kristallisation auf unterschiedlich beschichteten Substraten^[98]

d: Defekteinführung durch Kristallisation im vertikalen Meniskus^[54]

Die postkristallinen Strukturierungen benutzen lithographische Techniken zur Einführung von künstlichen Defekten. Prozesse wie Elektronenstrahlolithographie oder Zwei-Photonen-Absorption sind auf diesem Gebiet die vorherrschenden Techniken. In Abbildung 1.18. sind die Ergebnisse dieser Bemühungen dargestellt. Wieder sind die Ergebnisse dieser Arbeit, die in Abbildung 1.18.b abgebildet sind, in den Kontext des heutigen Stands der Forschung gestellt.

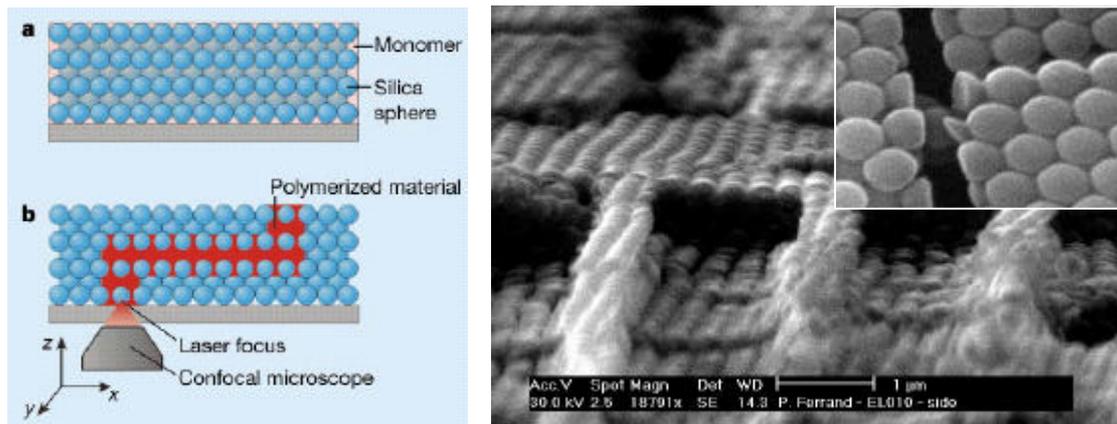


Abbildung 1.18.: Lithographische Techniken zur Einführung von Defekten.

a: Polymerisation eines photoadressierbaren Monomers in einem Siliziumdioxid-Opal^[105]

b: Elektronenstrahlolithographie an einem Polymer-Opal^[101]

Das Einfügen von Schichtdefekten^[53,54], wie auch der Versuch, einzelne Kanäle zu graben, eröffnet gerade den Polymeren als weiche, kondensierte Materie eine große Zukunft auf diesem Sektor.

Daneben sind Polymere und niedermolekulare, organische Materialien auch für eine andere Art der Funktionalisierung einsetzbar. Photonische Kristalle können aufgrund ihrer Eigenschaft, elektromagnetische Strahlung manipulieren zu können, für den Aufbau photonischer Schalter genutzt werden^[106-108]. Dreidimensional angeordnete Kolloide in einer quell- und entquellbaren Hydrogelmatrix^[109-111], die auf Temperatur-, pH-^[112-114] oder Salzkonzentrationsänderungen^[115] anspricht, sind nur ein Beispiel. Der Einsatz von Flüssigkristallen^[116-119] in anorganischen Replikas, die durch Anlegen eines elektrischen Feldes oder Veränderung der Temperatur ihren Brechungsindex richtungsabhängig ändern, kann zur Realisierung von Polarisationsschaltern führen. Durch Druck kann in elastomeren photonischen Kristallen aus Polymeren die Gitterkonstante in eine Richtung geändert werden^[120-123]. Dies kann zu demselben Effekt führen.

Der Einsatz von Fluoreszenzfarbstoffen^[124,125] in photonischen Kristallen kann nicht nur dazu benutzt werden, die Unterdrückung der spontanen Emission von Fluoreszenzfarbstoffen zu untersuchen^[126,127]. Laserfarbstoffe werden auch dazu verwendet, das postulierte Lasing aus photonischen Kristallen mit sehr niedrigem Schwellenwert nachzuweisen^[128-133].

Die große Fülle der möglichen Anwendungen und die Vielfalt der Materialien, die in der photonischen Forschung untersucht werden, zeigen, welches Potential dieser Wissenschaftszweig besitzt. Die Vorzüge der optischen Datenverarbeitung und der Wille nach der Strukturkontrolle im Submikrometerbereich geben die entscheidenden Impulse. Eine sogenannte „Roadmap“^[134] zeigt, welche Erwartungen auf dem Gebiet der Photonik in den nächsten Jahren angemessen sind.

1.2. Herstellung monodisperser Polymerlatizes

Für die Herstellung von photonischen Kristallen aus künstlichen Opalen werden hoch monodisperse, kugelförmige Partikel benötigt. Die in dieser Arbeit betrachteten photonischen Strukturen sollen durch ihre Periodizität das sichtbare Licht beeinflussen können. Dazu werden Gitterparameter von 200 bis 1000 nm benötigt (siehe Abbildung 1.19.). Kolloide in dieser Größenordnung monodispers zu erhalten, bedarf jedoch einiger Anstrengungen. Allerdings existieren mehrere Präparationsmethoden, die die Synthese von hoch monodispersen Partikeln dieser Größenordnung erlauben. Für die Herstellung photonischer Kristalle haben sich, wie schon beschrieben, zwei Materialien für die Kugelsynthese als bedeutsam erwiesen. Zum einen sind dies Partikel aus Siliziumdioxid, die nach der Stöber-Methode^[135,136] synthetisiert werden. Zum anderen sind es verschiedene Polymerisationsmethoden, die zu monodispersen Polymerpartikeln führen.

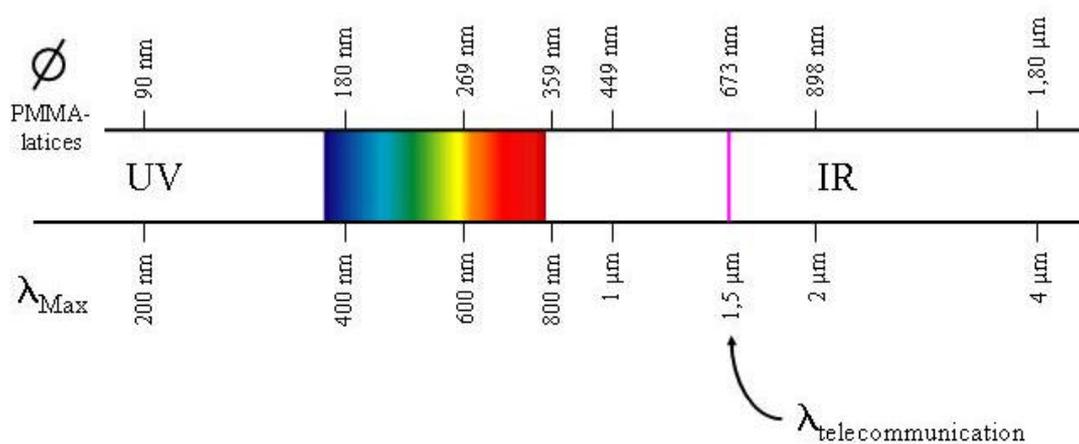


Abbildung 1.19.: Einordnung der Kolloidgröße in das elektromagnetische Spektrum; Vergleich der Durchmesser von Polymerlatizes und der Wellenlänge der Bandlücke erster Ordnung

Das Ziel dieser Arbeit soll die Herstellung und Modifizierung monodisperser Polymerlatizes sein. Es gibt mehrere Möglichkeiten, Polymere in Form von Kugeln zu erhalten. Jedoch ist es aufgrund ihrer Größe nicht möglich, die Kugeln durch nachträgliches Bearbeiten eines Polymerfeststoffs zu erhalten. Daher müssen die Kugeln als Produktform einer Reaktion synthetisiert werden. Aus diesem Grund beschränkt sich die Auswahl der Herstellungsverfahren auf die Suspensions-, Dispersions- und die Emulsionspolymerisation. Dass die Produkte hier als Partikel anfallen, folgt aus der verfahrenstechnischen Reaktionsführung in einem Mehrphasengemisch, bei der entstehende Wärme durch die flüssige Phase leicht abgeführt werden kann.

Dabei unterscheiden sich Suspensions-, Dispersions- und Emulsionspolymerisation deutlich. Bei der Suspensionspolymerisation wird Monomer in einem Lösungsmittel, meist Wasser, dispergiert. Es ist entscheidend, dass Monomer und Lösungsmittel nicht mischbar sind. Der Initiator ist monomerlöslich, so dass die Polymerisation in der Monomerphase stattfindet. Durch starkes Rühren der Reaktionslösung wird die Monomerphase zu kleinen Kugeln dispergiert. Die Suspensionspolymerisation wird daher auch Perlpolymerisation genannt. Die Durchmesser dieser Kugeln sind je nach Rührtechnik, Verhältnis, Dichte und Viskosität der Phasen und der Grenzflächenspannung zwischen 10 Mikrometer und 5 Millimeter einstellbar^[137]. Ebenso kann auch die Größenverteilung beeinflusst werden. Durch Dispergatoren wie Cellulosederivaten, die sich an der Grenzfläche der Monomertröpfchen und der wässrigen Phase anlagern, wird die Grenzflächenspannung verringert und die Agglomeration der Polymerlatizes unterdrückt. Da der Initiator monomerlöslich ist, handelt es sich bei der Suspensionspolymerisation in den stabilisierten Monomertröpfchen um eine Substanzpolymerisation, die in vielen kleinen Reaktoren verläuft. Dabei ist die Kinetik der Substanzpolymerisation gleich. Die freie Radikalkonzentration liegt üblicherweise in der Größenordnung von 10^8 cm^{-3} . Die Tröpfchen wandeln sich von flüssigen Monomertröpfchen über viskose Polymerlatizes, die mit Monomer gequollen sind, zu festen Polymerkugeln um. Dabei kommt es, wie bei der Substanzpolymerisation, auch zum Geleffekt. Allerdings ist dieser wegen der guten Wärmeabführung durch das Lösungsmittel abgeschwächt.

1.2.1. Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation unterscheidet sich von der Suspensionspolymerisation hauptsächlich durch die Löslichkeit des Initiators. Bei der Emulsionspolymerisation besteht das Reaktionsgemisch aus Wasser, einem hydrophoben, aber noch teilweise wasserlöslichen Monomer, einem wasserlöslichen Initiator und einem Emulgator. Dieser besteht üblicherweise aus Amphiphilen, wie Seifen oder anderen Detergentien. Durch Rühren entsteht ein Reaktionsgemisch, in dem, durch den Emulgator emulgierte, Monomertröpfchen entstehen. Die Größe dieser Tröpfchen liegt zwischen 1 und 10 Mikrometer. Die Größe der Polymerlatizes, die man als Produkt erhält, bewegt sich dagegen im Bereich von 10 bis 1000 Nanometern. Dieser Unterschied beweist, dass es große Unterschiede im Mechanismus der beiden Polymerisationsarten geben muss. Dabei spielen die emulgierten Monomertröpfchen bei der Emulsionspolymerisation die Rolle von Monomerspeichern und nicht die von Reaktoren. In Abbildung 1.20. ist der Mechanismus der Emulsionspolymerisation skizziert.

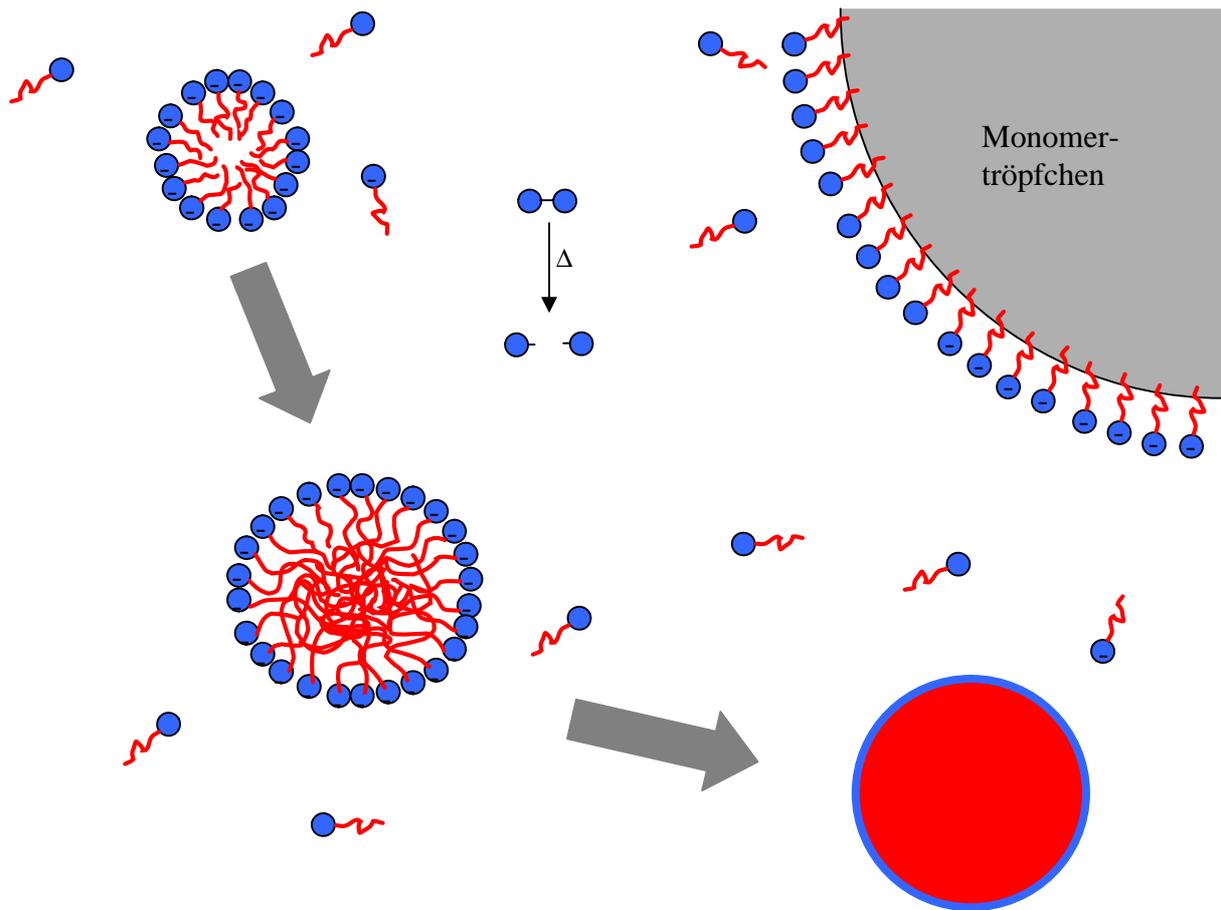


Abbildung 1.20.: Mechanismus der Emulsionspolymerisation in Phase 1 und 2.

Nach Harkins^[138] teilt man den Mechanismus der Emulsionspolymerisation in drei Phasen ein. Die im Folgenden genannten absoluten Werte der Größen der Teilchen und der Reaktionsgeschwindigkeiten beziehen sich auf die Polymerisation von Styrol mit Peroxodisulfat bei 50 °C. Die Emulsionspolymerisation läuft in drei Phasen ab. Die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation ist für diese Phasen in Abbildung 1.21. dargestellt.

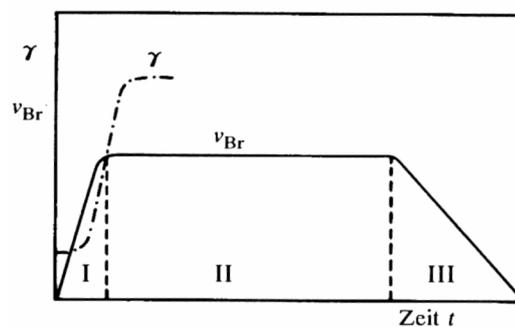


Abbildung 1.21.: Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation v_{Br} und Oberflächenspannung der Lösung γ ^[137]

Zu Beginn (Phase 1) besteht das Reaktionsgemisch üblicherweise aus etwa 10^{10} cm^{-3} emulgierten Monomertröpfchen (Abbildung 1.20.: Monomertröpfchen) von 1 bis 10 Mikrometern Größe, einem in der wässrigen Phase gelöstem Initiator, einem kleinen Anteil Monomer in der wässrigen Phase und Mizellen aus überschüssigem Emulgator. Diese Mizellen bestehen meist aus nur etwa 100 Emulgatormolekülen und enthalten zum Teil auch Monomer. Entsprechend existieren belegte und unbelegte Mizellen (10^{14} bis 10^{15} cm^{-3}). Die kontinuierlich gebildeten Initiatormoleküle dringen nun nicht in die Monomertröpfchen ein (Unterschied zur Suspensionspolymerisation), sondern starten die Polymerisation im Innern der belegten Mizellen. Der Grund hierfür besteht darin, dass die Summe der Oberflächen der Mizellen größer ist, als die Gesamtoberfläche der Monomertröpfchen. Die Polymerisation in den belegten Mizellen lässt die Mizellen anwachsen. Entropische Effekte als treibende Kraft führen dazu, dass die durch die Polymerisation verbrauchten Monomere durch weitere Monomere aus den Monomertröpfchen ersetzt werden. Während in dieser Phase die Bruttopolymerisationsrate noch steigt (Abbildung 1.21.), wird sie konstant, wenn durch das Wachstum der belegten Mizellen die Emulgatormoleküle der unbelegten Zellen aufgebraucht sind.

In dieser Phase der Polymerisation (Beginn der Phase 2) sind etwa 10 % des Monomers umgesetzt. Das Reaktionsgemisch besteht aus Monomertröpfchen und Mizellen, in denen sich mit Monomer gequollenes Polymer befindet. Das Verhältnis von Monomertröpfchen und Latexteilchen, wie die belegten Mizellen nun genannt werden, beträgt 10^{14} zu 10^{10} . Dadurch, dass die Initiatorzerfallsrate nicht gesunken ist, dringt etwa alle 10 Sekunden ein Initiatormolekül in ein Latexteilchen ein. In jedem Latexteilchen kann aufgrund der Größe der Teilchen und der Geschwindigkeit der Termination der Polymerisation durch Rekombination der Radikale nur ein oder kein Radikal existieren. Statistisch gesehen erfolgt in einem Latexteilchen alle 20 Sekunden ein Polymerisationsstart, wobei die Polymerisation nach 10 Sekunden durch ein erneut eindringendes Radikal gestoppt wird. Danach ist das Latexteilchen für 10 Sekunden tot, bis wieder ein Radikal den Weg in das Latexteilchen findet. Da die Diffusionsrate der Monomere und die Polymerisationsrate unverändert bleiben, bilden sich in dieser Phase Polymere mit ähnlichen Molekulargewichten. Die Phase 2 endet entweder dadurch, dass kein Initiator mehr in der Lösung vorhanden ist, oder wenn alle Monomertröpfchen aufgebraucht sind. Wenn die Initiatorkonzentration groß genug ist, endet die Phase 2, weil kein Monomer mehr in die Mizellen diffundiert.

Ab diesem Zeitpunkt sinkt die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit bis die Polymerisation endet. Dabei werden nur noch die in den Mizellen enthaltenen Monomere umgesetzt (Phase 3).

Das Dreiphasenmodell von Harkins stimmt nicht mit allen experimentellen Daten überein, jedoch gibt es einen guten Überblick über die Abläufe der Emulsionspolymerisation. Auf weitere Effekte, die durch Regler und Temperaturveränderung entstehen, soll hier nicht weiter eingegangen werden^[140-142].

Die Vorteile der Emulsionspolymerisation gegenüber der Suspensionspolymerisation für die Bildung von Polymerlatizes für photonische Kristalle bestehen hauptsächlich in deren Größe. Desweiteren kann man über die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation, die von den Konzentrationen des Initiators, des Emulgators und des Monomers abhängt, höhere Polymerisationsgrade erreichen^[142].

Für die Monodispersität der erhaltenen Teilchen sind die Verhältnisse bei der Nukleation der ersten Partikel entscheidend. Je nachdem, wie kontrolliert der Prozess der Nukleation abläuft, so ist die Größenverteilung der Partikel am Ende der Reaktion. Man unterscheidet zwei Nukleationsmechanismen: Die mizellare Nukleation und die homogene Nukleation^[143-150].

Die in der wässrigen Phase gespaltenen Initiatorradikale dringen bei der mizellaren Nukleation als nacktes Radikal oder als Oligomerradikal in eine Mizelle ein und starten dort die Polymerisation. Normalerweise wird jede hundertste bis tausendste Mizelle auf diese Weise zu einem monomergequollenen Latexteilchen wachsen. Nicht mit Polymer gefüllte Mizellen geben in der Wachstumsphase ihre Emulgatorradikale an wachsende Mizellen ab. Die Partikelnukleation endet, wenn alle unbeladenen Mizellen verbraucht sind. Ab diesem Zeitpunkt bleibt die Partikelkonzentration konstant.

Bei der homogenen Nukleation wachsen Oligomerradikale aus wasserlöslichen Monomeren in wässriger Phase solange, bis sie aus dieser ausfallen. Dieser Prozess findet als Einteilchenprozess statt, so dass man von Homonukleation spricht. Ein ausgefallenes Teilchen wird sofort von Emulgatorradikalen stabilisiert, so dass sich ab diesem Zeitpunkt die wachsenden Teilchen wie oben beschrieben verhalten.

Ein Unterschied der beiden Nukleationsmechanismen besteht demnach nur in der ersten Phase, der Bildung beladener Mizellen. Für die Monodispersität der Polymerlatizes wurde jedoch gefunden, dass gut wasserlösliche Monomere eine breitere Größenverteilung bewirken.

In dieser Arbeit wird eine Variante der Emulsionpolymerisation benutzt, deren Charakteristika noch weitere Vorteile gegenüber der Emulsionspolymerisation versprechen^[140,141]: Die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation (SFEP, engl.: surfactant free emulsion polymerization). Der große Vorteil der SFEP gegenüber der Emulsionspolymerisation ist, dass sie frei von zusätzlichen Detergentien ist. Detergentien können die Latizes ab einer bestimmten Konzentration miteinander verkleben lassen, so dass die Sedimentation der Kugeln zu photonischen

Strukturen aussichtslos wäre. Die mit SFEP hergestellten Latizes besitzen keine Oberfläche aus Emulgator. Stattdessen verfügen sie über eine Oberflächenladung, die bei der Sedimentation zu einer Abstoßung der Kugeln führt. Dadurch gleiten die Kugeln aneinander vorbei und können bei der Einengung der wässrigen Phase durch Verdunstung als kubisch dichteste Packung kristallisieren. Außerdem ist der Zeitraum von der Initiation bis zur Latexbildung relativ kurz. Er liegt im Minutenbereich. Dadurch erhält man eine engere Verteilung der Größe der Polymerlatizes. Durch zugegebene Regler kann das Molekulargewicht wie bei der Emulsionspolymerisation kontrolliert werden.

1.2.2. Dispersionspolymerisation

Die Dispersionspolymerisation ist eine weitere Möglichkeit, monodisperse Partikel zu erhalten. Allerdings liegt die Größenordnung der Partikeldurchmesser zwischen 1 und 50 μm ^[151-155]. Polymerpartikel aus der Dispersionspolymerisation haben darüber hinaus einen anderen Stabilisierungsmechanismus. Während die Kolloide aus der Emulsionspolymerisation elektrostatisch stabilisiert sind, ist die Stabilisierung der Polymerpartikel hier sterisch. Sterische Stabilisierung resultiert aus der Löslichkeit eines Polymers (Stabilisator) an der Oberfläche der Partikel in dem umgebenden Medium. Dieses kann sowohl wässrig, als auch organisch sein. Bei einer Annäherung zweier Partikel durchdringen sich die löslichen Polymerketten an den Oberflächen, was zu einer osmotischen Disbalance zwischen dem umgebenden Medium und dem Durchdringungsvolumen führt. Um diese auszugleichen, diffundiert Lösungsmittel in diesen Durchdringungsbereich und presst die Partikel auseinander, bis die Polymerketten sich nicht mehr berühren. Die Schicht der gelösten Polymere beträgt etwa 10 nm. Dies reicht aus um Partikel mit Durchmessern bis zu 10 μm zu stabilisieren^[156].

Im Folgenden soll der Mechanismus der Dispersionspolymerisation von Styrol mit 2-Hydroxypropylcellulose (HPC) und Dibenzoylperoxid betrachtet werden^[151-153].

Die Dispersionspolymerisation beginnt in einem homogenen Medium. In Abbildung 1.22. sind die Stationen des Mechanismus dargestellt. Monomer, Stabilisator und Initiator sind im Lösungsmedium gelöst. Der temperaturinitiierte Zerfall des Initiators und die anschließende Abstraktion eines Wasserstoffradikals von der Kette der HPC generiert Radikale am Stabilisator. Durch diese Radikalbildung kommt es neben einer Lösungspolymerisation auch zu einer Kammpolymerisation, die solange andauert, bis die Kammpolymere aus der Reaktionslösung ausfallen und zu Keimen nukleieren. An diese lagern sich sowohl die Lösungspolymere, als auch die weiter gebildeten Kammpolymere an. Ab einer bestimmten Größe werden die Polymerpartikel attraktiv für das eingesetzte Monomer, wenn sich Monomer und das entsprechen-

de Polymer gut mischen. Eine Polymerisation in Lösung und innerhalb dieser dann gequollenen Teilchen ist erst beendet, wenn alles Monomer in Lösung verbraucht und in den Partikeln polymerisiert ist.

Für diese Polymerisationsmethode sind viele Nukleationsmechanismen postuliert, die je nach Art der Stabilisatoren, Lösungsmittel und Monomere mehr oder weniger zutreffend sind. Für diese Arbeit wird von einer schnellen Homonukleation der entstehenden Kammpolymere ausgegangen, die nach einer gewissen Zeit Sekundärkoagulate bilden, die während der Polymerisation gleichmäßig und ohne Sekundärnukleation wachsen.

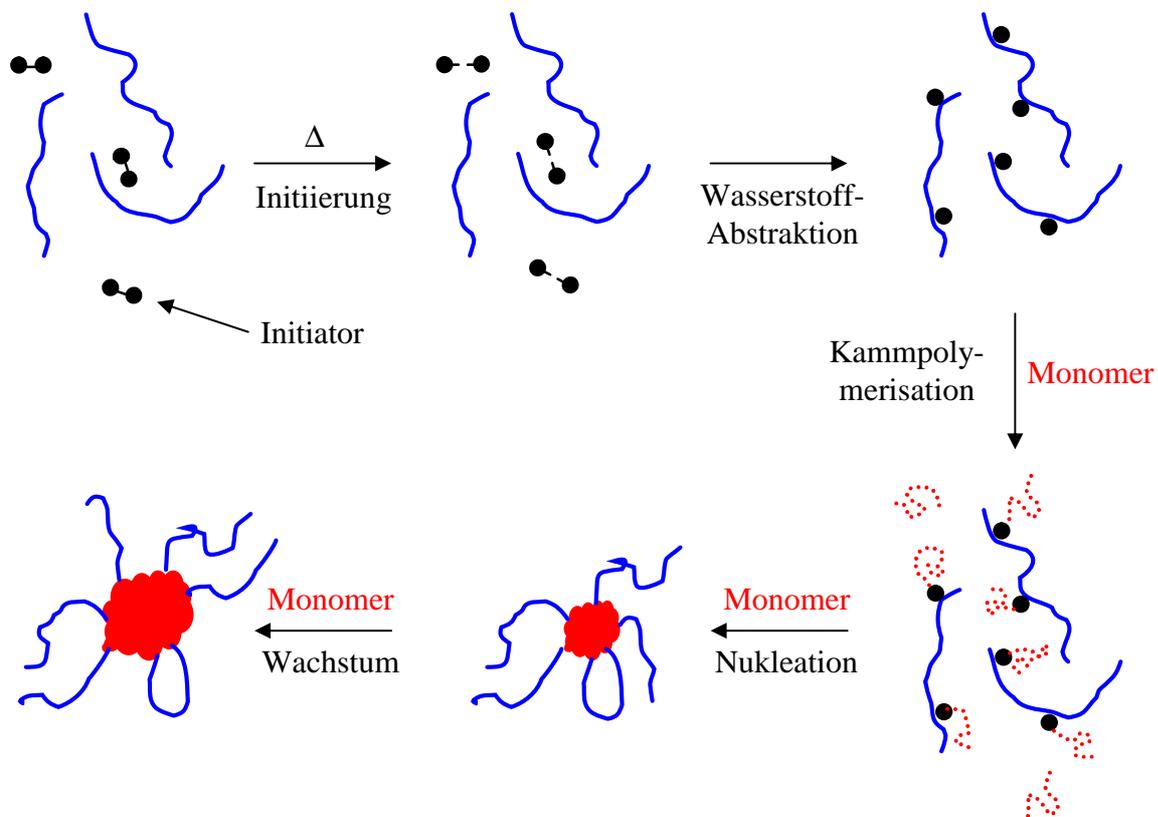


Abbildung 1.22.: Mechanismus der Dispersionspolymerisation^[151]

Die Schwierigkeit der Kontrolle der Monodispersität der resultierenden Partikel liegt in der Tatsache, dass die Nukleationskeime aus einer homogenen Lösung ausfallen, während die Bedingungen bei der Emulsionspolymerisation bereits mehrphasig sind. Mit den geeigneten Polymerisationsparametern ist es jedoch auch mit dieser Methode möglich, hoch monodisperse Polymerpartikel zu generieren.

1.3. Motivation und Zielsetzung

Photonische Kristalle sind Materialien von hochaktuellem Forschungsinteresse. Daraus resultiert die Motivation mit den Mitteln, die die makromolekulare Chemie zu bieten hat, photonische Strukturen herzustellen, die mit elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich interagieren. Aus früheren Arbeiten hat sich für diese Zwecke die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation bewährt. Mit dieser Methode ist es möglich, monodisperse Kolloide herzustellen, die, kristallisiert, als künstliche Opale bezeichnet werden und als dreidimensionaler photonischer Kristall angesehen werden können.

Allgemeine Ziele dieser Arbeit bestehen darin, die chemische Synthese von monodispersen Polymerlatizes und die vorhandenen Kristallisationsmethoden zu verbessern, auszubauen und zu kombinieren. Auf diese Weise sollen photonische Kristalle generiert werden, die eine Funktion auf dem Gebiet der Optoelektronik erschließen.

Die dafür nötigen speziellen Aufgaben sind im Folgenden aufgelistet:

- Das Spektrum der Polymerisationsmethoden soll erweitert werden, so dass Polymerlatizes mit Durchmessern größer 500 nm hoch monodispers erhalten werden können.
- Die Variationsmöglichkeiten der Monomere hinsichtlich Brechungsindex, Temperaturstabilität, Einbau von Farbstoffen und Lösemittelbeständigkeit der Polymerlatizes sollen ausgebaut werden. Auf diese Weise sollen mit den unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Kolloide gezielte Funktionen der Kristalle erzeugt werden. Darüber hinaus steht eine größere Vielfalt für die Herstellung von funktionellen Heterostrukturen zur Verfügung.
- Die Kristallisationsmethoden sollen unter Berücksichtigungen neuer Verfahren und der Weiterentwicklung im eigenen Labor den hohen Standard der Arbeitsgruppe auf diesem Gebiet ausbauen. Damit soll die Herstellung hochwertiger Kolloidkristalle mit homogener Dicke und großer Fläche erlaubt werden.
- Die Herstellung invertierter Opale soll durch die Verwendung großer Kolloide für die Kristallisation dazu dienen, die photonischen Bandlücken höherer Ordnung in den sichtbaren Bereich des Spektrums zu verlagern.

2. Allgemeiner Teil

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit funktionalen, dreidimensionalen photonischen Kristallen aus Polymerlatizes. Zu diesem Zweck werden in einem ersten Schritt spezielle Untersuchungen zur Herstellung von Polymerlatizes unterschiedlicher Größe und Oberflächenbeschaffenheit durchgeführt. Zusätzlich werden die Materialeigenschaften der Polymere wie Glasübergangstemperatur und Brechungsindex untersucht. In einem zweiten Schritt werden Kristallisationseigenschaften und -methoden von Polymerlatizes analysiert. Neben der Synthese und der Kristallisation von Polymerlatizes ist die Herstellung von funktionalen photonischen Kristallen und deren Charakterisierung ein dritter Schwerpunkt der Untersuchungen. Die hergestellten Strukturen können als Vorläufer von optoelektronischen Bauteilen eine „high-end“- oder als farbgebende Pigmente eine „low-end“-Anwendung erfahren.

Photonische Kristalle haben die Eigenschaft, durch eine periodische Änderung des Brechungsindex mit elektromagnetischer Strahlung zu interagieren. Die periodische Änderung des Brechungsindex resultiert in Kolloidkristallen aus der Anordnung der Polymerlatizes. Liegt der Durchmesser der Polymerlatizes im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts, so werden unter Bragg-Bedingungen bestimmte Wellenlängen des sichtbaren Lichts reflektiert. Diese Wellenlängen bzw. die reflektierten Farben sind für getrocknete Kolloidkristalle direkt abhängig vom Durchmesser der kristallisierten Kolloidpartikel. Der sichtbare Eindruck eines Kolloidkristallfilms ist der einer brillant gefärbten Oberfläche.

Die Herstellung von Kolloidkristallen aus Polymerlatizes setzt bestimmte Anforderungen an das zu kristallisierende Gesamtsystem voraus. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der flüssigen Phase, aus der die Kristallisation erfolgt, sind dabei ebenso entscheidend wie die Eigenschaften der zu kristallisierenden Polymerlatizes. Die Synthese bietet hier eine Vielzahl von Möglichkeiten, gezielte Materialeigenschaften für bestimmte Anforderungen einzustellen.

2.1. Herstellung von monodispersen Polymerlatizes

Für die Herstellung von Polymersuspensionen mit monodispersen Polymerlatizes, die zur Kristallisation geeignet sind, gibt es mehrere Methoden. In dieser Arbeit werden die Emulsionspolymerisation und die Dispersionspolymerisation zum Forschungsgegenstand gemacht.

Als Monomere werden hauptsächlich Methacrylate eingesetzt. Diese Monomere weisen dieselbe polymerisierbare Gruppe auf und geben die Möglichkeit zu einer breiten chemischen Variation in den Seitenketten. Dadurch ist gewährleistet, dass die Polymerisation auf gut ausgearbeitete Basisparameter eingestellt werden kann, während die Seitenketten je nach Anforderung der chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften der Polymere variiert werden können.

2.1.1. Homopolymerisationen mit emulgatorfreier Emulsionspolymerisation

In dieser Arbeit ist die Emulsionspolymerisation die wichtigste Polymerisationsmethode. Mit ihr können zum einen hoch monodisperse Polymerlatizes erhalten werden. Zum anderen sind diese in wässriger Phase suspendiert. Zusätzlich sind Polymerlatizes aus der Emulsionspolymerisation elektrostatisch stabilisiert. Die Oberfläche der einzelnen Partikel ist mit gleichen Ladungen besetzt, so dass sich die Polymerlatizes abstoßen. Diese Ladungen stammen in der konventionellen Emulsionspolymerisation aus den hydrophilen Kopfgruppen des eingesetzten Emulgators. Mit diesen Eigenschaften sind die wichtigsten Voraussetzungen für eine Kristallisation der Polymerlatizes erfüllt.

Für eine weitere Spezialisierung hinsichtlich der Kristallisation, sowie der Herstellung monodisperser Partikel wird eine spezielle Methode der Emulsionspolymerisation angewendet. Es handelt sich dabei um die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation (SFEP: surfactant-free emulsion polymerization). Bei dieser Methode wird auf den Zusatz von Emulgator verzichtet. Die für die Stabilität der Polymerlatizes notwendigen Detergentien werden vielmehr erst bei der Polymerisation gebildet. Die bei der Polymerisation entstehenden Oligomere ersetzen den Emulgator. Diese besitzen eine hydrophile Kopfgruppe bestehend aus dem Initiatorrest und einem hydrophoben Schwanz aus Oligomethacrylat. Damit ist die Partikeloberfläche wie bei der konventionellen Emulsionspolymerisation mit Ladungen besetzt. Der Verzicht auf den Emulgator hat einerseits den Vorteil, dass jede Ladung auf der Oberfläche der Polymerlatizes molekular gebunden ist. Auf diese Weise wird vermieden, dass der Emulgator während der Lagerung oder der Kristallisation ausschwitzt und die Stabilisierung der Polymerlatizes verringert. Andererseits ist die Nukleation des Polymers aus der flüssigen Phase während der Synthese günstiger für die Bildung monodisperser Latizes. Wie im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch beschrieben wird, ist dadurch auch eine monomerabhängige Größenkontrolle möglich.

In Abbildung 2.1. ist der Mechanismus der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation erklärt:

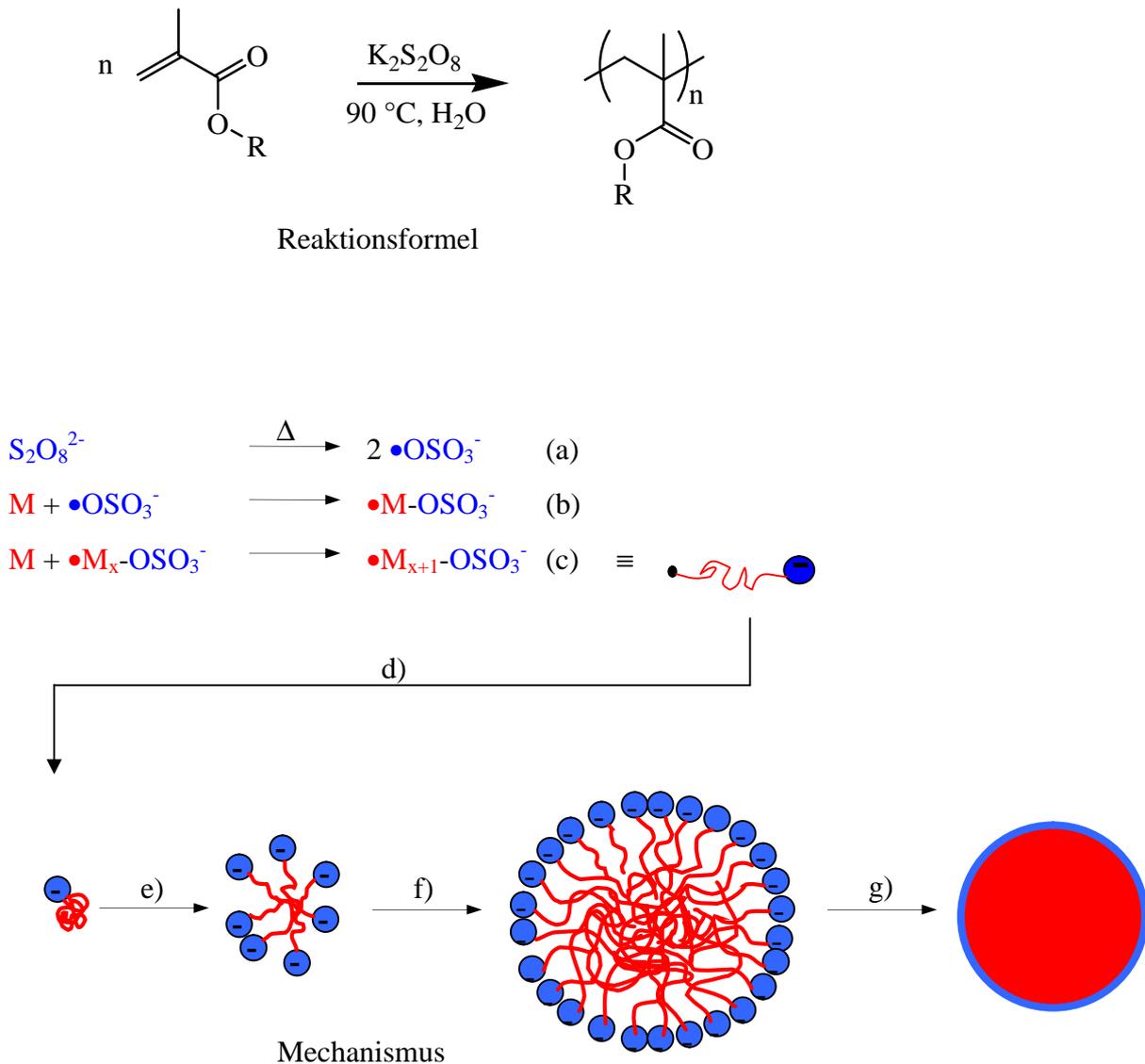
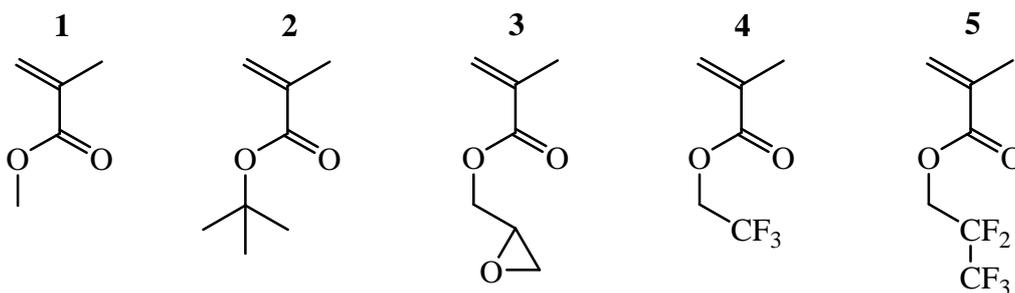


Abbildung 2.1.: Mechanismus der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation

Die thermische Spaltung eines wasserlöslichen, ionischen Initiators (a) startet die radikalische Polymerisation (b). Durch Monomer, das nicht in den Monomertröpfchen, sondern zu einem geringen Teil in Wasser gelöst ist, wachsen die gestarteten Polymerketten. Es bilden sich Oligomere (c), die aufgrund ihrer Struktur als grenzflächenaktive, anionische Emulgatoren angesehen werden können. Wenn die wachsenden Oligomere wegen ihrer Länge eine bestimmte Lösungsgrenze erreichen, bilden Sie Nukleationskeime (d). Da diese wegen ihres extremen Krümmungsradius' und der niedrigen Oberflächenladungsdichte nicht in kolloidaler Lösung stabil sind, koagulieren sie mit anderen Nukleationskeimen (e). Dieser Prozess dauert solange an, bis sich kolloidal stabile Teilchen bilden. Ab diesem Stadium ist der Polymerisationsprozess identisch mit dem der konventionellen Emulsionspolymerisation. Das Partikelwachstum in den so entstandenen Latexpartikeln wird nun durch in Wasser gelöstes Monomer und ge-

bildete Oligomere unterhalten (f). Dies geschieht solange, bis die großen Monomertröpfchen verbraucht sind, so dass die Polymerisation in den Latexpartikeln nur noch durch in den Latexpartikeln gelöstes Monomer unterhalten wird (g). Die Polymerisation im Innern eines Latexteilchens kann nur fortschreiten, solange sich gerade ein radikalisches Kettenende in der Kugel befindet. Dringt ein weiteres Radikal in die Kugel ein, so endet die Polymerisation durch Rekombination oder Disproportionierung und kann erst durch ein erneut in das Teilchen eindringendes Initiatorradikal gestartet werden.

Die elektrostatisch stabilisierten Polymerlatizes in dieser Arbeit werden mit emulgatorfreier Emulsionspolymerisation in Wasser als Lösungsmittel synthetisiert. Dazu wird eine Initiatorlösung aus Kaliumperoxodisulfat und voll entsalztem Wasser (MilliQ-Qualität) bei 90 °C mit Stickstoff begast. Übliche Konzentrationen des Initiators betragen zwischen 6 und 30 mmol/l, bezogen auf das Lösungsmittel. Nachdem die Begasung beendet ist, werden zwischen 0,1 und 5 mol/l Monomer, bezogen auf das Lösungsmittel, addiert. Die Monomer-Initiator-Verhältnisse liegen damit zwischen 3:1 und 850:1. Die sehr niedrigen Monomer-Initiator-Verhältnisse verwundern zunächst und lassen geringen Erfolg vermuten. Hier muss jedoch bedacht werden, dass die Polymerisation nicht in Lösung, sondern in einem zweiphasigen System abläuft. Die Molekulargewichte hängen hier von der Polymerisationskinetik in den Latexpartikeln, und der Zeit zwischen dem Eintritt zweier Initiatormoleküle in die Partikel ab (siehe Kapitel 2.1.2.3.). Diese Prozesse sind jedoch nicht vom Monomer-Initiator-Verhältnis abhängig. Da die absolute Initiatorkonzentration nur innerhalb einer halben Dekade variiert wird, ist der Effekt auf die Molekulargewichte gering.



1: Methyl methacrylat (MMA)

2: *tert.*-Butyl methacrylat (*t*BMA)

3: Glycidyl methacrylat (GlyMA)

4: 2,2,2-Trifluorethyl methacrylat (TFEMA)

5: 1*H*,1*H*-Pentafluorpropyl methacrylat (PFPMA)

Abbildung 2.2.: Ausgewählte Methacrylate für die Herstellung von Polymerlatizes

Mit der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation werden in dieser Arbeit eine Reihe von Monomeren polymerisiert. In Abbildung 2.2. sind die Monomere, die in dieser Arbeit zum Einsatz gekommen sind, dargestellt. Die Auswahl der Monomere fand im Hinblick auf eine ausgedehnte Variation der chemischen Struktur der Seitenketten statt. Die Wahl fiel dabei auf zwei Monomere mit Alkylkette (**1** und **2**), zwei Monomere mit fluorierten Alkylketten (**4** und **5**) und ein Monomer mit einer funktionellen Epoxidgruppe (**3**).

Die chemischen Eigenschaften der Seitenketten beeinflussen die Eigenschaften der Polymerlatizes und dadurch auch die Eigenschaften der getrockneten Kolloidkristalle. Die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Polymerlatizes und der Funktionalität der photonischen Kristalle werden in den Kapiteln 2.3. und 2.4. beleuchtet. Dort werden auch Möglichkeiten zur Vernetzung und die Vernetzer selbst vorgestellt.

In Tabelle 2.1. sind einige der hergestellten Polymersuspensionen mit unvernetzten Homopolymeren aufgelistet. Neben der Bezeichnung des Polymers sind die Größe der Latexpartikel, die Ansatzgröße, bezogen auf das Lösungsmittel Wasser, und die Monomervolumina angegeben. Die Ansatzgrößen zwischen 6 und 1200 ml sind ohne Veränderungen des Reaktionsaufbaus skalierbar. Für die weniger wohlfeilen Monomere **3** bis **5** werden aus Kostengründen nur 6 ml-Ansätze polymerisiert. Mit der Erfahrung aus den Polymerisationen der Monomere **1** und **2** ist allerdings als sicher anzusehen, dass auch diese Polymerisationen in größerem Maßstab durchgeführt werden können.

Tabelle 2.1.: Auflistung repräsentativer Dispersionen von monodispersen Polymerlatizes mit deren Größen und Reaktionsvolumina

Name	Polymer	Ansatzgröße [ml]	Monomervolumen [ml]	Partikelgröße [nm]
P1-01	MMA	6	0,2	193
P1-02	MMA	6	0,3	229
P1-03	MMA	6	0,6	297
P1-04	MMA	6	1,2	346
P1-05	MMA	6	1,4	389
P1-06	MMA	6	2,8	471
P1-07	MMA	6	3	492
P1-08	MMA	150	4	199
P1-09	MMA	150	8	251
P1-10	MMA	150	12	300
P1-11	MMA	150	30	357
P1-12	MMA	150	40	386
P1-13	MMA	150	50	431
P1-14	MMA	1200	50	219
P1-15	MMA	1200	80	248
P1-16	MMA	1200	100	273
P1-17	MMA	1200	300	392
P2-01	<i>t</i> BMA	6	0,1	243
P2-02	<i>t</i> BMA	6	0,3	307
P2-03	<i>t</i> BMA	6	0,4	370
P2-04	<i>t</i> BMA	6	0,6	406
P2-05	<i>t</i> BMA	6	0,5	457
P2-06	<i>t</i> BMA	6	0,8	496
P3-01	GlyMA	6	0,1	180
P3-02	GlyMA	6	0,2	222
P3-03	GlyMA	6	0,3	285
P4-01	TFEMA	6	0,3	300
P4-02	TFEMA	6	0,4	354
P4-03	TFEMA	6	0,5	387
P4-04	TFEMA	6	1	472
P4-05	TFEMA	6	1,3	519
P4-06	TFEMA	6	2	714
P5-01	PPFMA(*)	6	0,2	264
P1-18	MMA mit 28 mmol/l	150	5	252
P1-19	MMA mit 28 mmol/l	150	20	401
P1-20	MMA mit 28 mmol/l	150	40	517
P1-21	MMA mit 28 mmol/l	150	60	570

(*) Dieses Monomer ist nur vernetzt monodispers erhalten worden (Addition von 5 mol% Ethylenglykol bismethacrylat).

2.1.2. Genauere Untersuchung der Synthesemethode und der Produkte

Im folgenden Kapitel wird die in Kapitel 2.1.1. vorgestellte Synthesemethode der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation anhand der Produkte näher untersucht. Durch die Betrachtung der Partikelgröße unter dem Einfluss von Konzentration und Art der Monomere werden einige theoretische Zusammenhänge für ausgewählte Monomere nachvollzogen. Schließlich werden die Molekulargewichte der Polymere, sowie die thermische Stabilität und die Oberflächenladung der Kolloide bestimmt. Zuletzt werden die Oberflächeneigenschaften der Latexpartikel über die Messung der rheologischen Charakteristika der Dispersionen bei unterschiedlichen Feststoffgehalten überprüft und mit der Theorie verglichen.

2.1.2.1. Bestimmung der Partikelgröße

Das Reaktionssystem der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation ist außerordentlich robust gegenüber Einflüssen wie veränderte Initiatorkonzentration, Monomerkonzentration, Salzgehalt bzw. Ionenstärke. So ist selbst eine Polymerisation ohne vorherige Entgasung von Sauerstoff möglich. Hinsichtlich der Größe der gebildeten Polymerlatizes haben diese Faktoren jedoch einen großen Einfluss. Daher ist mit der Variation dieser Faktoren die Größe veränder- und einstellbar. Für die Anwendung der Polymerlatizes zur Kristallisation zu photonischen Kristallen für sichtbares Licht, benötigt man Durchmesser von 180 nm bis 1 μm . Während dieser Arbeit sind mit emulgatorfreier Emulsionspolymerisation Polymerlatizes mit Durchmessern von 180 bis 720 nm hergestellt worden.

Größenbestimmung durch Bragg-Streuung

Für die Bestimmung der Größe der Kolloide werden in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich Untersuchungen an getrockneten Kolloidkristallen herangezogen. Dabei bedient man sich der Tatsache, dass an den Gitterebenen eines Kristalls aus Polymerlatizes Bragg-Streuung auftritt. Die Kristalle werden in Transmission oder Reflektion untersucht, wobei die gemessene Absorption bei Transmissionsmessungen auf Mehrfachstreuung und Bragg-Reflektion beruht. Bei Reflektionsmessungen wird die reine Bragg-Reflektion gemessen. In Abbildung 2.3. ist der Messaufbau der Transmissions- und Reflektionsmessungen beschrieben.

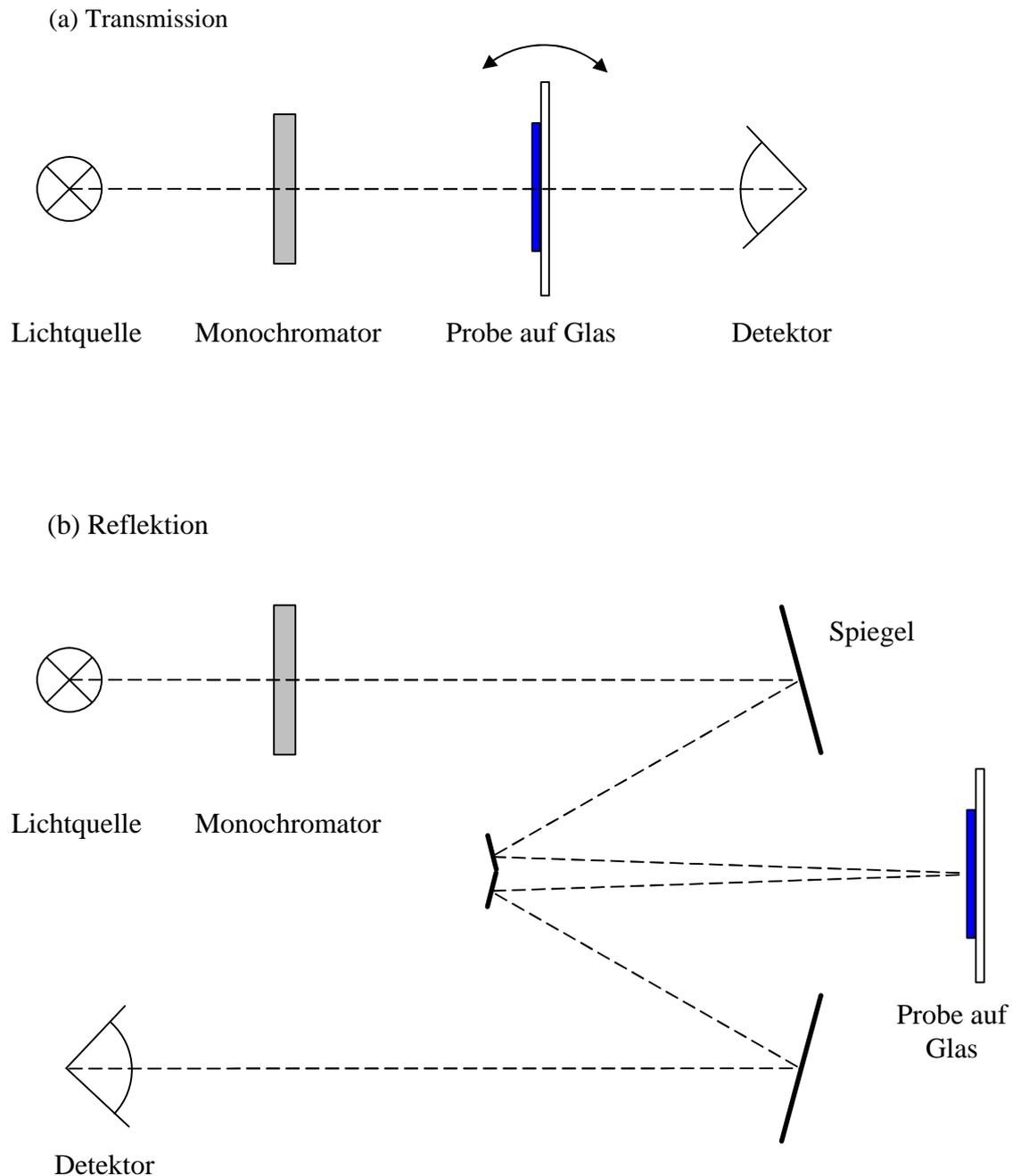


Abbildung 2.3.: Messaufbau der Transmissions- (a) und Reflektionsexperimente (b)

Die Wellenlänge der Bragg-Reflektion erster Ordnung ist dem Durchmesser der Polymerlatizes direkt proportional. Aus den aufgenommenen Transmissions- oder Reflektionsspektren der Kolloidkristallfilme ist über die Gleichung (7) (siehe Kapitel 1.1.2.) der Partikeldurchmesser aus dem Maximum erster Ordnung zu berechnen.

Im Arbeitskreis Zentel ist nur ein UV-VIS-Spektrometer mit einem Wellenlängenbereich von 200 bis 900 nm zugänglich. Daher ist die Bestimmung der Durchmesser der Polymerlatizes ab etwa 400 nm mit Bragg-Peaks jenseits von 900 nm über diese Methode nicht mehr möglich.

Das Maximum erster Ordnung befindet sich somit für größere Kolloide außerhalb des Messbereichs.

Ist das Maximum der ersten Ordnung nicht mehr detektierbar, wird die Berechnung der Durchmesser über die Feinstruktur der Bragg-Reflektion zweiter Ordnung durchgeführt. So wie die Bragg-Reflektion erster Ordnung proportional zum Durchmesser der Polymerlatizes ist, sind auch die Maxima der Feinstruktur der Bragg-Reflektion zweiter Ordnung proportional zum Maximum erster Ordnung bzw. proportional zum Durchmesser (siehe Kapitel 2.2.3.).

Größenbestimmung durch Lichtstremethoden

Die Bestimmung der Partikelgröße durch dynamische Lichtstremethoden in Suspension dient in dieser Arbeit zur Absicherung der Ergebnisse, die mit der Bragg-Streuung an kristallisierten Polymerlatizes erhalten wurden. Obwohl die Methode der Größenbestimmung aus UV-VIS-Spektren sehr komfortabel und einfach durchzuführen ist, hat sie doch einige Mängel. So ist es zum Beispiel nicht möglich, Aussagen über die Polydispersität der Polymerlatizes einer Probe zu machen, da hier primär die Qualität der Kristallisation von entscheidender Bedeutung ist. Eine schlechte Kristallisation ergibt einen breiten, schwierig auszuwertenden Bragg-Peak. Der Grund für eine schlechte Kristallisation muss aber nicht ausschließlich auf einer hohen Polydispersität beruhen. Auch die Oberflächenbeschaffenheit und die Stabilisierung der Partikel in Lösung tragen zu einem großen Teil zur Kristallisationsqualität bei. Dadurch ist es unkorrekt, von der Breite des erhaltenen Bragg-Peaks auf die Polydispersität zu schließen. Mit der dynamischen Lichtstreuung ist eine bessere Abschätzung der Polydispersität möglich. Es wurden für diese Arbeit zwei ausgewählte Proben aus unvernetztem Poly(methyl methacrylat) untersucht, deren Kristallisationsverhalten und deren UV-VIS-Spektren als repräsentativ für die übrigen in dieser Arbeit untersuchten Polymersuspensionen zu bewerten sind. Dazu werden die Partikeldurchmesser jeweils mit der Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PCS) und einer MastersizerTM-Messung bestimmt. In Tabelle 2.2. werden die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung mit denen der Bragg-Streuung an getrockneten Kristallen verglichen.

Tabelle 2.2.: Vergleich der Partikeldurchmesser

Probe	d_{Bragg} [nm]	d_{PCS} [nm]	Δd_{PCS} [%]	$d_{\text{Mastersizer}}$ [nm]	$\Delta d_{\text{Mastersizer}}$ [%]
P1-13	431	502	9,1	400	5,0
P1-14	219	230	6,3	237	3,5

Die Werte für die Probe P1-14 stimmen innerhalb der Fehlergrenzen für alle drei Messmethoden sehr gut überein. Bei der Probe P1-13 treten dagegen Abweichungen auf. Dies ist wahrscheinlich auf die Unterschiede der Messmethoden zurückzuführen. Die Photonen-Korrelations-Spektroskopie detektiert die Bewegung der Partikel. Durch die Brown'sche Bewegung und die Diffusion kann auf die Partikelgröße zurückgerechnet werden. Bei dieser Methode misst man jedoch auch die hydrodynamische Hülle um die Polymerlatizes. Da diese von der Oberflächenbeschaffenheit und dem Oberflächenpotential abhängt, ist hier eine mögliche Fehlerquelle zu vermuten. Der Durchmesser erscheint größer als er in Wirklichkeit ist. Der Mastersizer™ benutzt die Methode der Laserbeugung an einzelnen Kolloiden. Durch die unterschiedliche Größe der Partikel verändert sich diese, so dass mit einigem Rechenaufwand aus der Mie-Theorie ebenfalls die Partikelgröße bestimmt werden kann. Dieser Rechenaufwand kann hier zu fehlerhaften Ergebnissen des Durchmessers beitragen. In diesem Fall ist es sogar sehr wahrscheinlich, da irrtümlich mit dem falschen Brechungsindex von 1,53 (real 1,490 für PMMA) gerechnet wurde.

Die Fehler, die aus den Polydispersitäten abgeleitet wurden, sind mit Werten unter 10 % im Bereich des Erwarteten. Dass die Fehler für die Probe P1-13 größer ausfallen, deckt sich mit der Beobachtung, dass die Kristallisation dieser Probe nicht die hohe Qualität aufweist, die man normalerweise sieht. Die Werte der Probe P1-14 dagegen sind die erwarteten guten Ergebnisse, die sich mit der Kristallisationsqualität decken. Die Fehler der Durchmesser der Polymerlatizes werden für qualitativ gute Kristallisationen im Bereich von 3 bis 5 % erwartet^[88].

Abschließend ist zu bemerken, dass eine Evaluation der Partikelgröße über die Bragg-Streuung an Kristallfilmen durchaus sinnvoll und exakt ist. Der Vergleich mit dynamischen Lichtstreuungsmethoden zeigt, dass die Werte innerhalb ihrer Fehlergrenzen übereinstimmen. Die Fehler der Partikelgrößen sind bei der Möglichkeit einer qualitativ hohen Kristallisation mit 3 bis 5 % zu beziffern.

2.1.2.2. Auswirkungen der Polymerisationsparameter

Zur Untersuchung der Größenkontrolle und dem Einfluss der Polymerisationsparameter werden beispielhaft die Polymerisationen von drei Methacrylaten mit unterschiedlichen Seitengruppen betrachtet.

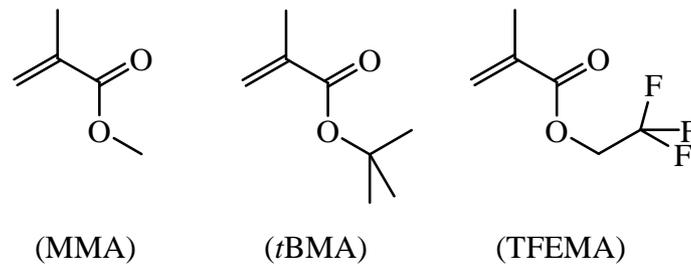


Abbildung 2.4.: Auswahl der untersuchten Monomere

Bei der Auswahl der Monomere wird versucht, eine breite Variation in den Seitenketten abzudecken. In Abbildung 2.4. sind die drei wichtigsten Monomere dieser Arbeit dargestellt. Als einfachstes Methacrylat wird MMA analysiert. Daneben werden die Polymerisationseigenschaften von *t*BMA mit einer sterisch anspruchsvollen Seitengruppe und TFEMA mit einer fluorierten Seitengruppe ermittelt.

Die Herstellung monodisperser Polymerlatizes mit emulgatorfreier Emulsionspolymerisation eröffnet neben anderen Parametern auch eine gezielte Einstellung der Größe. In früheren Arbeiten unserer Arbeitsgruppe wurde die Größe der Polymerlatizes bei konstanter Monomerkonzentration über die Reaktionszeit eingestellt. Durch den Abbruch der Polymerisation mit Luftsauerstoff kann das Wachstum der Polymerlatizes bei einer gewünschten Größe gestoppt werden. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass während der Polymerisation eine Probenahme notwendig wird. Die Probe muss eingetrocknet werden, so dass sich ein Kolloidkristall bildet. Über die Reflektionsfarbe wird der Durchmesser der Partikel bestimmt, wobei dies wegen der Geschwindigkeit des Wachstums der Latizes nicht spektroskopisch, sondern nur mit bloßem Auge erfolgen kann. Das Problem ist also nicht die Probennahme an sich, sondern die Bestimmung der Größe während einer laufenden Polymerisation und dem Zeitpunkt des Abbruchs. Mit diesem Verfahren lässt sich daher nur eine Farbe wie zum Beispiel grün oder rot, nicht aber eine bestimmte Wellenlänge festlegen.

Für die Einstellung einer bestimmten Wellenlänge werden in dieser Arbeit die Polymerisationsparameter verwendet. Auf diese Weise ist es möglich, nach geeigneter Eichung des Reaktionssystems für unterschiedliche Monomere durch Variation von Monomerkonzentration, Ionenstärke, Initiatorkonzentration und Temperatur die Größe der Polymerlatizes innerhalb von ± 20 nm einzustellen.

In Anlehnung an frühere Arbeiten von Ottewill et al.^[140,141], in denen die Polymerisation von Styrol untersucht wurde, werden in dieser Arbeit die Zusammenhänge der Polymerisationsparameter und der resultierenden Partikelgröße diskutiert. Für die drei in Abbildung 2.4. darge-

stellten Monomere soll dabei auch der Unterschied der Wasserlöslichkeit bzw. der Hydrophilie der Monomere und deren Einfluss auf die Polymerisation beleuchtet werden.

Variation der Monomerkonzentration für unterschiedliche Monomere

Die Monomerkonzentration ist ganz offensichtlich die Variable, die die Kugelgröße direkt beeinflusst. Je mehr Monomer eingesetzt wird, desto länger kann in den anfänglich gebildeten Latexpartikeln polymerisiert werden. Das Wachstum der Polymerlatizes endet, wenn alle Monomertröpfchen verbraucht sind. Ab diesem Zeitpunkt ist das gesamte verbliebene Monomer in den Polymerlatizes gelöst und wird dort durch in die Latizes eindiffundierende Initiatorradikale polymerisiert. Trägt man die Größe der Polymerlatizes gegen die Monomerkonzentration auf, so wachsen die Latizes mit einem $\sqrt[3]{\quad}$ -Zusammenhang bezogen auf die Monomerkonzentration. In Abbildung 2.5. sind die Zusammenhänge für die Monomere aus Abbildung 2.4. gezeigt. Für MMA ist die Kurve flach. Für die beiden hydrophoberen Monomere TFEMA und *t*BMA sind sie wesentlich steiler.

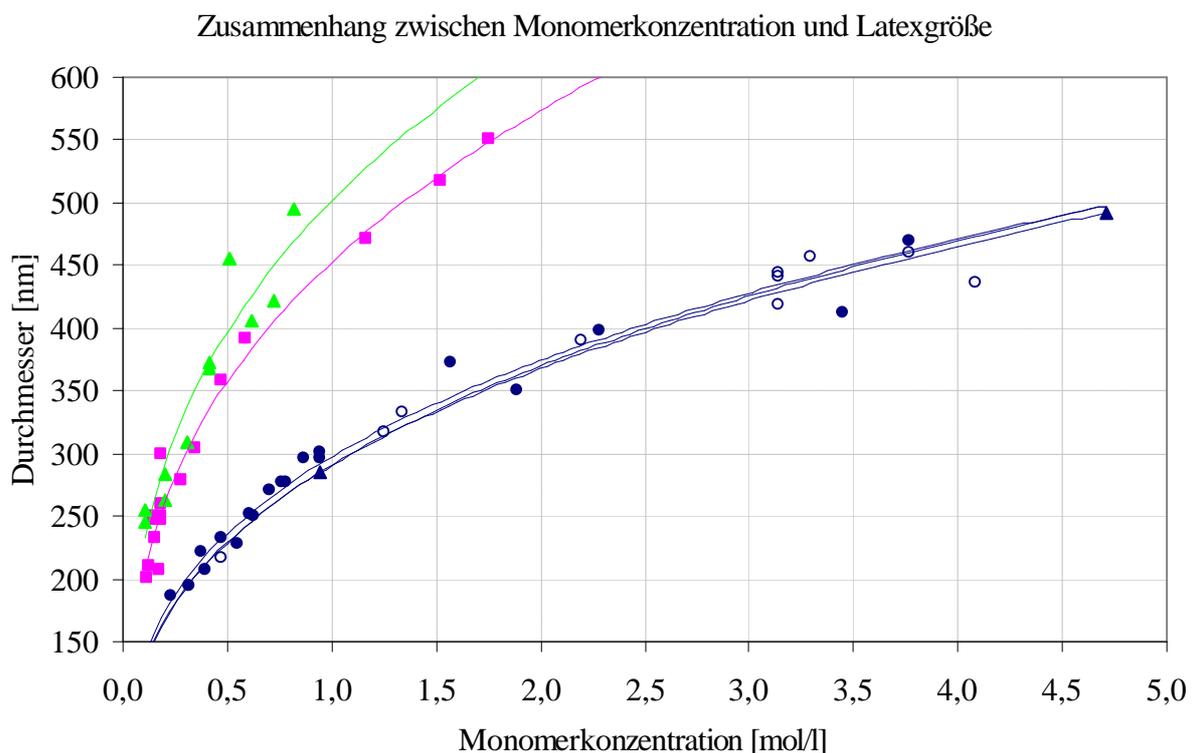


Abbildung 2.5.: Zusammenhang zwischen Monomerkonzentration und Partikeldurchmesser für PMMA (6 mmol/l Initiator (○)), 12 mmol/l (●), 30 mmol/l (▲), PTFEMA (12 mmol/l (■)) und PtBMA (12 mmol/l (▲))

Aus den Graphen für die Polymerisation von MMA bei verschiedenen Initiatorkonzentrationen erkennt man, dass die Latexgröße unabhängig von den hier betrachteten Initiatorkonzentrationen ist.

Wertet man die Steigungen der Graphen für die einzelnen Monomere in einer doppelt logarithmischen Auftragung aus, so erhält man als Steigungen jeweils Werte von etwa 0,33, welche den $\sqrt[3]{\quad}$ -Zusammenhang bestätigen. Durch die logarithmische Auftragung in Abbildung 2.6. sind die unterschiedlich starken Steigungen der Graphen aus Abbildung 2.5. am Wert des y-Achsenabschnitts abzulesen.

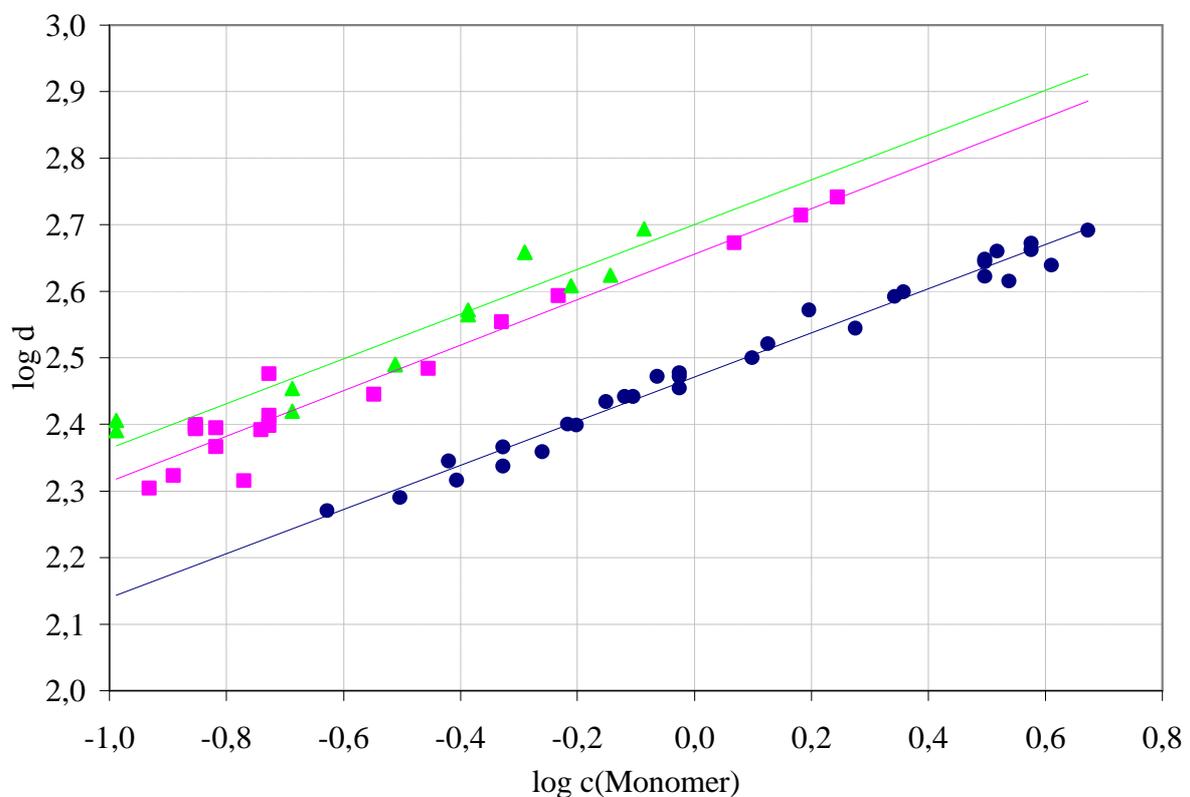


Abbildung 2.6.: Zusammenhang zwischen Monomerkonzentration und Partikeldurchmesser für PMMA (●), PTFEMA (■) und PtBMA (▲)

Die Gleichungen der Regressionsgeraden der Graphen lauten folgendermaßen:

$$\text{PMMA:} \quad \log d = 0,332 \log c(\text{MMA}) + 2,471$$

$$\text{PTFEMA:} \quad \log d = 0,342 \log c(\text{TFEMA}) + 2,656$$

$$\text{PtBMA:} \quad \log d = 0,336 \log c(\text{tBMA}) + 2,700$$

Aus den Auftragungen ist zu erkennen, dass die Polymerisationen von den hydrophoberen Monomeren im Vergleich zu MMA bei gleichen Monomerkonzentrationen größere Latexpar-

tikel liefern. Dies hängt mit der Anzahl der Latexteilchen, die initial gebildet werden, zusammen. Die Anzahl der gebildeten Latexteilchen bestimmt die Partikelkonzentration in der hergestellten Suspension. Trägt man, wie in Abbildung 2.7. gezeigt, die Konzentrationen der Polymerpartikel gegen die Initiatorkonzentration auf, so ist die Partikelkonzentration, wie schon in Abbildung 2.5. gezeigt, unabhängig von der Menge des Initiators. Innerhalb des Initiatorkonzentrationsbereichs, mit dem in dieser Arbeit polymerisiert wird, hat die Konzentration des Initiators keinen Einfluss auf die resultierende Partikelkonzentration. Die Mittelwerte der Partikelkonzentrationen für gleiche Initiatorkonzentrationen nehmen jedoch von MMA zu tBMA in der gleichen Reihenfolge ab, wie die Größen der Polymerlatizes in Abbildung 2.5. für die unterschiedlichen Monomere zunehmen. Die Berechnung der Latexkonzentration erfolgt über die, bei der Polymerisation eingesetzte, Monomerkonzentration und dem Volumen für ein Partikel. Dabei wird vorausgesetzt, dass bei der Polymerisation ein Schrumpfen des Volumens von 20 %^[157] eintritt.

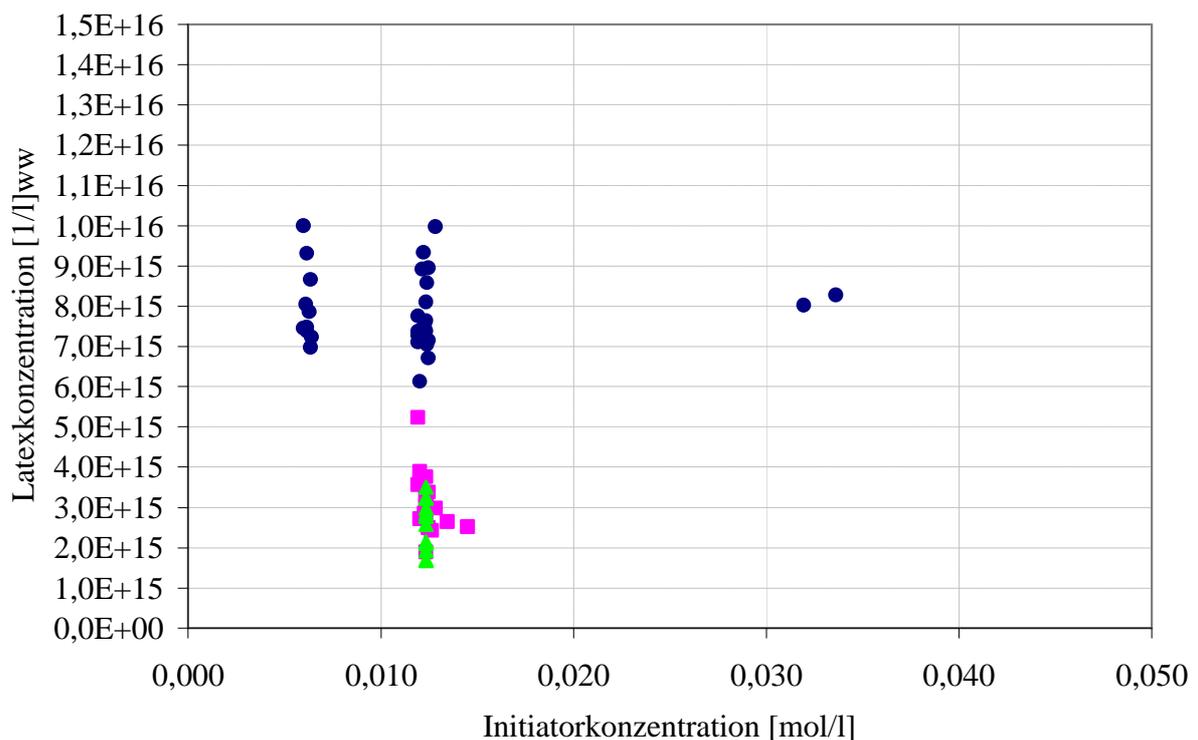


Abbildung 2.7.: Zusammenhang zwischen Latexkonzentration und Initiatorkonzentration für PMMA (●), PTFEMA (■) und PtBMA (▲)

Die Konzentrationen der Polymerlatizes für die einzelnen Monomere ergeben folgende Mittelwerte:

$$\text{PMMA:} \quad (7,88 \pm 0,936) \cdot 10^{15} \text{ l}^{-1}$$

$$\text{PTFEMA:} \quad (3,10 \pm 0,715) \cdot 10^{15} \text{ l}^{-1}$$

$$\text{PtBMA:} \quad (2,56 \pm 0,634) \cdot 10^{15} \text{ l}^{-1}$$

Die Verteilung der Partikelkonzentration ist auf die große Zahl unterschiedlicher Polymerisationsansätze zurückzuführen. Die mittleren Polymerpartikelkonzentrationen unterscheiden sich jedoch signifikant. Der chemische Charakter der Seitenketten hat direkten Einfluss auf die Anzahl der gebildeten Latexpartikel und somit auf die Größe der resultierenden Polymerlatizes.

Variation der Ionenstärke

Der Effekt der Ionenstärke wird anhand der Zugabe von Natriumchlorid (NaCl) zur Reaktionslösung untersucht. Die Definition der Ionenstärke I ist in Gleichung (9) erläutert.

$$I = \sum_i \frac{1}{2} c_i z_i^2 \quad (9)$$

c = Konzentration der Ionen i ; z = Ladung der Ionen i

Alle Ionen in der Reaktionslösung tragen zur Ionenstärke bei. Dazu gehören neben den zusätzlich addierten Salzionen auch die Ionen des wasserlöslichen Initiators. Der Einfluss von zusätzlich addiertem Salz wird anhand von zwei Untersuchungen betrachtet.

Zuerst wird der Einfluss einer variablen Salzkonzentration auf die Latexdurchmesser bei konstanter Monomerkonzentration betrachtet. In Abbildung 2.8. ist dazu die Partikelgröße als Funktion der Ionenstärke aufgetragen.

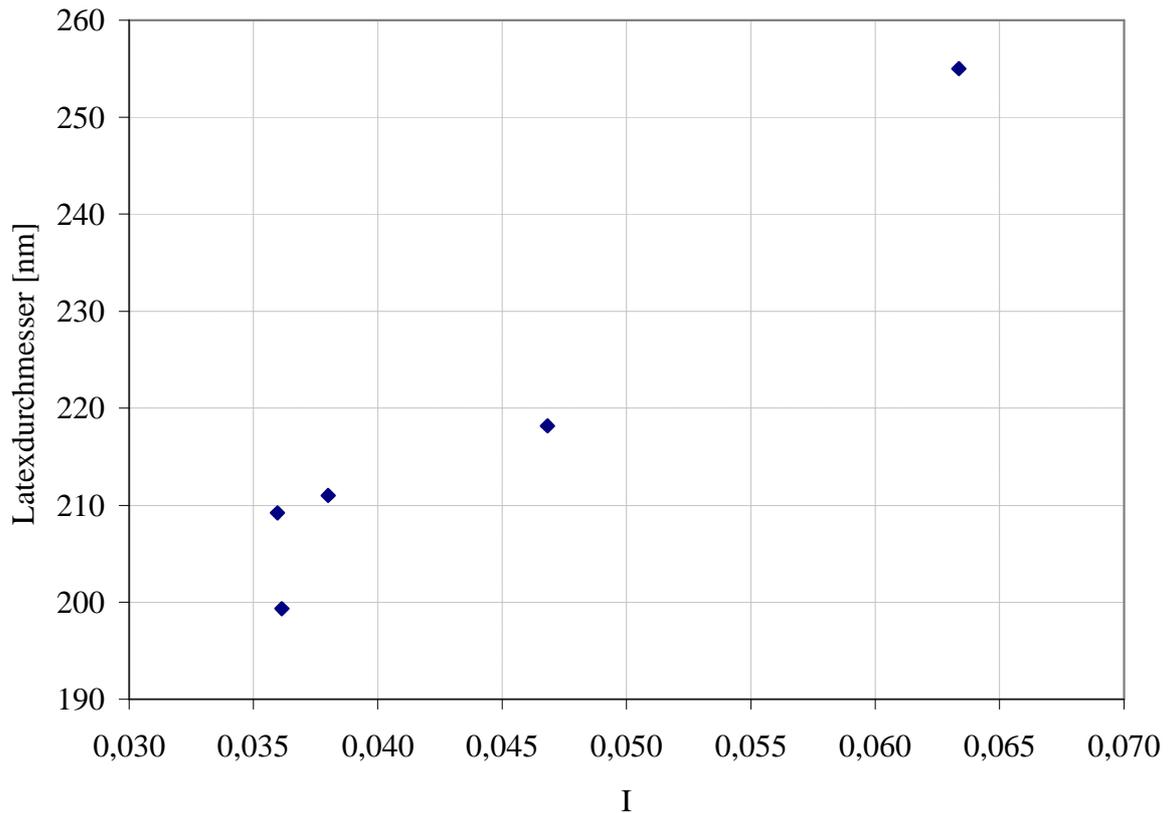


Abbildung 2.8.: Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und Ionenstärke I bei einer Monomerkonzentration von 0,96 mol/l MMA.

Die Partikeldurchmesser steigen ab einer bestimmten Ionenstärke an. Der Beitrag der Ionenstärke des Initiators beträgt in diesem Fall 0,036, so dass die Werte zwischen 0,035 und 0,040 hauptsächlich von der Ionenstärke des Initiators beeinflusst werden. Oberhalb einer Ionenstärke von 0,07 erhält man Polymerlatizes, die nicht mehr optimal kristallisieren, so dass eine spektroskopische Auswertung der Partikelgröße nicht möglich ist.

In einer zweiten Betrachtung wird die Ionenstärke konstant gehalten. Bei Änderung der Monomerkonzentration erhält man ähnliche Zusammenhänge zwischen der Monomerkonzentration und dem Latexdurchmesser, wie bei den Betrachtungen von Monomeren mit unterschiedlichen Seitenketten. In Abbildung 2.9. werden die Werte der Partikelgröße als Funktion der Monomerkonzentration mit und ohne Salzaddition für die Polymerisation von MMA verglichen.

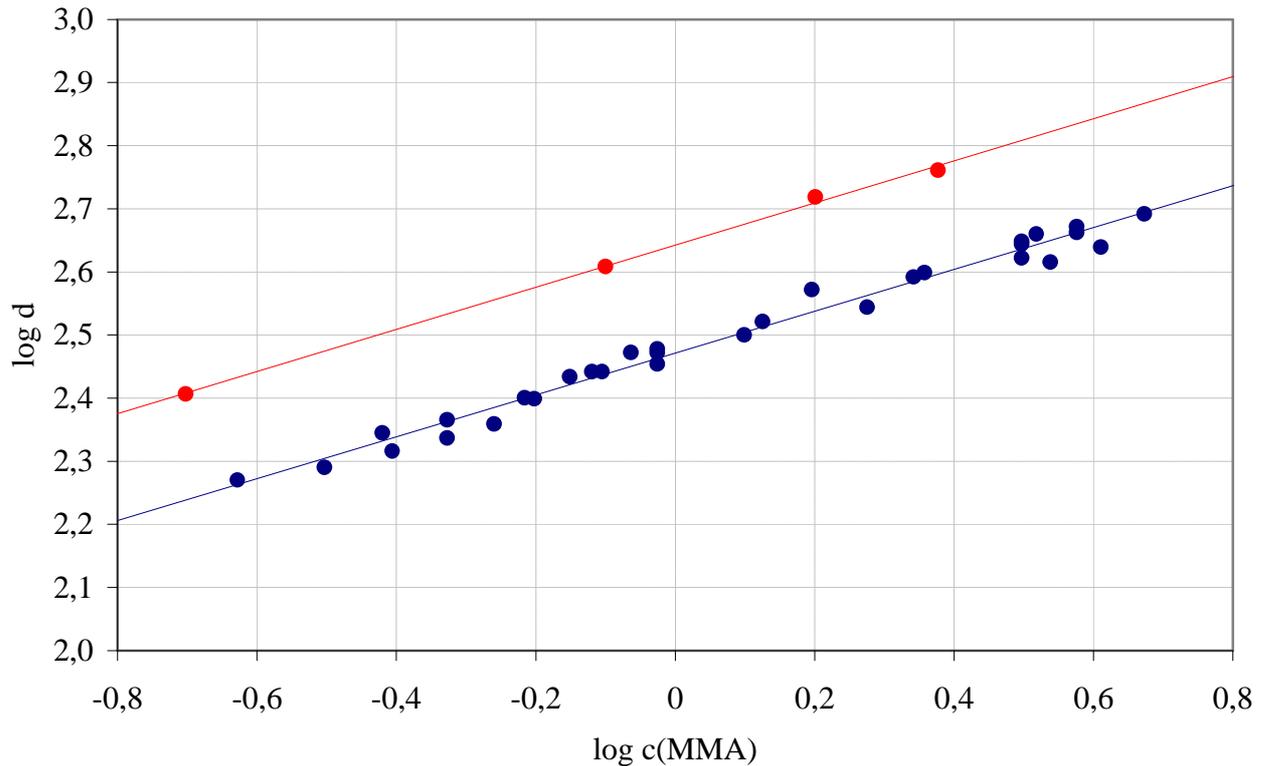


Abbildung 2.9.: Vergleich der Partikelgrößen mit und ohne Salzaddition

$c(\text{NaCl}) = 0,0 \text{ mol/l}$ (●), $c(\text{NaCl}) = 0,028 \text{ mol/l}$ (●)

Vergleicht man Abbildung 2.9. mit Abbildung 2.6., so scheint die Addition von Salz bzw. eine Erhöhung der Ionenstärke zur Verringerung der Latexkonzentration zu führen. Daraus folgt, wie in den obigen Beispielen, eine Vergrößerung der resultierenden Polymerlatizes. Dies entspricht der Verschiebung zu höheren Werten für die resultierende Gerade für die Polymerisation mit Salz in Abbildung 2.9.. Das Polymerisieren mit Salz wirkt sich auf die Partikelgröße bei gleicher Monomerkonzentration wie der Einsatz eines hydrophoben Monomers aus.

Variation der Temperatur

Die Variation der Temperatur wurde in dieser Arbeit nicht systematisch untersucht. Es zeigt sich aber, dass eine Erhöhung der Temperatur bei gleichen Polymerisationsparametern zu einer Verringerung des Latexdurchmessers führt. Umgekehrt ist es möglich, durch ein Absenken der Polymerisationstemperatur größere Polymerlatizes zu generieren. Die Änderung der Temperatur wirkt sich sowohl auf die Initiatorradikalkonzentration, als auch auf die Konzentration aus, ab der die Koagulation der Oligomere eintritt. Dies beeinflusst damit auch die Anzahl der initial gebildeten Latexteilchen aus.

Zusammenfassung der Effekte der Variation der Polymerisationsparameter

In den voranstehenden Absätzen wurde dargelegt, dass die Größe der hergestellten Polymerlatizes durch unterschiedliche Polymerisationsparameter eingestellt werden kann. Dafür wurde die Polymerisation von drei Monomeren näher betrachtet. In Anlehnung an die Arbeiten über Styrol von Ottewill et al.^[140,141] wurden dabei die Einflüsse der Monomerkonzentration, der Initiatorkonzentration, der Monomerlöslichkeit und der Ionenstärke genauer untersucht. Die Veränderung der Partikelgröße durch die Variation der Monomerkonzentration ist bei Ausschluss von sekundären Nukleationen nach der ersten Nukleationsphase leicht nachzuvollziehen. Auch die kubische Abhängigkeit der Partikelgröße von der Monomerkonzentration ist durch die Dimensionen von Durchmesser und Volumen leicht einzusehen. Warum jedoch die Monomerlöslichkeit und die Ionenstärke besonders bei der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation Einfluss auf die Partikelgröße nehmen, soll im Folgenden näher erläutert werden.

Sowohl die Hydrophilie der Monomere als auch die Ionenstärke haben Einfluss auf die Bildung der ersten stabilen Latexpartikel. Wie schon in der Einleitung beschrieben, handelt es sich bei der Bildung dieser Teilchen um das Stadium nach der Homonukleation der Oligomere. Dieses Stadium ist der wichtigste Vorgang hinsichtlich der Monodispersität und der Anzahl der Polymerlatizes. Die Konzentration der Partikel, die nach der Polymerisation berechnet wird (Abbildung 2.7.), entspricht der Latexkonzentration nach der Koagulation der amphiphilen Oligomere. Eine so postulierte konstante Latexkonzentration während der Polymerisation entspricht nicht immer der Realität. Im Sinne der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation ist aber mit einer konstanten Latexkonzentration zu rechnen. Das Reaktionsprodukt, hoch monodisperse Polymerlatizes, rechtfertigt diese Annahme. Würde eine Koagulation zu Latexpartikeln während der gesamten Reaktion erfolgen, wäre die Größe der Partikel statistisch verteilt. Da dies nicht so ist, ist also zu erwarten, dass sich die Oligomere, die während der Reaktion in der wässrigen Phase gebildet werden, in die Grenzfläche der schon gebildeten Polymerlatizes einfügen. Dadurch wird eine spätere, erneute Nukleation verhindert.

Kann eine konstante Partikelkonzentration vorausgesetzt werden, entscheidet diese notwendigerweise über die Größe der Partikel. Ist die Konzentration bei gleichem Monomervolumen groß, so sind die Durchmesser der hergestellten Polymerlatizes klein. Ist dagegen die Partikelkonzentration gering, wachsen die Partikel zu größeren Latizes. Der Einfluss der oben genannten Parameter auf die Latexgröße ist in Wirklichkeit ein Einfluss auf die Partikelmenge bzw. die Latexkonzentration.

Die Konzentration der Polymerpartikel wird durch die Stabilität der ersten ausgebildeten Latexteilchen bestimmt. In der konventionellen Emulsionspolymerisation wird die Partikelkon-

zentration über den Überschuss an Emulgator gesteuert. Eine niedrige CMC (CMC, engl.:critical micelle concentration) führt zu vielen Mizellen und zu einer hohen Partikelkonzentration und umgekehrt. Bei der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation dagegen bilden sich Amphiphile erst während der Polymerisation. Diese Tatsache hat Folgeeffekte, die die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation im Latexbildungsstadium von der konventionellen Emulsionspolymerisation unterscheiden.

Für die folgenden Betrachtungen soll von den Einflussgrößen jeweils nacheinander immer nur eine geändert werden, so dass die Wirkung auf das Reaktionssystem verdeutlicht werden kann.

Die erste betrachtete Einflussgröße ist die Hydrophilie bzw. die Wasserlöslichkeit des Monomers. Dadurch dass wachsende Oligomerketten die Funktion des Emulgators übernehmen, ändern sich die Gesetzmäßigkeiten der Partikelkonzentration bei der Latexbildung. Durch die hohe Anzahl an Radikalen, werden die Oligomere, die durch Initiatorzerfall und anschließendem Kettenstart entstanden sind, ab einer gewissen Kettenlänge nukleieren. Die Kettenlänge und die Hydrophilie bzw. die Grenzflächenaktivität der Oligomere werden durch die Chemie der Monomere bestimmt. Hydrophilere Oligomere aus Methylmethacrylat werden später und mit größerer Kettenlänge nukleieren als hydrophobere. Diese Oligomere zum Beispiel aus *tert.*-Butylmethacrylat sind zum Zeitpunkt der Nukleation kürzer. Durch den späteren Zeitpunkt der Nukleation der hydrophileren Oligomere erhöht sich die Anzahl der grenzflächenaktiven Moleküle. Die Wasserlöslichkeit der Monomere hat somit nicht nur Einfluss auf die Länge der nukleierenden Oligomere, sondern auch auf deren Anzahl zum Zeitpunkt der Bildung der ersten Latexteilchen. Ein weiterer Faktor, der die Anzahl der Oligomere erhöht, ist die Initiatorradikalbildungsgeschwindigkeit. Bei konstanter Temperatur und konstanter Initiatorkonzentration wird durch die größere Wasserlöslichkeit von hydrophileren Monomeren und dem daraus folgenden schnelleren Start von wachsenden Ketten das Initiator-Initiatorradikal-Gleichgewicht verschoben. Dadurch, dass der Reaktionslösung Radikale durch Kettenstarts entzogen werden, bilden sich mehr Radikale nach. Die Anzahl der gestarteten Ketten und damit die Anzahl der an der Koagulation teilnehmenden Oligomere steigt. Damit steigt auch die absolute Latexkonzentration und bei konstanter Monomerkonzentration sinkt die endgültige Partikelgröße.

Zusammenfassend beeinflusst die Chemie der Seitenketten der Monomere durch deren Wasserlöslichkeit die Länge und Anzahl der nukleierenden Oligomere und hat darüber hinaus Einfluss auf die Größe der gebildeten Latexpartikel. Bei der Polymerisation von hydrophilen Monomeren bildet sich eine größere Anzahl an Latexteilchen, so dass die Partikelkonzentration

on des Produktes höher ist. Beim Einsatz hydrophoberer Monomere erhält man eine niedrigere Partikelkonzentration, aber größere Polymerlatizes.

Als zweite Einflussgröße soll die Ionenstärke der Reaktionslösung betrachtet werden. Die nach Gleichung (9) berechnete Ionenstärke setzt sich aus der Ionenstärke des Initiatorsalzes und zusätzlich addiertem Salz zusammen. Die resultierenden Effekte sind im letzten Abschnitt diskutiert worden. Die Erhöhung der Ionenstärke durch die Zugabe von NaCl verstärkt die Polarität des Wassers. Dies führt zu einer schlechteren Löslichkeit der Monomere. Dadurch bilden sich weniger Oligomere, so dass die Partikelkonzentration im Produkt geringer, die resultierenden Polymerlatizes aber größer sind. Darüber hinaus verändert die Ionenstärke auch die Bildung der ersten stabilen Latexpartikel. Latexteilchen sind unter dem Einfluss von Salzen durch die Abschirmung der Ladungen erst später kolloidal stabil. Die Anzahl der Oligomere, die an der Koagulation zu einem Latexteilchen teilnehmen, wächst. Dadurch verringert sich ebenfalls die Konzentration der resultierenden Partikel.

Weitere Einflussgrößen sind die Temperatur und die Initiatorkonzentration. Diese beiden Parameter hängen direkt voneinander ab. Bei erhöhter Temperatur bilden sich im Gleichgewicht aus Kaliumperoxodisulfat mehr Radikale (Die Dissoziation von $K_2S_2O_8$ ist im Vergleich zu Azoinitiatoren reversibel). Dies führt zu einer höheren Oligomerkonzentration, einer höheren Latexkonzentration und zu geringeren Partikelgrößen. Umgekehrt führt eine niedrige Temperatur zu größeren Polymerlatizes. Erhöht man die Initiatorkonzentration bei konstanter Temperatur, sollte sich analog ebenfalls die Partikelgröße verringern. Diese beiden Parameter wurden in dieser Arbeit nur qualitativ untersucht. Aus diesem Grund werden sie bei den folgenden theoretischen Überlegungen als Konstanten betrachtet. Die Temperatur des Polymerisationssystems betrug immer $90\text{ }^\circ\text{C}$. Obwohl die Initiatorkonzentration variiert wurde, wird sie hier nicht berücksichtigt, da sie in einem Bereich zu liegen scheint, der keine Auswirkungen auf die Latexkonzentration bzw. auf die Partikelgröße hat (siehe Abbildung 2.7.). Dies widerspricht zunächst den Erwartungen. Hier scheint aber die Konzentration des Initiators so groß zu sein, dass eine Änderung der Konzentration innerhalb einer Dekade die Koagulation der Oligomere und damit die Latexkonzentration nicht mehr beeinflusst.

In der quantitativen Betrachtung des Polymerisationssystems werden die Einflüsse von Monomerkonzentration, Hydrophilie und Ionenstärke untersucht. Dabei wird versucht, eine Theorie zu erarbeiten, die es ermöglicht, eine Aussage über die Größe der resultierenden Partikel für verschiedene Monomere zu treffen.

Aus den doppelt logarithmischen Auftragungen in den Abbildungen 2.6. und 2.9. erhält man als Steigung der Geraden einen empirischen Faktor 0,33. Dieser Faktor bestätigt die schon erwähnte Erwartung, dass eine Auftragung der Monomerkonzentration (Volumendimension) gegen den Durchmesser (Längendimension) der resultierenden Latexpartikel zu einem $\sqrt[3]{\quad}$ -Zusammenhang führt. Die Lage der y-Achsenabschnitte der Graphen ist ein direktes Maß für die Steigungen der Kurven in Abbildung 2.5.. Da die Steigungen von der Wasserlöslichkeit und der Hydrophilie der Monomere abhängt, bieten die Achsenabschnitte die Möglichkeit Monomervariablen p_M einzuführen. Auch die Ionenstärke, die durch eine bestimmte Salzkonzentration hervorgerufen wird, führt zu einer Veränderung des Achsenabschnitts (siehe Abbildung 2.9.). Da die Latexgröße bei gleicher Temperatur sowohl unabhängig von der Konzentration des Initiators, also auch dessen Ionenstärke ist, wird die Ionenstärke nicht als eigener Faktor berücksichtigt, sondern in die Monomervariable integriert. Die Polymerisation von Methylmethacrylat mit NaCl wird demnach wie die Polymerisation eines neuen Monomers behandelt. Über die nun eingeführten Monomervariablen werden die Geraden aus den Abbildungen 2.6. und 2.9. mit der Gleichung (10) auf eine universelle Gerade vereint. Mit dieser ist es möglich bei Kenntnis der Monomervariablen und der Monomerkonzentration die Größe der Polymerlatizes einer Polymerisation im Voraus festzulegen. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Initiatorkonzentration mindestens 6 mmol/l beträgt und eine konstante Reaktionstemperatur von 90 °C eingestellt ist.

$$\log d = \frac{1}{3} \log (p_M \cdot [M]) \quad (10)$$

d: Partikeldurchmesser

p_M : Monomervariable

[M]: Monomerkonzentration

Abbildung 2.10. zeigt, dass die experimentellen Daten der verschiedenen Systeme sehr gut mit der Gleichung (10) beschrieben werden können.

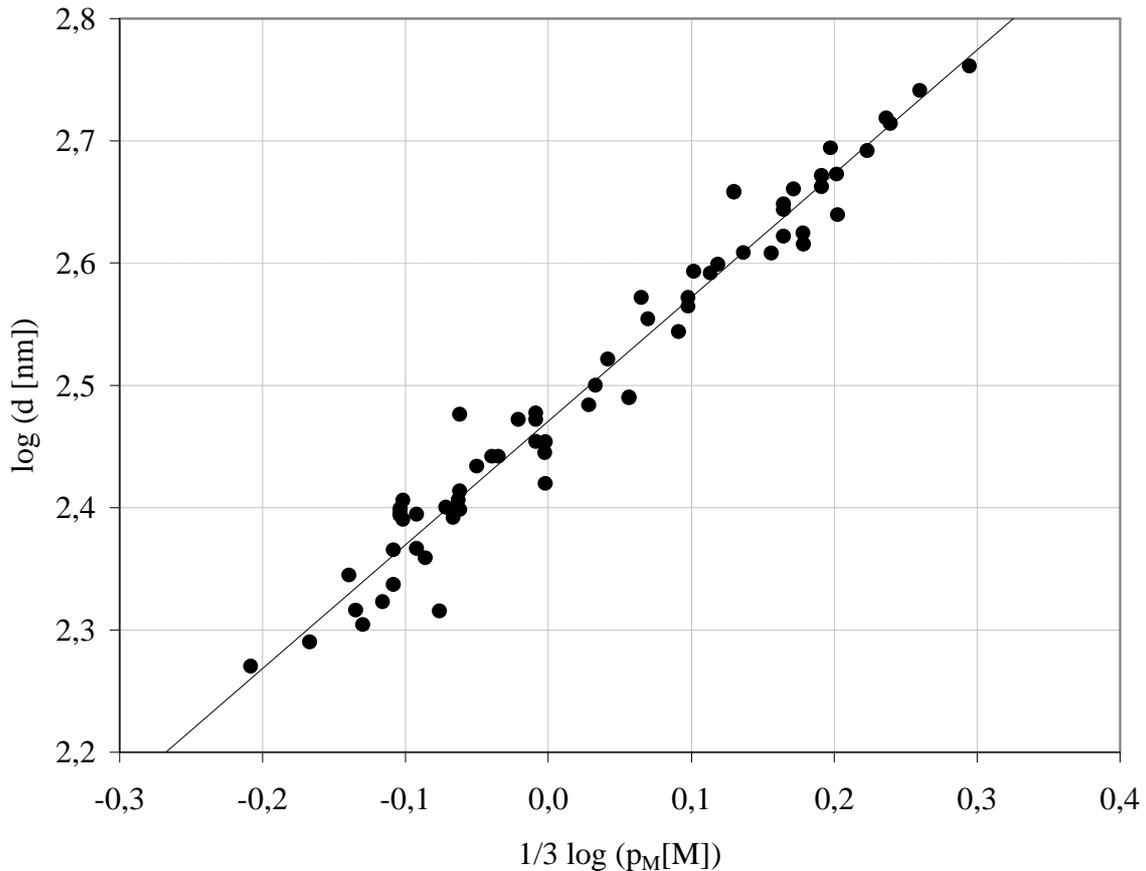


Abbildung 2.10.: Universelle Gerade zur Beschreibung der experimentellen Daten

Die empirisch ermittelten Monomervariablen p_M hängen mit den Partikelkonzentrationen der Polymerisationen zusammen. Dies folgt automatisch aus der voranstehenden Argumentationskette, die die Eigenschaften der Monomere mit den Partikelgrößen verbindet. In Tabelle 2.3. sind die Monomervariablen, die in dieser Arbeit ermittelt wurden aufgelistet.

Tabelle 2.3.: Vergleich von Partikelkonzentration und Monomervariable p_M

Monomer	Partikelkonzentration [10^{15} l^{-1}]	p_M
MMA	$7,88 \pm 0,936$	1,00
<i>t</i> BMA	$2,56 \pm 0,634$	4,81
TFEMA	$3,10 \pm 0,715$	3,47
MMA mit 28 mmol/l NaCl	$3,66 \pm 1,689$	3,25

Eine doppelt logarithmische Auftragung dieser Werte, wie in Abbildung 2.11., führt zu einer Geraden, mit der man aus den Partikelkonzentrationen die Monomervariablen für die Polymerisation unterschiedlicher Monomere ablesen kann. Dadurch ist es möglich, aus den Partikel-

konzentrationen der Reaktionsprodukte auf die Hydrophilie von Monomeren im Vergleich zu Methylmethacrylat zurückzuschließen.

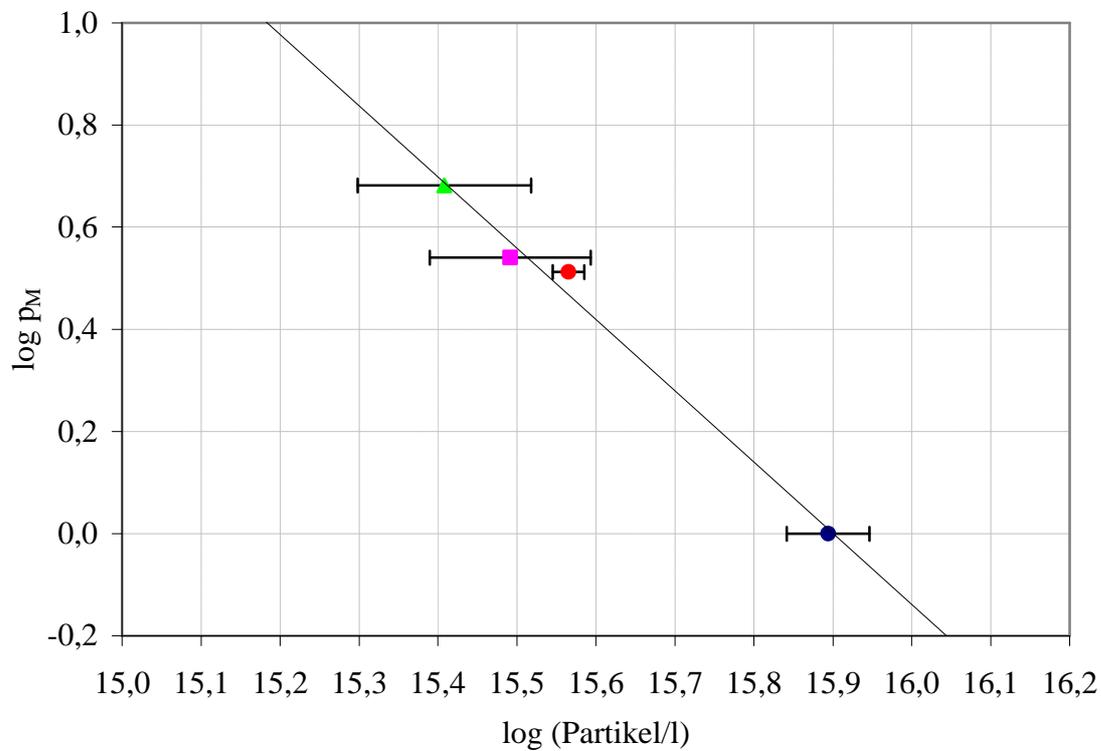


Abbildung 2.11.: Abhängigkeit der Monomervariablen p_M von der resultierenden Partikelkonzentration (●) PMMA, (■) PTFEMA, (▲) PtBMA, (●) PMMA mit 28 mmol/l NaCl polymerisiert

Mit den Resultaten aus der Analyse der Polymerisationsparameter und der experimentellen Ergebnisse lassen sich abschließend folgende Ergebnisse festhalten: Die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation ist eine ausgezeichnete Möglichkeit, hoch monodisperse, elektrostatisch stabilisierte Polymerlatizes im 100 nm-Bereich herzustellen. Es ist möglich, verschiedene Monomere einzusetzen, deren Hydrophilie Einfluss auf die Größe der resultierenden Latexpartikel hat. Darüber hinaus kann durch den Einsatz von NaCl oder anderen Salzen die kritische Konzentration der ersten stabilen Latexpartikel geändert werden. Somit steht eine weitere Variable zur Verfügung, mit der die Partikelgröße eingestellt werden kann. Die Einführung von Monomervariablen machen die Polymerisationen von unterschiedlichen Methacrylaten vergleichbar, so dass diese mit einer universellen Theorie, die auf den Betrachtungen von Ottewill für Styrol basiert, beschrieben werden können.

Durch die Konsistenz der Messergebnisse für hydrophile und hydrophobe Monomere konnten die Überlegungen von Fitch und Tsai^[146] zur homogenen Nukleation von Oligomeren verifi-

ziert werden. Die nachfolgende Koagulation zu kolloidal stabilen Latexpartikeln ist der Mizellenbildung der konventionellen Emulsionspolymerisation analog^[144,145,147]. Ab diesem Stadium sind die Grundlagen für die Größe der Polymerpartikel gelegt.

2.1.2.3. Molekulargewichte

Die Bestimmung der Molekulargewichte spielt in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle. Die Polymerisationsmethode und die Polymere sind in dieser Hinsicht durch frühere Arbeiten hinreichend untersucht. Hier soll die Molekulargewichtsbestimmung nur zur Überprüfung der Polymereigenschaften herangezogen werden.

Wie schon im vorangehenden Kapitel beschrieben, liegen die Monomer-Initiator-Verhältnisse zwischen 3:1 und 850:1. Nur der hier angewendeten Polymerisationsmethode ist es zu verdanken, dass auch bei den sehr niedrigen Verhältnissen ein genügend hohes Molekulargewicht entsteht, so dass das Polymer die jeweilige, aus der Literatur bekannte, Glasübergangstemperatur besitzt.

Die gemessenen Molekulargewichte für Poly(methyl methacrylat) liegen für kleine wie große Monomer-Initiator-Verhältnisse zwischen 100 000 und 250 000 g/mol. Der Polydispersitätsindex (PDI) liegt zwischen 2,0 und 2,8. Dies ist auf die radikalische Polymerisation zurückzuführen. Die Molekulargewichte der weiteren Polymere liegen um 450 000 (PDI ~ 1,5) für PTFEMA und 120 000 bis 200 000 (PDI ~ 1,6 bis 3,0) für PtBMA.

Die Molekulargewichtsbestimmung ist weiterhin für einige qualitative Abschätzungen wichtig. So werden in den folgenden Abschnitten mit ihr die Oberflächenladung und damit das Oberflächenpotential abgeschätzt.

2.1.2.4. Thermische Stabilität der photonischen Kristalle

Die thermische Stabilität der photonischen Kristalle aus Polymerlatizes wird hauptsächlich durch die Glasübergangstemperatur T_g der Polymere bestimmt. Wie in früheren Arbeiten festgestellt wurde^[49,176], schwindet bei etwa 15 bis 20 °C oberhalb des T_g 's die Farbe der photonischen Kristallfilme. Dieses Verhalten ist mit dem Schmelzen der Polymerlatizes zu einem homogenen Film zu erklären. Die thermische Stabilität der photonischen Kristalle kann jedoch durch die Synthese von Polymeren mit höherem T_g erhöht werden. Diese Möglichkeit ist allerdings durch die inhärente Eigenschaft der Glasübergangstemperatur begrenzt. So lässt sich die Erweichungstemperatur mit sterisch anspruchsvollen Seitengruppen nur auf etwa 150 °C erhöhen. Zum Vergleich liegt das T_g von Poly(methyl methacrylat) bei 105 °C.

Eine weitere Möglichkeit, die Erweichungstemperatur zu erhöhen, ist die interne Vernetzung der Polymerlatizes. Je nach Vernetzungsgrad kann hier eine Temperaturstabilität bis zur Zersetzungstemperatur erreicht werden. Die unterschiedlichen verwendeten Vernetzer werden in Kapitel 2.4.2. näher erklärt. In diesem Zusammenhang werden auch Vernetzer vorgestellt, die eine intersphärische Vernetzung erlauben. Mit ihnen ist es möglich, den Kristallverband an sich zu stabilisieren.

2.1.2.5. Oberflächenladung

Wie schon in der Einleitung (Kapitel 1.2.) beschrieben wurde, spielt die Oberfläche der Polymerlatizes bei der Stabilisierung in Lösung eine wichtige Rolle. Die Art der Stabilisierung, sterisch oder elektrostatisch, hat ebenfalls großen Einfluss auf die Kristallisationseigenschaften der Partikel. Die Polymerlatizes, die mit emulgatorfreier Emulsionspolymerisation hergestellt werden, sind elektrostatisch stabilisiert. Wegen der negativen Ladungen der Sulfatgruppen des Initiators, stoßen sich die Latexpartikel in Wasser gegenseitig ab. Je nach Oberflächenladungsdichte spricht man von harten oder weichen Partikeln bzw. Kugeln. Wie erläutert, zeichnen sich Hartkugelpotentiale durch niedrige Oberflächenladungsdichten aus, so dass eine Wirkung eines Partikels auf ein anderes im Idealfall erst bei Kontakt entsteht. Weiche Kugeln mit extrem hoher Ladungsdichte interagieren durch ihre weitreichenden Potentiale dagegen bereits bei großen Abständen. Bei weichen Kugeln tritt daher die Kristallisation schon bei niedrigen Volumenbrüchen ein. Harte Kugeln dagegen benötigen zur Wechselwirkung höhere Konzentrationen. Damit ist jedoch ein Abgleiten der Partikel aneinander vorbei oft nicht mehr gewährleistet. Dies kann im Selbstorganisationsprozess zu vielen Fehlstellen und Korngrenzen im Kristall oder sogar zu einer glasartigen Verfestigung führen. Für eine qualitativ gute Kristallisation liegt die ideale Oberflächenladungsdichte zwischen den beiden Extremen. Die für die Kristallisation optimierten Polymerlatizes sollten Hartkugelpotential besitzen, aber dennoch so gut elektrostatisch stabilisiert sein, dass eine Selbstorganisation in der wässrigen Phase zum Aufbau eines Kristallgitters möglich bleibt.

Die gleichen Bedingungen gelten für sterisch stabilisierte Partikel. Hier beruht die Möglichkeit der Stabilisierung auf der Länge der hydrophilen Ketten auf der Partikeloberfläche. Obwohl, wie in Kapitel 2.1.4.1. beschrieben, sterisch stabilisierte Polystyrollatizes in dieser Arbeit synthetisiert wurden, wird diese Stabilisierungsform hier nicht näher untersucht.

Für die quantitative und qualitative Untersuchung der Oberflächenladungsdichten der elektrostatisch stabilisierten Latizes werden unterschiedliche Messungen durchgeführt. Dabei werden jeweils kleine ($d \sim 200$ nm) und große ($d \sim 400$ nm) Polymerpartikel analysiert. Zur quan-

titativen Bestimmung wird dazu die Streaming Current Detection (SCD)-Methode benutzt. Für die qualitativen Analysen werden in Kapitel 2.1.2.6. rheologische Messungen von unterschiedlich konzentrierten Polymersuspensionen beschrieben. Über die Viskosität werden dort qualitative Aussagen zu den Oberflächenpotentialen und der einsetzenden Kristallisation abgeleitet.

Streaming Current Detection SCD

Die Methode der SCD ist eine Analyse der Oberflächenladung. Bei unterschiedlichen pH-Werten werden die zu messenden Partikel mit einer Polyelektrolytlösung titriert. Auf diese Weise kann zum einen die Anzahl der Oberflächenladungen pro Masse detektiert werden. Zum anderen kann auf die Art und die Mobilität der Ladungsträger geschlossen werden. Ein angelegter Strom (Streaming Current) dient zur Polarisation der elektrochemischen Doppelschicht der Polymerlatizes und damit zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes der Titration. Als positiver Polyelektrolyt zur Neutralisation der negativen Oberflächenladungen wird Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) mit einer Konzentration von 0,001 mol/l in Wasser benutzt. Für jede Probe werden drei Titrations bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.12. gezeigt.

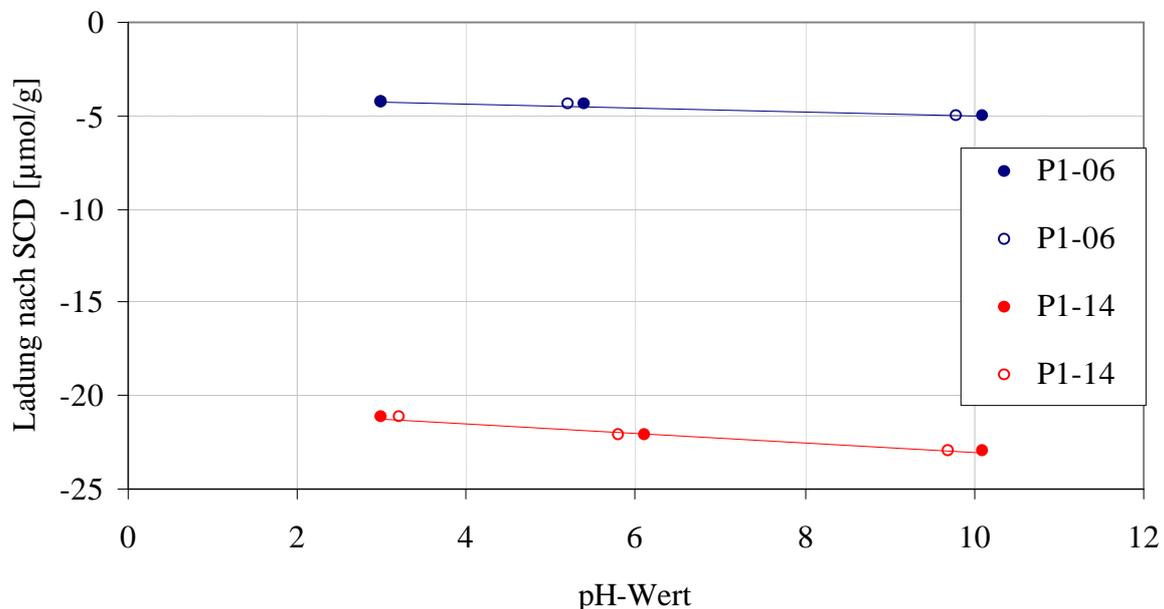


Abbildung 2.12.: Ergebnisse der SCD, ● = Anfangs-pH-Wert der Messung; ○ = End-pH-Wert der Messung

Aus der Auftragung der benötigten Gegenladungsmenge pro Masse gegen den pH-Wert am Anfang jeder Titration erhält man als Mittelwert die Ladungsmenge pro Masse. Eine weitere Information liegt in den Steigungen der resultierenden Geraden. Ist die Steigung verschieden von Null, so sind die Ladungen auf der Oberfläche solche von schwachen Säuren wie zum Beispiel die von Carboxylaten. Bei den vorliegenden Messergebnissen ist die Ladungsmenge unabhängig vom pH-Wert. Dieses Verhalten deutet auf gebundene Ionen von starken Säuren hin. Die Titration der Sulfatgruppen als Ionen der Schwefelsäure entspricht hier also exakt den Erwartungen. Die Messwerte liegen allerdings am unteren Ende des Messbereichs ($1 - 10^4 \mu\text{mol/l}$). Somit handelt es sich hier um Polymerlatizes, die eine eher geringe Oberflächenladungsdichte aufweisen. Die untersuchten Partikel werden sich insofern beim Kontakt in Wasser wie harte Kugeln verhalten, was die Kristallisation vereinfacht. Die Ergebnisse aus der SCD-Messung werden zur Überprüfung mit den Berechnungen der Oberflächenladungsdichten aus den Molekulargewichtsbestimmungen der Polymere verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.4. zusammengefasst.

Tabelle 2.4.: Vergleich der Ergebnisse der Oberflächenladungsdichten

Polymer	P1-13	P1-14
SCD [$\mu\text{mol/g}$]	- 4,57	- 22,1
Partikeldurchmesser d [m]	$4,31 \cdot 10^{-7}$	$2,19 \cdot 10^{-7}$
Partikelmasse [g]	$4,99 \cdot 10^{-14}$	$6,54 \cdot 10^{-15}$
Partikeloberfläche [m^2]	$5,84 \cdot 10^{-13}$	$1,51 \cdot 10^{-13}$
M_w [g/mol]	106 300	124 100
Oberflächenladungsdichte SCD [C/m^2]	0,038	0,093
Oberflächenladungsdichte berechnet [C/m^2](*)	0,155	0,068

(*): Es werden 2 Ladungen pro Polymerkette angenommen

Beim Vergleich der Oberflächenladungsdichten fällt zuerst auf, dass sie innerhalb der derselben Größenordnung liegen. Obwohl die Trägheitsradien der Polymerketten viel kleiner als die Radien der Polymerpartikel sind, und damit nicht jede Ladung der Initiatorradikale an der Oberfläche liegen kann, ist dennoch eine Abschätzung der Oberflächenladungsdichte über das Molekulargewicht (2 Ladungen pro Kette) und das Kugelvolumen möglich.

Für gleiche Reaktionsbedingungen bei der Synthese der Partikel erhält man bei großen Partikeln geringere Oberflächenladungsdichten. Das größere Volumen ($V_{\text{P1-13}}/V_{\text{P1-14}} = 7,62$) führt zur Verringerung der Ladungen an der Oberfläche. Daher ist die deutlich niedrigere Oberflä-

chenladungsdichte aus der SCD-Messung für die größeren Partikel gerechtfertigt. Die, für große Partikel über das Molekulargewicht berechnete, Oberflächenladung ist dagegen signifikant höher. Dies ist dadurch zu erklären, dass hier nicht die Ladungen auf der Oberfläche gemessen werden, sondern die gesamten Ladungen der Partikel berechnet werden. Aus dem Vergleich der beiden Bestimmungen lässt sich der Schluss ziehen, dass für größere Partikel die Ladungen im Volumen der Partikel verborgen sind. Bei gleichen Reaktionsbedingungen sind große Partikel daher aufgrund ihrer geringeren Oberflächenladungsdichte weniger gut stabilisiert. Diese Tatsache führt, wie schon bei der Synthese der Partikel ausgeführt, dazu, dass die Partikel ab einer bestimmten Größe während der Synthese koagulieren. Für den hohen Feststoffanteil während der Synthese reicht die abnehmende Oberflächenladungsdichte ab einer Partikelgröße von 600 bis 700 nm nicht mehr aus, um die Polymerlatizes zu stabilisieren.

2.1.2.6. Rheologische Charakterisierungen

Die Beweglichkeit konzentrierter Suspensionen spielt eine wichtige Rolle für eine möglichst defektfreie Kristallisation von Polymerlatizes. Somit kommt den rheologischen Untersuchungen eine große Bedeutung zu^[158-161]. Zudem liegt eine weitere Möglichkeit, Aussagen über die Oberflächenpotentiale der hergestellten Polymerlatizes zu machen, in der Untersuchung der Fließfähigkeit konzentrierter Suspensionen. Die Viskosität von hochkonzentrierten Suspensionen hängt erheblich vom Zusammenspiel der Wechselwirkung der festen Partikel und deren elektrochemischen Doppelschichten ab. Die Intensität und die Reichweite der Wechselwirkung werden dabei von der Oberflächenladungsdichte der Partikel bestimmt. Aus dem Phasenverhalten der Partikel in Wasser kann man qualitativ auf die weitreichenden Wechselwirkungen der Polymerlatizes schließen. So verhalten sich Suspensionen mit Konzentrationen unter 20 vol% rheologisch ähnlich wie Wasser. Hochkonzentrierte Suspensionen haben dagegen schon elastischen bzw. feststoffähnlichen Charakter. Die Viskosität sowie die Verlust- und Speichermoduli sind um Größenordnungen höher. Außerdem kann in konzentrierten Lösungen ein intensives Schillern beobachtet werden. Dies legt folgenden Schluss nahe: Die Partikel befinden sich bereits in einem hochgeordneten, wenn nicht kristallinen Zustand, wodurch die Möglichkeit zur Lichtreflektion eröffnet wird. In Abbildung 2.13. ist der optische Eindruck der gemessenen Suspensionen in einem Foto festgehalten. Ab einer Konzentration von etwa 30 vol% tritt die schillernde Lichtreflektion ein.

In diesem Kapitel sollen einige qualitative Untersuchungen zu Latexsuspensionen mit unterschiedlichen Konzentrationen und mit Partikeln unterschiedlicher Größe gemacht werden.

Darüber hinaus soll der Effekt der Ionenstärke durch die Zugabe von Salz analysiert werden. Zuletzt wird dem Verhalten von bidispersen Systemen nachgegangen.



Abbildung 2.13.: Fotografie der gemessenen Suspensionen

Die rheologischen Messungen werden mit dem spannungskontrollierten Instrument AR1000 der Firma TA Instruments durchgeführt. Für die Untersuchungen werden zwei Arten von Messungen gemacht. Für die Ermittlung der stationären Viskosität werden jeweils Fließkurven für Scherraten zwischen 1 und 1000 s^{-1} aufgenommen. Die rheologischen Kenngrößen der Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' und der komplexen Viskosität η^* werden mit Oszillationsmessungen bei Winkelgeschwindigkeiten zwischen 1 und 100 rad/s untersucht. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Methode zerstörungsfrei ist. Dadurch wird die Probe nicht durch die Messmethode verändert.

Die Messtemperatur beträgt immer 25 °C. Bei beiden Messmethoden wird eine Platte-Platte-Geometrie benutzt. Diese Geometrie ist in Abbildung 2.14. skizziert.

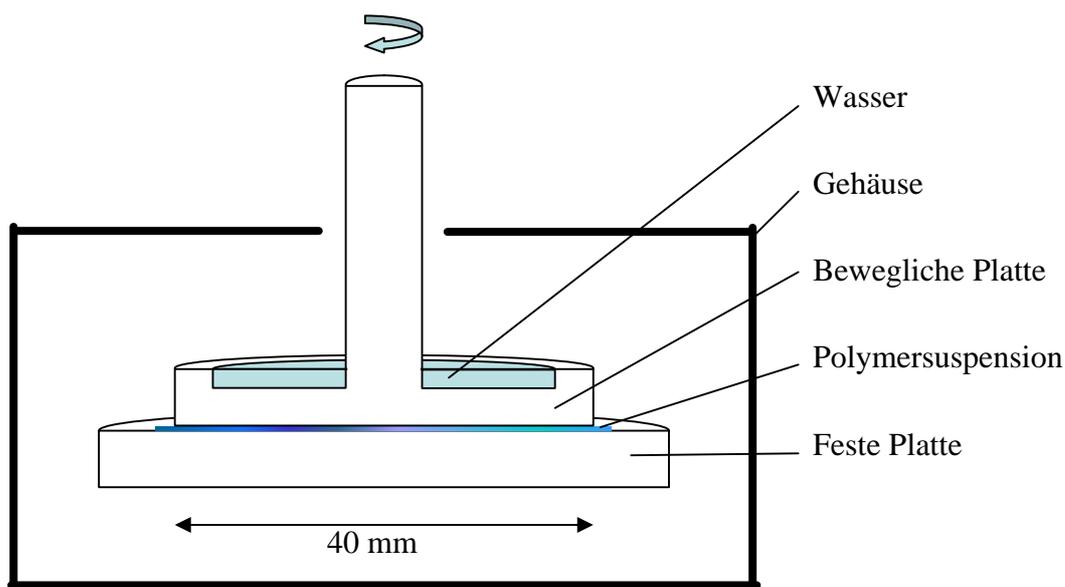


Abbildung 2.14.: Messaufbau für die rheologischen Messungen

Für die Messung der konzentrierten Polymersuspensionen werden diese zwischen eine feststehende Bodenplatte und einer beweglichen Platte mit 40 mm Durchmesser aufgetragen. Der Abstand der Platten beträgt während der Messungen 250 μm . Um ein Austrocknen der Suspensionen zu vermeiden, werden die Experimente innerhalb eines geschlossenen Gehäuses gemacht. Zusätzlich wird in ein Reservoir in der oberen Platte Wasser gegeben. Da jede Messung zweimal nacheinander durchgeführt wird, ist die Verfälschung durch den Messaufbau leicht zu kontrollieren. Die vorliegenden, reproduzierbaren Messergebnisse zeigen, dass die getroffenen Maßnahmen eine ordnungsgemäße Messung zulassen.

Effekt der Konzentration

Für die Experimente wird die Probe P1-17 mit einer Partikelgröße von 392 nm benutzt. In Abbildung 2.15. sind die Ergebnisse der Fließkurven für Konzentrationen zwischen 15 und 51 vol% präsentiert. Bei den Kurven für niedrige Konzentrationen ist die stationäre Viskosität unabhängig von der Scherrate. Dieses Verhalten wird auch als Newton'sches Verhalten bezeichnet. Je höher die Konzentration steigt, desto stärker fällt die stationäre Viskosität zu höheren Scherraten ab. Die Viskositätsänderungen erstrecken sich bei den höchsten Konzentrationen innerhalb der Messung zwischen einer Scherrate von 1 und 1000 s^{-1} über mehr als zwei Größenordnungen. Dieses Phänomen ist als Scherverdünnung bekannt. Die Scherverdünnung ist zu beobachten, wenn durch den hohen mechanischen Stress die weitreichende Ordnung der konzentrierten Partikellösung zerstört wird. Ihr Auftreten belegt damit die Ausbildung geordneter Strukturen als Vorstufe zur Kristallisation im ungestörten Zustand. Bei hohen Scherraten wird die stationäre Viskosität unabhängig von der Scherrate, so dass wieder Newton'sches Verhalten auftritt.

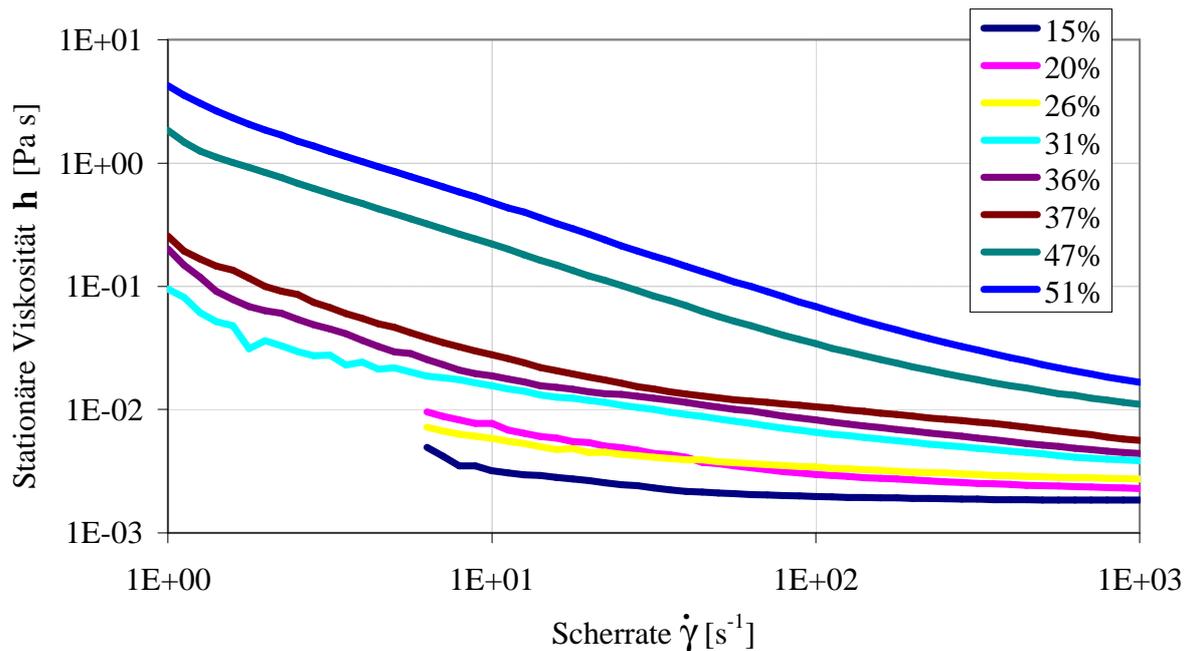


Abbildung 2.15.: Abhängigkeit der stationären Viskosität von der Scherrate für unterschiedlich konzentrierte Polymersuspensionen

In den Abbildungen 2.16.a und b wird das Verhalten der komplexen Viskosität h^* , des Speichermoduls G' , sowie des Verlustmoduls G'' bei einer Winkelgeschwindigkeit von 10 rad/s im Vergleich dargestellt. Aufgrund der geringen Auslenkung bei dieser Messung sollten geordnete Strukturen nicht zerstört werden. Die dynamisch-mechanischen Messungen sollten von daher den Schermessungen bei geringer Scherrate entsprechen. Wie erwartet, steigen alle drei Kenngrößen mit steigender Partikelkonzentration an. Dabei gibt es drei Bereiche, die jeweils für sich eigene Charakteristika der Polymersuspensionen widerspiegeln. Bei niedrigen Konzentrationen unter 30 vol% haben die Suspensionen viskosen Charakter. Die Polymerlatizes bilden in diesem Konzentrationsbereich noch keine geordnete Struktur aus. Die Werte der beiden Moduli steigen in etwa parallel zueinander mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit ω der Oszillationsmessung, wobei der Verlustmodul immer oberhalb des Speichermoduls liegt.

Im Übergangsbereich der Konzentrationen zwischen 30 und 40 vol% zeigen die Suspensionen viskoelastisches Verhalten. Die drei Kenngrößen liegen etwa eine Größenordnung über den Lösungen mit geringerer Konzentration. In Abbildung 2.13. erkennt man für diesen Übergangsbereich das einsetzende Schillern der präparierten Proben. Die Kurven der beiden Moduli in Abbildung 2.16.b kreuzen sich bei einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit, so dass oberhalb dieses Wertes elastisches Verhalten der Proben überwiegt.

Ab etwa 45 vol% weisen die Proben Feststoffcharakter mit geordneter Struktur auf. Eine weitere Erhöhung der Kenngrößen unterstützt ebenso diese Schlussfolgerung wie auch das elastische Verhalten der Proben. In Abbildung 2.16.b ist der Speichermodul über den gesamten Messbereich größer als der Verlustmodul. Ferner sind beide Moduli unabhängig von der angelegten Winkelgeschwindigkeit. Die Konzentration der Partikel in den Suspensionen ist so groß, dass sich die Wechselwirkungen der Polymerlatizes so sehr verstärkt haben, dass das System nur noch durch geordnete Kristallisation einen größtmöglichen Abstand der Partikel gewährleisten kann.

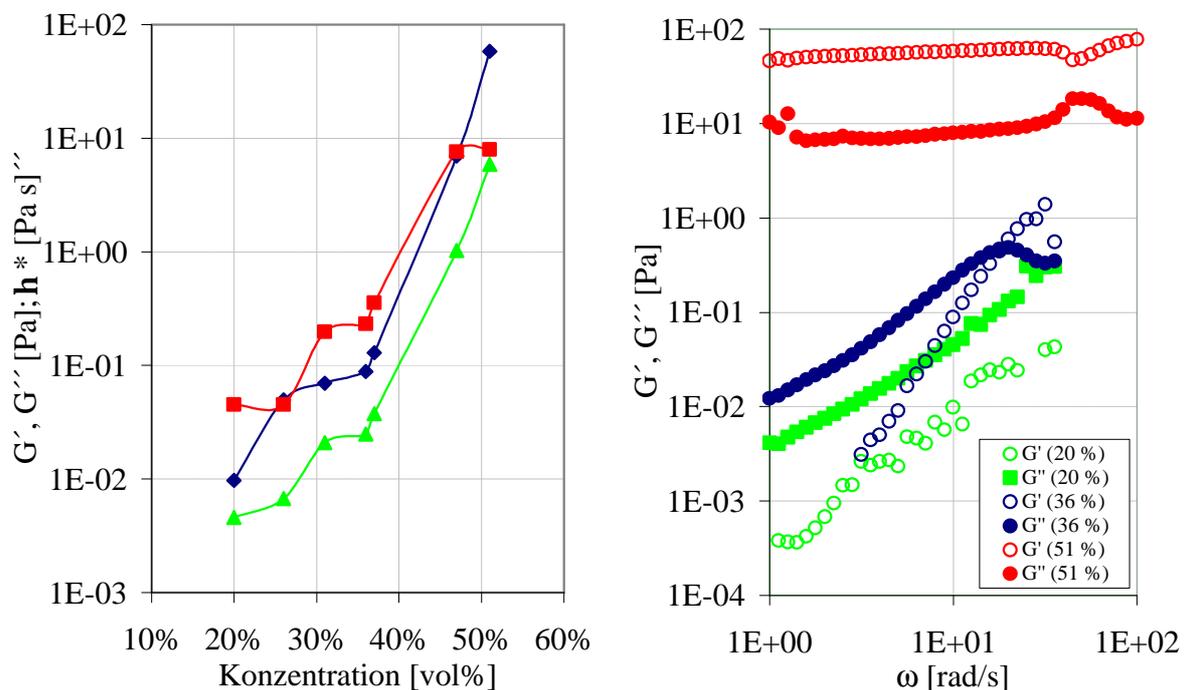


Abbildung 2.16.a: Konzentrationsabhängigkeit der drei Kenngrößen G' , G'' und h^*

2.16.b: G' und G'' in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit ω für unterschiedliche Konzentrationen

Die Wechselwirkungen führen, wie beschrieben, schon bei 30 vol% zu einer teilgeordneten Struktur. Setzt man hier schon eine kubisch dichteste Ordnung voraus, beträgt der Oberflächenabstand der Partikel nur noch 37 % des Mittelpunkt-Mittelpunkt-Abstands. Bei einer Konzentration von 51 vol% beträgt der Abstand der Oberflächen nur noch 14 %. Die beginnenden, wechselwirkenden Potentiale (30 vol%) durchdringen sich bei einem Feststoffanteil von 51 vol% so sehr, dass die Mobilität der Partikel stark reduziert ist. Als Folge detektiert man den starken Anstieg der Kenngrößen.

Die Werte der stationären Viskositäten bei einer Scherrate von 1000 s^{-1} und bei unterschiedlichen Konzentrationen werden mit der Krieger-Dougherty-Gleichung^[162,163] (Gleichung (11)) korreliert, um die Daten mit einer semiempirischen Theorie zu vergleichen.

$$\eta_r = \eta/\eta_s = (1 - \phi/\phi_M)^{-[\eta]\phi_M} \quad (11)$$

η_r : relative Viskosität

η : stationäre Viskosität der untersuchten Suspension

η_s : stationäre Viskosität von Wasser (1 mPa s)

ϕ : Volumenbruch

ϕ_M : Konzentrationsparameter

$[\eta]$: intrinsische Viskosität (2,5 unabhängig vom Partikeldurchmesser)

Über den Konzentrationsparameter wird die, aus der Gleichung entstehende, Kurve auf die Werte der stationären Viskosität bei einer Scherrate von 1000 s^{-1} angeglichen (siehe Abbildung 2.17.). Es ergibt sich damit aus dem Graphen der folgende Wert für den Konzentrationsparameter bei unendlicher Scherrate:

$$\phi_M = 0,63$$

Dass die Modellkurve unterhalb der Werte bei einer Scherrate von 1000 s^{-1} liegt, bestätigt die Annahme einer unendlichen Scherrate. Die hier benutzte Scherrate von 1000 s^{-1} liegt demnach nahe dem unendlichen Scherratenlimit.

ϕ_M ist auch als der Volumenbruch bei maximal möglicher Packung anzusehen, bei der die Viskosität unendlich wird. Der hier gefundene Wert liegt deutlich unter der maximalen Packungsdichte von 0,74, jedoch oberhalb der Kristallisationskonzentration von harten Kugeln bei 0,545.

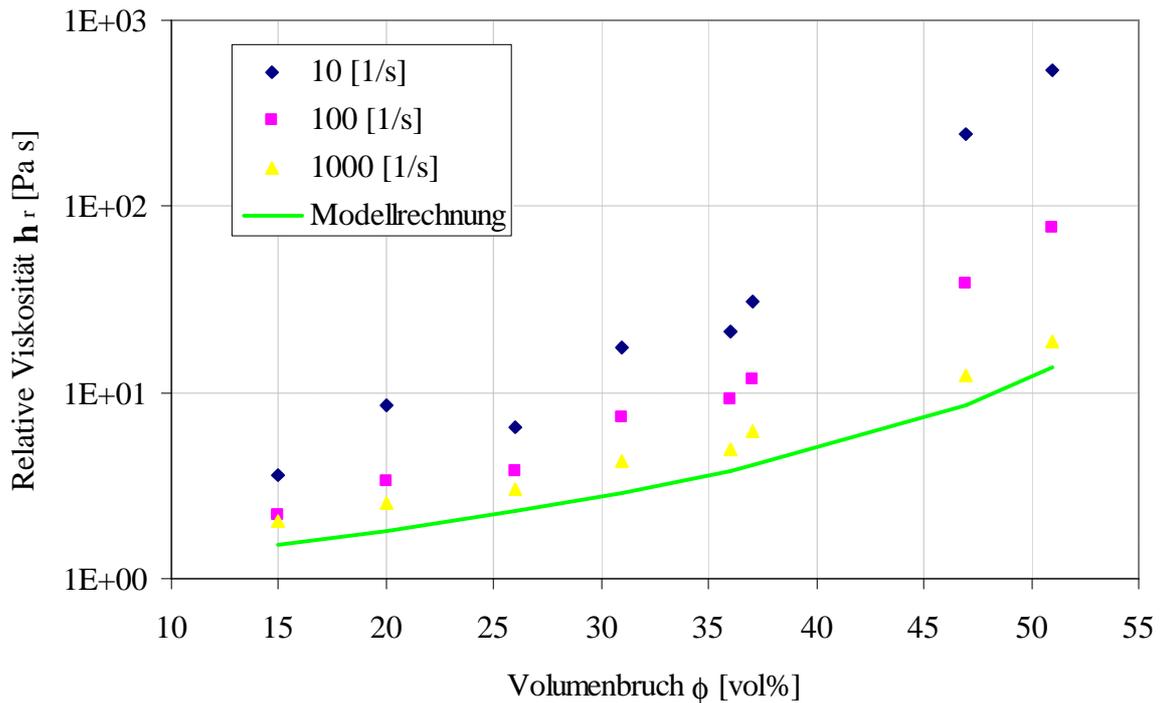


Abbildung 2.17.: Angleichung der Theorie mit den experimentellen Werten der relativen Viskosität h_r zur Bestimmung von ϕ_M

Die Daten zeigen mit dem Vergleich der Theorie, dass die Polymerpartikel nicht vollständig als harte Kugeln zu betrachten sind. Allerdings ist ihre elektrostatische Stabilisierung nicht so groß wie bei herkömmlichen sogenannten weichen Kugeln. Anhand des Konzentrationsparameters ist hier eine Einordnung als hartkugelähnliche Kolloide vorzunehmen.

Effekt der Ionenstärke

Eine Veränderung der elektrochemischen Doppelschicht um die Polymerlatizes ist über die Variation der Ionenstärke zu erreichen. Durch den Zusatz von Salz, der nach der Gleichung (9) die Ionenstärke der Lösung beeinflusst, erhöht sich die Abschirmung der Oberflächenladungen. Dies führt zu einer dünneren Doppelschicht und einer höheren Mobilität der Partikel bei hohen Partikelkonzentrationen. Um diesen Sachverhalt nachzuvollziehen, werden für unterschiedliche Konzentrationen von NaCl in der hochkonzentrierten Polymersuspension P1-17 (51 vol%) dieselben drei Kenngrößen untersucht, die schon bei der Variation der Konzentration der Partikel untersucht wurden. In Abbildung 2.18.a und b sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Wie erwartet, sinkt die Viskosität mit zunehmender Ionenstärke ab (Abbildung 2.18.a). Ebenso fallen die Werte der beiden Moduli. Dabei kommt es bei einer Ionenstärke von etwa $2 \cdot 10^{-5}$

zu einem Übergang zwischen elastischem zu viskosen Verhalten. An diesem Punkt fallen die Werte des Speichermoduls unter die des Verlustmoduls ab. Betrachtet man die Moduli in Abhängigkeit zur Winkelgeschwindigkeit in Abbildung 2.18.b bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen, so bestätigt sich auch hier dieses Ergebnis. Durch die Zugabe von Salz und konstanter Partikelkonzentration verschiebt sich das Verhalten der Suspension von einem elastischen zu einem viskoelastischen.

Somit ermöglicht die Zugabe von Salz die Option zwischen dem Verhalten als weiche und harte Kugeln hin und herzuschalten. Darüber hinaus ergibt sich hierdurch die Möglichkeit, durch Variation der Ionenstärke die Kristallisation zu beeinflussen.

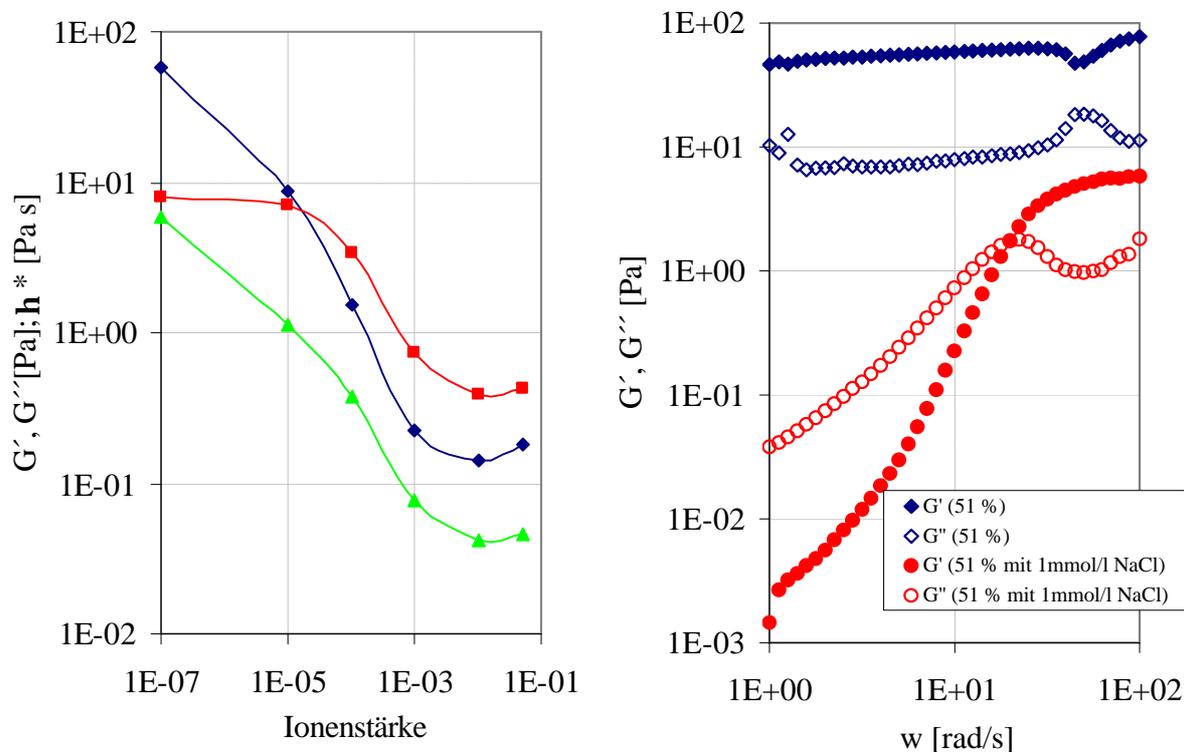


Abbildung 2.18.a: Veränderung der Kenngrößen G' , G'' und η^* bei Variation der Ionenstärke
2.18.b: G' und G'' in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit ω für Dispersionen mit und ohne NaCl

Als anschauliches Beispiel der Veränderung der Oberflächeneigenschaften durch Salzzugabe sollen die Photos aus Abbildung 2.19. dienen.

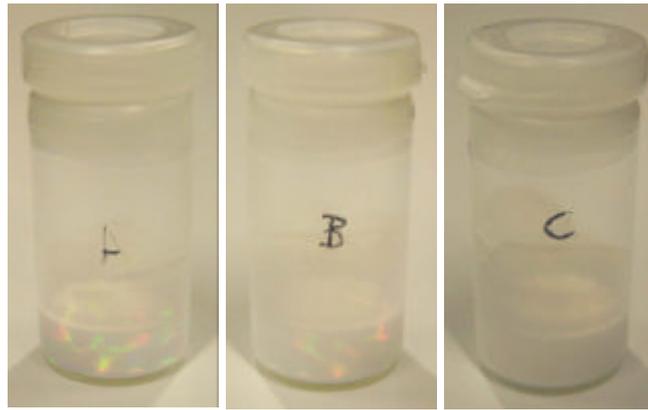


Abbildung 2.19.: Variation der Suspensionseigenschaften ($c = 51 \text{ vol}\%$) durch Variation der Ionenstärke (A: 0 mmol/l NaCl ; B: 10 mmol/l NaCl ; C: 50 mol/l).

Die Abbildung zeigt die präparierten Proben vor der rheologischen Analyse. Von A (ohne NaCl) über B (10 mmol/l) bis C (50 mmol/l) wird die Salzkonzentration bei konstanter Partikelkonzentration erhöht. Die Oberflächenladungsdichten werden dadurch so weit abgeschirmt, dass die kristalline Ordnung aus A aufgegeben wird (siehe C).

Bisperse Systeme

Suspensionen mit Polymerlatizes zweier unterschiedlicher, aber jeweils monodisperser Durchmesser werden als bidispers bezeichnet. Sie sind insofern interessant, als dass sich mit ihnen die Feststoffanteile im Kristall erhöhen lassen. Der Einfluss bidisperser Systeme auf die Rheologie besteht in der Möglichkeit, den Feststoffgehalt der Suspension zu erhöhen, während das System fließfähig bleibt. Dieses Verhalten ist aus industrieller und verfahrenstechnischer Sicht deshalb interessant, da Feststoffe in Lösungen mit hohem Feststoffgehalt verarbeitbar bleiben^[163,164]. Um dies nachzuvollziehen, wird ein 1:1-Gemisch der Polymerpartikel P1-14 und P1-17 mit den Durchmessern 219 nm und 392 nm und einer Konzentration von rechnerisch $47,1 \text{ vol}\%$ untersucht (Die Konzentration wurde nach der Messung auf knapp über $50 \text{ vol}\%$ bestimmt). Der Vergleich mit den Messungen der monodispersen Suspension mit Partikeln der Größe 392 nm und der Konzentration $51 \text{ vol}\%$ zeigt, dass die Suspensionen sich deutlich voneinander unterscheiden. In Abbildung 2.20.a sind Abhängigkeiten der stationären Viskositäten von der Scherrate veranschaulicht. Dabei fällt auf, dass die Größenordnung der Viskosität ähnlich ist. Die monodisperse Probe ist allerdings stärker von der Scherrate abhängig als die bidisperse Probe. Der Zusatz von kleineren Partikeln mit derselben Konzentration scheint hier zu einer Verringerung der Strukturviskosität geführt zu haben. Der Vergleich der Verlust- und Schermodul der beiden Proben in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit der Oszillation ist in Abbildung 2.20.b gezeigt. Im Vergleich zur elastischen

monodispersen Probe ist das Verhalten der bidispersen Probe eher an der Grenze zwischen dem elastischen und viskoelastischen Bereich einzuordnen. Im Bereich von unter 2 rad/s liegt der Verlustmodul G'' bereits über dem Schermodul. Darüber hinaus sind die Werte der Moduli der bidispersen Suspension um bis zu einer Größenordnung niedriger als die der monodispersen.

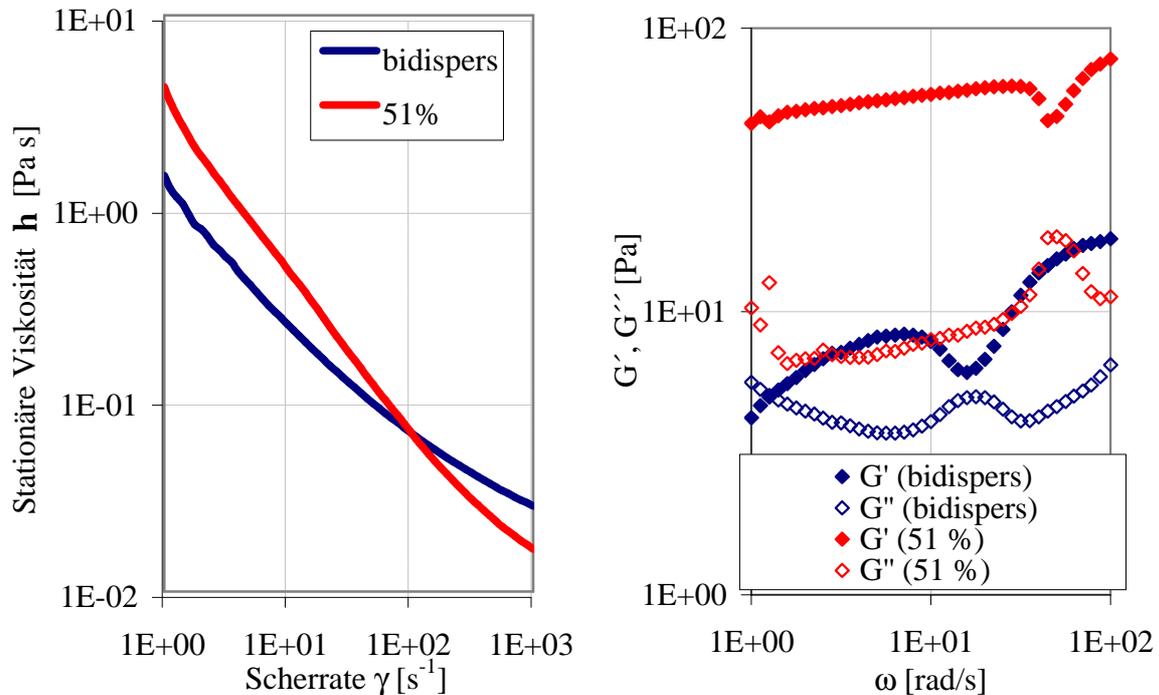


Abbildung 2.20.a und b: Vergleich der rheologischen Kenngrößen einer monodispersen ($d = 392$ nm, 51 vol%) und einer bidispersen Probe ($d_1 = 392$ nm, $d_2 = 219$ nm, ~ 50 vol%)

Eine Mischung zweier monodisperser Polymersuspensionen unterschiedlicher Größe führt zu einer Veränderung der rheologischen Eigenschaften im Vergleich zu monodispersen Suspensionen. Da sich kleinere Partikel in die Lücken der größeren einfügen können, ist es möglich, den Feststoffgehalt zu erhöhen, ohne Einbußen bei der Fließfähigkeit hinnehmen zu müssen. Obwohl der Feststoffgehalt erhöht wird, verringern sich die Werte der hier untersuchten Kenngrößen.

Die Messungen der rheologischen Eigenschaften der synthetisierten Polymerlatizes legen den Schluss nahe, dass die Partikel ein weitgehend hartkugelähnliches Potential besitzen. Die elektrostatische Stabilisierung der Partikel ist demnach groß genug, eine gute Stabilisierung der Partikel zu gewährleisten. Gleichzeitig ist das Oberflächenpotential nicht zu groß, so dass die Partikel unter Hartkugelpotentialbedingungen kristallisieren. Dies verhindert zum einen

die Kristallisation bei niedrigen Konzentrationen und verringert dadurch während der Kristallisation auftretende Risse im Kristall. Das Oberflächenpotential kann durch den gezielten Zusatz von z.B. Salz verändert werden. Diese Eigenschaft des Systems kann für die Optimierung der Kristallisationsbedingungen verwendet werden.

2.1.3. Wege zu Polymerlatizes mit größeren Durchmessern

Im letzten Kapitel ist die Synthese von Polymerlatizes aus unterschiedlichen Monomeren mittels emulgatorfreier Emulsionspolymerisation behandelt worden. Dabei fällt auf, dass die Polymerisation von unterschiedlichen Monomeren bei gleicher Monomerkonzentration zu unterschiedlich großen Partikeln führt. Allen gemeinsam ist jedoch eine bestimmte kritische Größe, ab der die Oberflächenladung der Polymerpartikel so gering wird, dass eine elektrostatische Stabilisierung nicht mehr möglich ist. Für die Kristallisation photonischer Kristalle mit Bandlücken höherer Ordnungen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums muss die Gitterkonstante vergrößert werden. Eine Vergrößerung der Gitterkonstante ist im Fall von photonischen Kristallen aus Polymerlatizes nur durch die Vergrößerung der Latexpartikel zu erreichen. Um die Durchmesser der Latexpartikel zu vergrößern, benötigt man bei gleichzeitiger Beibehaltung der Polymerisationsbedingungen einige strategische Hilfsmittel. Im Folgenden sollen zwei Strategien und eine Kombination aus beiden vorgestellt werden. Diese führen zu dem gewünschten Erfolg, der Synthese von Polymerlatizes mit Durchmessern über 600 nm. Es handelt sich dabei um eine Fütterungspolymerisation, die durch die Zugabe unterschiedlicher Monomere Kern-Schale-Partikeln erzeugt. Dabei kommt ein Saatpolymer zum Einsatz, dessen Oligomere eine geringe Koagulationskonzentration aufweist. Daneben werden Untersuchungen zu Copolymerisationen mit geladenen Monomeren beschrieben. Durch den Einbau von geladenen Monomeren soll der Verringerung der Oberflächenladungsdichte durch das Wachstum der Partikel während der Polymerisation entgegen gewirkt werden. Als kombinierte Strategie werden zum Schluss Experimente mit beiden Möglichkeiten zusammen in einer Polymerisation diskutiert.

2.1.3.1. Verringerung der Koagulationskonzentration

Die Experimente zur Einstellung der Größe der Polymerpartikel mit unterschiedlichen Polymerisationsparametern haben gezeigt, dass die Größe für verschiedene Monomere bei gleicher Konzentration stark variiert. Der Grund hierfür ist die Bildung von weniger Nukleationskeimen bei hydrophoben Monomeren. Die Zahl der Nukleationskeime determiniert den benötigten Volumenanteil an Monomer bzw. des gebildeten Polymers zur Einstellung einer bestimm-

ten Partikelgröße. Dabei verhalten sich Partikelzahl und benötigter Volumenanteil direkt proportional. Aus Tabelle 2.3. kann man entnehmen, dass hydrophobe Monomere wie *t*BMA oder TFEMA nur die Hälfte der Partikelkonzentration gegenüber z.B. MMA ausbilden. Die Polymerisation dieser Monomere benötigt für die Ausbildung von Latexpartikeln bestimmter Größe demnach nur halb soviel Volumenanteil an Monomer, wie bei der Polymerisation von MMA. Daraus folgt, dass der Feststoffgehalt während der Polymerisation ebenfalls halbiert werden kann. Wenn man bedenkt, dass die Probleme der Stabilisierung während der Polymerisation nicht nur von der geringen Ladungsdichte an sich, sondern der geringen Ladungsdichte bei zu hohen Feststoffgehalten herrühren, sind hydrophobe Monomere vorteilhafter bei der Synthese größerer Polymerlatizes.

Diese Monomere eignen sich aus diesem Grund jedoch auch für die Fütterungspolymerisation zu Kern-Schale-Systemen. Der Sinn hinter dieser Strategie liegt in der Synthese von wenigen, hydrophoben Saatpartikeln geringer Größe, auf die eine Schale eines Polymers der Wahl aufpolymerisiert werden kann. Dadurch können die gut untersuchten Polymerisationsbedingungen der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation beibehalten werden. Gleichzeitig ist es auf diese Weise möglich, Kern-Schale-Latizes zu polymerisieren^[165-168], die hauptsächlich aus z.B. PMMA bestehen, jedoch die Synthesecharakteristika bezüglich Größe und Anzahl von hydrophoben Monomeren aufweisen. In Abbildung 2.21. ist der Mechanismus der Synthese zu Kern-Schale-Partikeln skizziert.

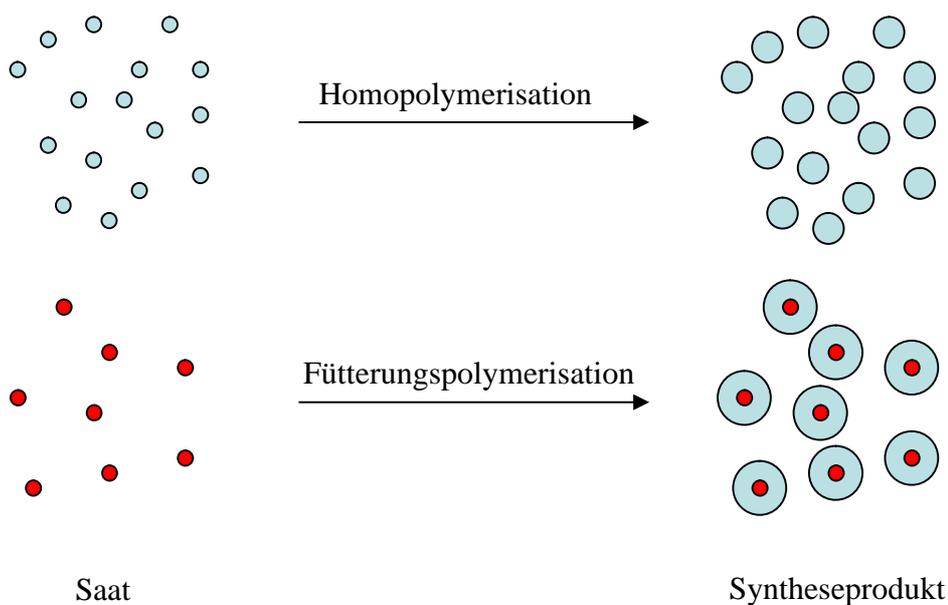


Abbildung 2.21.: Vergleich der Syntheseprodukte aus Homo- und Fütterungspolymerisationen (? Saatpartikel hydrophiler Monomere; ? Saatpartikel hydrophober Monomere)

Durch die Verwendung von hydrophoben Monomeren (rot) werden nur etwa halb so viele Nukleationskeime gebildet. Bei gleichem Volumeneintrag des Schale-Monomers wachsen diese zu größeren Partikeln heran.

In Tabelle 2.5. sind die Reaktionsbedingungen einiger Reaktionsansätze aufgelistet. Alle aufgeführten Reaktionen werden in 6 ml Wasser als Reaktionsmedium durchgeführt. Die Probe PC2-01 besitzt einen mit 5 mol% Ethylenglykol-bismethacrylat vernetzten Kern aus PtBMA.

Tabelle 2.5.: Reaktionsbedingungen der Fütterungspolymerisationen

Probe	Polymer	Monomeraddition [ml]	Partikelgröße [nm]
PC1-01	PTFEMA-PMMA	0,6 + 0,6	433
PC1-02	PTFEMA-PMMA	0,4 + 0,5 + 0,5	503
PC2-01	PtBMA/Et(5)-PMMA	0,6 + 0,6	392

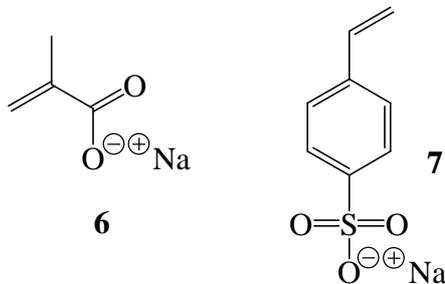
Die Frage nach der Morphologie der Kern-Schale-Partikel soll durch differentialkalorimetrische Messungen beantwortet werden. Sie zeigen bei den Kern-Schale-Partikeln jeweils eindeutig die Glasübergangstemperaturen der beiden Homopolymere. Dies bestätigt, dass es sich entweder um Blockcopolymere oder Polymermischungen handelt. Durch die Polymerisationsmethode Emulsionspolymerisation, bei der das Wachstum einer Kette nach wenigen Millisekunden beendet ist, ist aber davon auszugehen, dass bei einer sukzessiven Zugabe der Monomere eine mikrophasenseparierte Polymermischung aus Homopolymeren in einem Kern-Schale-Partikel entsteht.

Aus geometrischen Gründen ist es mit der Methode der Fütterungspolymerisation nicht möglich, die Partikelgröße stark zu verändern. So führt z.B. eine Halbierung der Anzahl der Nukleationskeime bei gleichem Volumeneintrag an hydrophobem Monomer wie bei einer Homopolymerisation von MMA nur zu einer Größenzunahme von ca. 26 %. Allerdings kann man mit dieser Methode die Grenzen der Homopolymerisation von MMA bezüglich Koagulation überschreiten.

2.1.3.2. Vergrößerung der Oberflächenladungsdichte

Eine weitere Strategie die Partikelgröße bei gleichzeitiger Beibehaltung der Polymerisationsparameter zu steigern, liegt in der Vergrößerung der Oberflächenladungsdichte. Diese ist in der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation, technisch bedingt, deutlich kleiner als in der konventionellen Emulsionspolymerisation. Dort werden über die Addition von Emulgator

zusätzliche Ladungen in das Reaktionssystem gebracht. Um Ladungen zu addieren, die gleichzeitig molekular gebunden sind, werden in dieser Arbeit geladene Monomere und die zusätzliche Zugabe von Initiator während der Polymerisation untersucht. In Abbildung 2.22. sind die verwendeten geladenen Monomere abgebildet.



6: Natrium methacrylat

7: Para-styrolsulfonsäure Natriumsalz

Abbildung 2.22.: Verwendete geladene Monomere

Da die geladenen Monomere als Salze bei Raumtemperatur fest sind, werden sie als wässrige Lösung addiert. Verbindet man die Strategie aus Kapitel 2.1.3.1. mit der hier beschriebenen Erhöhung der Oberflächenladungsdichte, ergibt sich eine sehr wirkungsvolle Methode, die Partikelgrößen zu erweitern, ohne die Polymerisationsmethode zu verändern.

Neben der Zugabe geladener Monomere wird der Effekt der Zugabe von neuem Initiator während der Polymerisation in diesem Zusammenhang ebenfalls untersucht. Es zeigt sich, dass nach der ersten Nukleation durch die Zugabe von Initiator, wie erwartet, keine weitere Nukleationsphase eintritt. Vielmehr werden in Lösung gebildete Polymerteilchen aus einer Kette, die länger als ein Oligomer ist, an schon vorhandene Latexpartikel angelagert. Der Prozess der Anlagerung an schon vorhandene Teilchen ist der Nukleation durch die große Gesamtoberfläche der Latexpartikel bevorzugt. In Tabelle 2.6. sind exemplarisch einige Polymerisationen aufgelistet.

Tabelle 2.6.: Reaktionsbedingungen der Fütterungspolymerisationen mit geladenen Monomeren

Probe	Polymer	Monomeraddition [mmol]	Partikelgröße [nm]
PC3-01	PMMA-NaMA	20,4 + 1,9	440(*)
PC4-01	PTFEMA-PSS	5,6 + (2,8 + 0,5) x 2	516
PC5-01	PTFEMA-PMMA-PSS	2,8 + 9,3 + 0,5	445
PC5-02	PTFEMA-PMMA-PSS	2,8 + 4,6 + (4,6 + 0,5) x 3	625(*)
PC6-01	PTFEMA-PMMA mit K ₂ S ₂ O ₈	2,8 + 9,3 + (0,06 + 4,6) x 2	616
PC6-02	PTFEMA-PMMA mit K ₂ S ₂ O ₈	2,8 + 9,3 + (0,06 + 4,6) x 3	635

(*) Die Partikelgröße wird mittels Mikroskopie bestimmt.

Die Partikelgrößen belegen, dass eine Erweiterung der Partikelgröße über 600 nm hinaus möglich ist. Wichtiger als die Synthese ist jedoch, dass die synthetisierten Latexpartikel dieselbe hohe Monodispersität besitzen wie die kleineren Kolloide. Mit den hier hergestellten Latizes ist es daher auch möglich, dreidimensionale Kolloidkristallfilme, wie in Kapitel 2.2.3. gezeigt, zu kristallisieren. Die Bandlücken erster Ordnung der Kristalle der hier vorgestellten Polymerlatizes liegen zwischen 1,0 und 1,5 μm . Dieser Bereich schließt bereits die Telekommunikationswellenlänge der heutigen Technik ein. Die Absorptionsmaxima zweiter Ordnung, bei der halben Wellenlänge der ersten Ordnung, haben damit ihre Lage inmitten des sichtbaren Spektrums. Bei ihnen wird die vollständige photonische Bandlücke für inverse opaline Strukturen vorausgesagt. Damit ist die Bedingung für die Bildung einer vollständigen, photonischen Bandlücke in invertierten, opalinen Strukturen im sichtbaren Bereich erfüllt.

Mit der Synthese der hier vorgestellten Polymerlatizes ist somit der Grundstein für die Herstellung dreidimensionaler photonischer Kristalle gelegt, deren Bandlücken den Bereich von 300 bis 1500 nm abdecken. Dies wurde erreicht, ohne die Polymerisationsbedingungen der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation zu verändern.

2.1.4. Dispersionspolymerisation

2.1.4.1. Polymerisation von Styrol mit sterischen Stabilisatoren

Um die Grenzen der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation bezüglich der Größe der Polymerlatizes bzw. ihrer Stabilisierung zu überwinden, bedarf es alternativer Synthesemethoden. Wie schon angedeutet, ist es mit der Dispersionspolymerisation möglich, den Bereich bis 10 μm für die Partikeldurchmesser abzudecken. Durch die Synthesebedingungen der Dispersionspolymerisation, erhält man sterisch stabilisierte Latexpartikel, die ebenso wie in der

Emulsionspolymerisation als hoch monodisperse Kugeln anfallen. Da in dieser Arbeit die Monodispersität im Vordergrund des Interesses steht, werden bei der Synthese der sterisch stabilisierten Polymerlatizes keine Untersuchungen zur Einstellung der Größe oder der Charakteristika der Polymere gemacht. Lediglich die sterischen Stabilisatoren und deren Auswirkungen in der Synthese bei unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen werden variiert.

Die Polymerisation (siehe Abbildung 2.23.) von Styrol als Dispersionspolymerisation wird in Ethanol-Wasser-Gemischen durchgeführt.

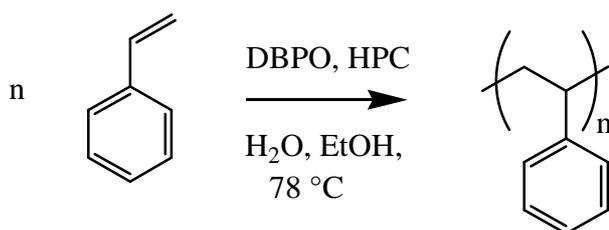


Abbildung 2.23.: Reaktionsschema der Polymerisation von Styrol

Dazu werden als Standardsynthese 0,4 g 2-Hydroxypropylcellulose (HPC) in 32 ml Wasser und 48 ml Ethanol bei 78 °C eine Stunde lang unter Stickstoffbegasung gerührt. Nach der Zugabe von 100 mg Dibenzoylperoxid (DBPO) werden nach weiteren 20 min 4 ml Styrol addiert. Die Reaktion wird zwischen 12 und 24 h durchgeführt. Es folgen Filtration und mehrere Zentrifugationszyklen zur Reinigung. Dabei wird als Lösungsmittel zur Lagerung ein 2:1 Wasser-Ethanol-Gemisch gewählt. Aus diesem erfolgt dann auch die weitere Verarbeitung.

Tabelle 2.7.: Reaktionsbedingungen für die Dispersionspolymerisation und Ergebnisse

Probe	Monomer	Stabilisator [g/mol]	Lösungsmittel [ml] EtOH : Wasser	Ergebnis
P6-01	Styrol	HPC 10^5 (*)	48 : 32	2,3 μm monodispers
P6-02	Styrol	HPC 10^5 (*)	48 : 32	1 – 2 μm polydispers
P6-03	Styrol	HPC $5,9 \cdot 10^4$	48 : 32	0,8 und 4 μm bidispers
P6-04	Styrol	HPC $1,4 \cdot 10^5$	48 : 32	1 – 50 μm polydispers
P6-05	Styrol	HPC 10^5 (*)	44 : 36	< 700 nm monodispers
P6-06	Styrol/DVB	HPC 10^5 (*)	44 : 36	< 700 nm polydispers
P6-07	Styrol	PVA $9 \cdot 10^4$ (**)	48 : 32	1 mm polydispers
P6-08	Styrol	HPC $8 \cdot 10^4$ (*)	3,75 : 2,25	510 nm monodispers
P6-09	Styrol	HPC $8 \cdot 10^4$ (*)	120 : 80	610 nm monodispers

(*) Verwendung von unfraktionierter HPC; (**) PVA = Poly(vinyl alkohol)

In Tabelle 2.7. sind die Reaktionsbedingungen und die daraus erhaltenen Ergebnisse für einige Reaktionen beschrieben. Wie für die Emulsionspolymerisation ist auch für die Dispersionspolymerisation die Nukleationsphase der Polymerketten für die Monodispersität der resultierenden Partikel entscheidend. Sobald das Molekulargewicht der Polystyrolseitenketten am Stabilisatorpolymer eine bestimmte Größe übersteigt, tritt Nukleation aus dem Lösemittelgemisch ein (siehe Kapitel 1.2.2.). Die Größe des gesamten Polymermoleküls (Stabilisator und Polystyrolseitenketten) ist dabei von der Länge der Seitenketten, der Anzahl der Seitenketten und vom Molekulargewicht des Stabilisators abhängig. Ab dem Zeitpunkt der Nukleation gelten ähnliche Bedingungen für die Polymerisation wie bei der Emulsionspolymerisation. Dabei ist es von Bedeutung, dass nach der Bildung einer bestimmten Anzahl von Nukleationskeimen keine weitere Nukleation mehr eintritt. In diesem Fall lagern sich in Lösung gebildete Oligo- und Polymere an diese Keime an. Durch Polymerisation in den nicht mehr löslichen Polymerpartikeln und in Lösung, wachsen die Partikel kontinuierlich. Als Ergebnis erhält man wie bei der Emulsionspolymerisation Suspensionen von festen Polymerpartikeln in flüssiger Phase.

In Abbildung 2.24. ist als Ergebnis einer erfolgreichen Polymerisation eine getrocknete Ansammlung von Partikeln der Probe P6-01 gezeigt. Man erkennt die hohe Monodispersität der Polymerlatizes, die eine Kristallisation erlaubt.

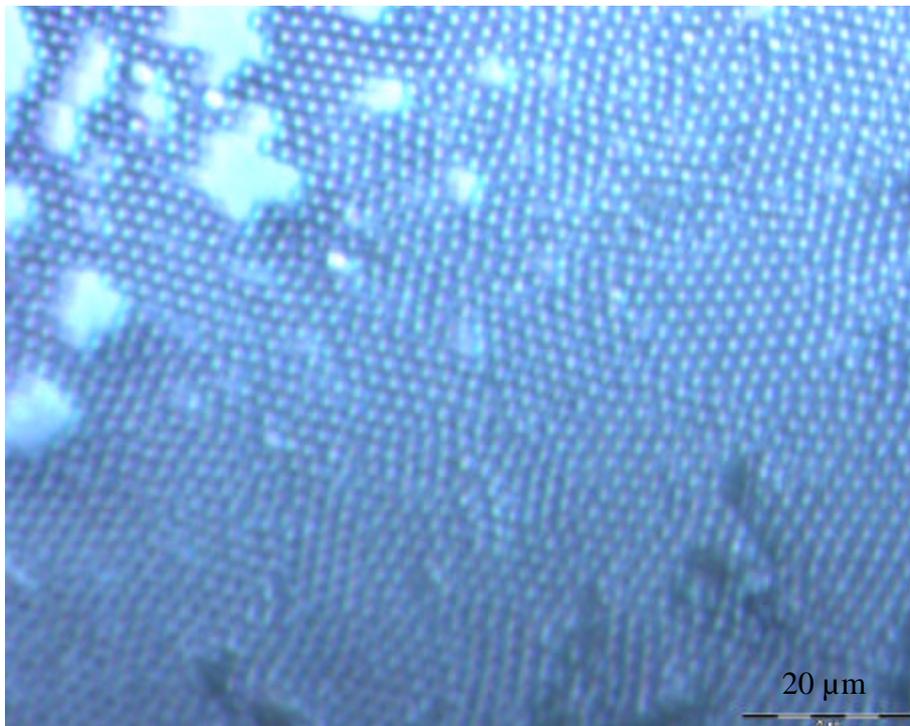


Abbildung 2.24.: Ansammlung von sterisch stabilisierten Polystyrollatizes P6-01 mit einem Durchmesser von 2,3 μm

Es ist nicht trivial das obige Ergebnis zu erzielen. Die Einstellung der Monodispersität der Partikelgröße ist bei der Dispersionspolymerisation wesentlich schwieriger steuerbar als bei der Emulsionspolymerisation. Dies ist durch den Charakter der Dispersionspolymerisation bedingt. Hier liegt der Schwerpunkt auf einer Polymerisation in Lösung und anschließender Anlagerung der Polymerketten an gebildete Keime. Allein dadurch kommt es zu einer statistischen Verbreiterung der Größeneinheitlichkeit. Die Nukleationsphase trägt ebenfalls einen großen Anteil zur Polydispersität der Partikel bei. So bedingt zum Beispiel die breite Molekulargewichtsverteilung kommerziell erhältlicher HPC eine sehr undefinierte Nukleation. Der Grund dafür ist die differierende Nukleationsneigung unterschiedlich großer Polymermoleküle. Diesem Problem soll mit der Fraktionierung der HPC mit einem angegebenen Molekulargewicht von 100 000 g/mol Rechnung getragen werden. Der Tabelle 2.7. ist zu entnehmen, dass jedoch selbst nach dieser Maßnahme die Partikelparameter, Größe und Einheitlichkeit, nicht steuerbar sind. Der Einsatz von HPC mit einem Molekulargewicht von etwa 60 000 g/mol führt zu einem bidispersen System mit kleinen ($d = 803 \text{ nm}$) und großen Partikeln ($d = 4000 \text{ nm}$). Während der Polymerisation dieser Probe kam es allem Anschein nach zu einer zweiten Nukleationsphase. Die Polymerisation mit HPC mit einem Molekulargewicht von etwa 140 000 g/mol dagegen führt zu sehr polydispersen Partikeln mit Größen zwischen 2 und 50 μm . In Abbildung 2.25. ist ein getrockneter Film der Probe P6-04 gezeigt, auf der man neben der hohen Polydispersität auch die Größenunterschiede erkennen kann.

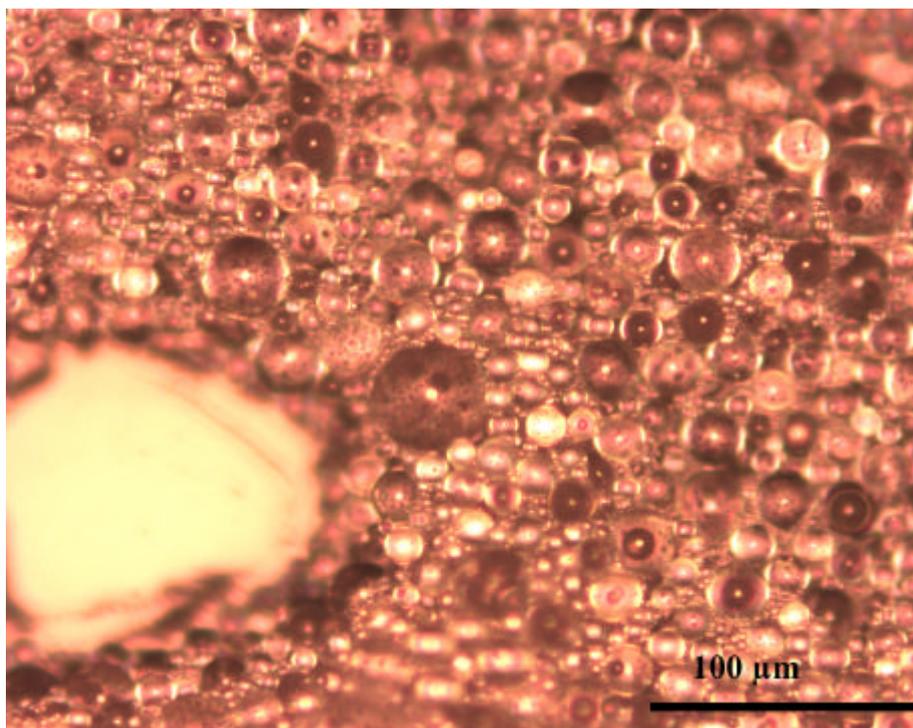


Abbildung 2.25.: Getrockneter Film der Probe P6-04 mit hoher Polydispersität

Durch den Austausch von HPC durch Poly(vinyl alkohol) (PVA) zeigt sich keine deutliche Verbesserung. Hier scheint es eher so, dass der eingesetzte PVA mit einem Molekulargewicht von 50 000 g/mol nicht für eine Dispersionspolymerisation geeignet ist, da das Produkt mit Durchmessern um 1 μm dem einer Suspensionspolymerisation ähnelt. Bei der Polymerisation von Styrol mit 5 mol% Divinylbenzol (DVB) als Vernetzer, werden polydisperse Partikel mit Durchmessern unter 800 nm erhalten.

Als Resultat dieser Bemühungen ist festzuhalten, dass die Dispersionspolymerisation hinreichend geeignet ist, Polymerpartikel im Bereich von 100 nm bis 50 μm zu synthetisieren. Obwohl es zufrieden stellend gelungen ist, ist es gleichwohl nicht trivial, hoch monodisperse Polymerlatizes herzustellen, oder ihre Größe durch die Reaktionsbedingungen im Voraus festzulegen.

2.1.4.2. Charakterisierung der Polymerlatizes

Die Charakterisierung der Polymerlatizes aus der Dispersionspolymerisation beschränkt sich hauptsächlich auf die Bestimmung der Partikelgrößen von monodispersen Proben. Die Größe wird jedoch nicht durch die Auswertung von UV-Spektren, sondern aus lichtmikroskopischen Aufnahmen bestimmt. Es werden Monoschichten ausgewählt, in denen kristalline Bereiche sichtbar sind. Für die Bestimmung der Größe wird der Mittelwert über mehrere Elementarzellen des zweidimensionalen Kristalls ausgewertet. Dieses Verfahren wird in Abbildung 2.26. veranschaulicht.

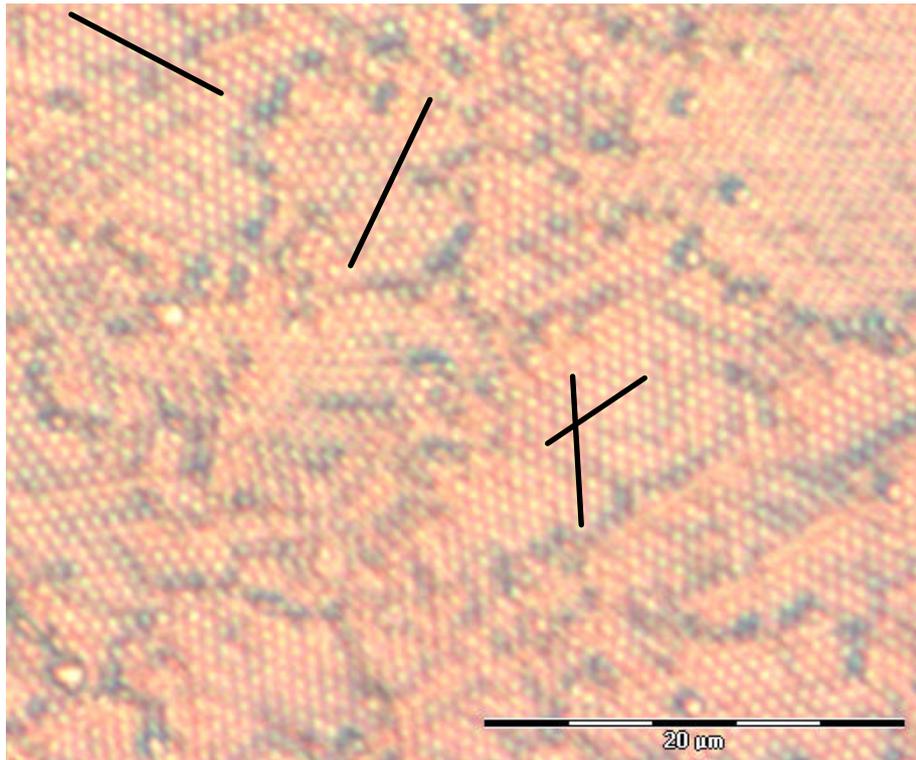


Abbildung 2.26.: Bestimmung der Partikelgröße an einem zweidimensionalen Kristall der Probe P6-03: Aus dem Vergleich der Länge der eingefügten Balken und der Anzahl der überspannten Kolloide mit dem Maßstab ergibt sich eine Partikelgröße von $803 \pm 5,6$ nm.

Die Größe der Partikel und die dadurch deutlich verlangsamte Diffusion verhindern eine qualitativ hochwertige Kristallisation zu dreidimensionalen Kolloidkristallen. Wie aber noch gezeigt wird, ist der Aufbau von Monoschichten durchaus viel versprechend. So kann an einer hydrophil-hydrophoben Phasengrenze eine dichte und teilgeordnete Monoschicht (siehe Abbildung 2.27.) erzeugt werden. Diese kann mittels Langmuir-Blodgett-Transfer zum Aufbau komplexer photonischer Strukturen verwendet werden (siehe Kapitel 2.3.3.2.).

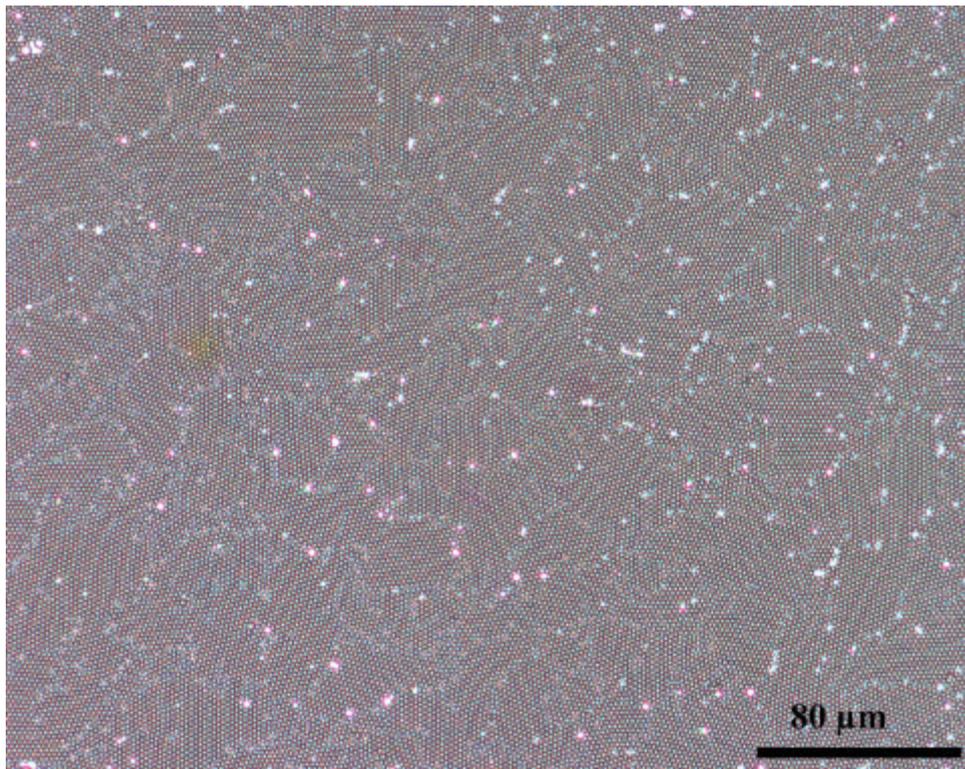


Abbildung 2.27: Monoschicht der Probe P6-01 durch Langmuir-Blodgett-Transfer

2.2. Kristallisation von monodispersen Polymerlatizes

Nachdem in Kapitel 2.1. die Synthese und Charakterisierung der Polymerlatizes behandelt wurde, sind die Voraussetzungen für eine Kristallisation zu photonischen Kristallen aus Polymerlatizes gegeben. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit dem Aufbau von photonischen Kristallen durch Kristallisation von hoch monodispersen Polymerpartikeln. Es werden verschiedene Kristallisationsmethoden diskutiert: Die Kristallisation auf horizontalem Substrat, die Kristallisation im vertikalen Meniskus und die Kristallisation zu Monolagen. Dazu werden die Vorzüge und Nachteile, auch im Hinblick auf die Herstellung funktionaler photonischer Kristalle, näher erläutert.

Die Kristallisation von monodispersen Kugeln kann zu verschiedenen Kristallgittern führen. Die kubisch dichteste Kugelpackung gehört zu einer Familie von dichtesten Packungen mit einer Raumauffüllung von 74 %. Dieser Wert ist, mathematisch erst 1998 bewiesen, der maximale Wert für die Raumauffüllung mit monodispersen Kugeln.

Eine Möglichkeit die Gittertypen der dichtesten Kugelpackungen zu erklären, bieten die Anordnungen der Kugellagen. Die Kugellagen mit der höchsten Dichte sind solche mit einer hexagonalen Anordnung der Kugeln. Die Abfolge der hexagonalen Kugellagen entscheidet über den Gittertyp. Die Abfolge ABAB, das heißt jeweils die übernächsten Lagen decken sich, entspricht der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die Abfolge ABCABC, bei dem sich erst die vierte Schicht mit der ersten deckt, entspricht der kubisch dichtesten Kugelpackung. Neben diesen beiden existiert noch eine Reihe von Abfolgemöglichkeiten bis hin zu einer willkürlichen hexagonal dichtesten Kugelpackung.

Die thermodynamisch günstigste Gitterform ist die kubisch dichteste Kugelpackung mit der Abfolge ABCABC. Die Elementarzelle der kubisch dichtesten Kugelpackung besteht aus einem Würfel, bei dem jeweils die 8 Ecken und die Mittelpunkte der 6 Flächen mit Kugeln besetzt sind. Aus diesem Grund spricht man bei diesem Gittertyp von einem kubisch flächenzentrierten Gitter. In Abbildung 2.28. ist dieser Gittertyp schematisch dargestellt.

2.2.1.1. UV-VIS-Spektroskopie

Die spektroskopische Methode der Wahl für die Evaluation der optischen Eigenschaften der Kristallfilme ist die UV-VIS-Spektroskopie. Mit ihr ist es möglich, Transmissions- und Reflektionsmessungen durchzuführen. Wie bei der Größenbestimmung der Polymerlatizes schon beschrieben, sind die Messaufbauten der Messungen unterschiedlich (Abbildung 2.3. (Kapitel 2.1.2.1.)). So werden mit einer Messung in Reflektion überwiegend die Eigenschaften der oberen Kugellagen detektiert. Messungen in Transmission geben dagegen Aufschluss über die gesamte Struktur des Kristalls. Da es sich bei dem benutzten Aufbau ursprünglich um ein Spektrometer für die Vermessung von Flüssigkeiten handelt, hat der Messstrahl einen Durchmesser von etwa 3 mm. Die erhaltenen Spektren sind demnach gemittelte Messungen über eine laterale Ausdehnung von mindestens 5000 Gitterkonstanten und viele einzelne Kristallite (im Folgenden Kristallflocken genannt (siehe auch Kapitel 2.4.3.2.)). Für eine exakte Messung muss der kristalline Polymerfilm folglich großflächig homogen in Dicke und Qualität sein. In den Abbildungen 2.29.a und b sind exemplarisch die Spektren zweier Proben gezeigt. Die Extinktionen der Kolloidkristallfilme im Bereich der Bandlücke liegen normalerweise im Bereich von 0,5 bis 2,5. Dies entspricht einer Durchlässigkeit des Kristalls von 30 bis 0,3 %. Der Anstieg der Extinktion zu kürzeren Wellenlängen resultiert aus der Streuung an Gitterfehlern, die mit $1/\lambda^4$ zunimmt. Zusätzlich ist Flintglas als Substrat unterhalb von 300 nm nicht durchlässig. Die exemplarischen Reflektionsspektren der beiden Proben weisen eine Reflektion von über 900 auf. Die Peaks oberhalb des Maximums sind ein Beweis für die homogene Dicke der gemessenen Filme. Es handelt sich um Fabry-Perot-Oszillationen der elektromagnetischen Strahlung zwischen der Filmober- und -unterseite. Aus ihnen ist es möglich, auf die Dicke des Films zurückzurechnen.

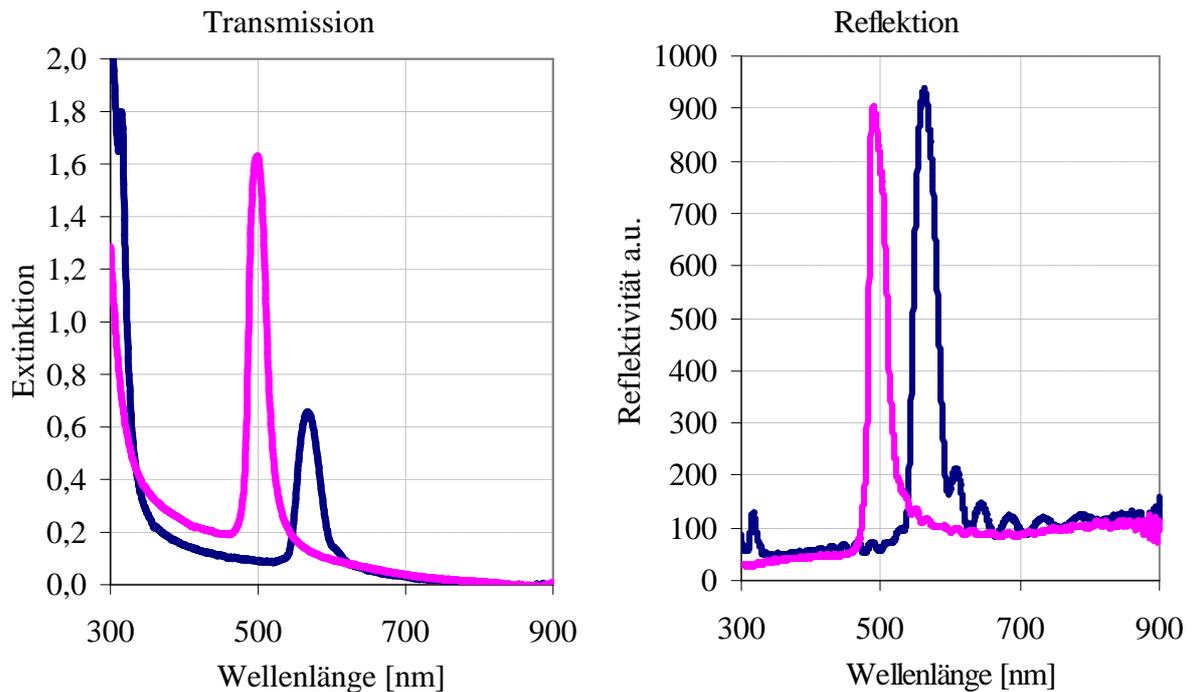


Abbildung 2.29.: Transmissions-(a) und Reflektionsspektren (b) zweier Kolloidkristallfilme aus Polymerlatizes mit den Durchmessern 224 nm (—) und 254 nm (—)

Aus dem Vergleich der beiden Spektrenarten, kann man die oben aufgezeigten Unterschiede erkennen. Die Transmissionspektren (Abbildung 2.29.a) unterscheiden sich nur sehr gering in der Halbwertsbreite. Diese beträgt in beiden Fällen etwa 6 %. Die Extinktionen, die das Transmissionsvermögen der Probe im Vergleich zu den Transmissionen bei 900 nm angeben, unterscheiden sich dagegen erheblich. Dieses Verhalten resultiert zum einen aus den Dicken der Filme, und zum anderen aus der Ordnung in der Tiefe des Kristalls. So ist es möglich, aus Transmissionspektren Aussagen über die Qualität der Kristallisation in der Tiefe des Kristalls, als auch über die Homogenität der Dicke zu treffen. Zur Extinktion trägt allerdings nicht nur die Streuung der Kolloide als Gitterpunkte im Kristall bei. Auch das an der Oberfläche des Kristalls reflektierte Licht kann vom Detektor nicht mehr registriert werden. In Abbildung 2.29.b erkennt man, dass das Reflektionsvermögen der beiden Filme fast gleich ist. Bei beiden Filmen kommt es innerhalb der Bandlücke zu einer 9 mal höheren Reflektion als bei der Referenzreflektion bei 900 nm. Die beiden Filme haben demnach die gleiche Qualität an der Oberfläche. In der Tiefe gibt es allerdings die schon beschriebenen Unterschiede. Die Transmissionsmessungen ermöglichen somit eine „ehrlichere“ Aussage über die Qualität des gemessenen Kolloidkristallfilms, da sowohl die Oberflächenreflektivität, als auch die Streuung im Innern des Kristalls zur Extinktion beitragen.

Zur Bestimmung der Größe der Polymerlatizes werden daher Transmissionsmessungen als spektroskopische Methode benutzt. Wie schon in Kapitel 2.1.2.1. beschrieben, wird mit der Gleichung (8) aus dem Maximum der Bandlücke auf den Partikeldurchmesser zurückgerechnet. Liegen die Maxima erster Ordnung außerhalb des Messbereichs von 300 bis 900 nm, werden die Maxima der Peaks zweiter Ordnung zur Berechnung herangezogen. Dabei wird die Proportionalität zwischen den Maxima erster und zweiter Ordnung zu Hilfe genommen (siehe Kapitel 2.2.3.).

2.2.1.2. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht durch ihre hohe Auflösung, Strukturen der photonischen Kristalle im Mikro- und Submikrometerbereich abzubilden. Auf diese Weise kann sowohl die Qualität der Kristallisation untersucht, als auch eine Defektanalyse durchgeführt werden. Mit der direkten Ablichtung einzelner Polymerlatizes kann die postulierte Packungsgeometrie der kubisch dichtesten Kugelpackung nachgewiesen werden. Aussagen über Punkt- und Liniendefekte sind dabei ebenso möglich, wie eine direkte Auswertung von Schichtdefekten und Rissen im Kristallgitter.

Da Polymethacrylate den elektrischen Strom nicht leiten, kann es bei der Ablichtung der Strukturen zu Aufladungen der zu untersuchten Kristallbereiche kommen. Dies führt zu Verzerrungen der Abbildung. Bei zu hohen Beschleunigungsspannungen und Auflösungen schmelzen die Polymerpartikel aufgrund der hohen zugefügten Energie. Durch die Bedampfung mit Gold werden die Partikel mit einer, wenige Nanometer dicken, Metallschicht überzogen. Dadurch kann das Problem der Aufladung, wie auch des Schmelzens bei hohen Beschleunigungsspannungen verhindert werden. Allerdings kann eine so behandelte Probe nicht weiter für Folgeexperimente wie Strukturierung oder Multischichtaufbau verwendet werden. Bei niedrigen Beschleunigungsspannungen ist dagegen ebenfalls eine direkte Abbildung möglich. Frische Proben auf hydrophilisierten Trägern scheinen dabei von Vorteil für die Ableitung der Elektronen zu sein. Hier muss man allerdings, je nach Gerät, Einbußen bei der Auflösung hinnehmen.

2.2.1.3. Optische Mikroskopie

Mit der optischen Mikroskopie steht ein Instrument zur Verfügung, das, an die Rasterelektronenmikroskopie anschließend, den Mikro- und Millimeterbereich als Analysenraum abdeckt. In diesem Bereich können vor allem die Art und Richtung der Risse im Kristall untersucht werden. Neben der normalen Abbildung der Kristallite, kann die weitreichende Ordnung der

Kristallstruktur und von der symmetrischen Kugelpackung abweichende Kristallgeometrien mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie analysiert werden. In Kombination mit einer Kamera ist die Mikroskopie außerdem eine nützliche Methode die Farben der Kristallfilme in Reflexion (Auflicht) und Transmission (Durchlicht) zu illustrieren.

2.2.1.4. Fotografie

Die Fotografie ergänzt die bildgebenden Verfahren für den Millimeter- und Zentimeterbereich. Mit ihr können Aussagen zu makroskopischen Charakteristika der Kolloidkristallfilme gemacht werden. Die optischen Eindrücke der Farbe und der Brillanz sind die wichtigsten Merkmale, die mit der Fotografie abgebildet werden können. Aber auch die Analyse der Winkelabhängigkeit der Farbe, die Kristallflockenbildung durch Risse und die makroskopische Struktur der Filme sind mit der Fotografie zugänglich.

2.2.2. Kristallisation auf horizontalem Substrat

Bei der Kristallisation von Polymerlatizes auf horizontalem Substrat kommen zwei Mechanismen in Frage. Eine Kristallisation der Kugeln kann zum einen durch Sedimentation erfolgen. Dabei ist die treibende Kraft die Gravitation. Zum anderen bietet die gerichtete Diffusion die Möglichkeit, einen Kristallverband aufzubauen. Dabei ist die treibende Kraft die Verdunstung der flüssigen Phase der Suspension.

Da der Dichteunterschied zwischen den Polymerpartikeln und Wasser gering ist, ist vor diesem Hintergrund die Kristallisation von Polymerlatizes aus Wasser durch gerichtete Diffusion wesentlich besser geeignet. Dafür werden einige Mikroliter einer Polymersuspension auf ein planares Substrat mit einer wenigen Quadratzentimeter großen Fläche aufgetragen und getrocknet. Abbildung 2.30. zeigt eine Fotografie eines horizontal getrockneten Kolloidkristallfilms.

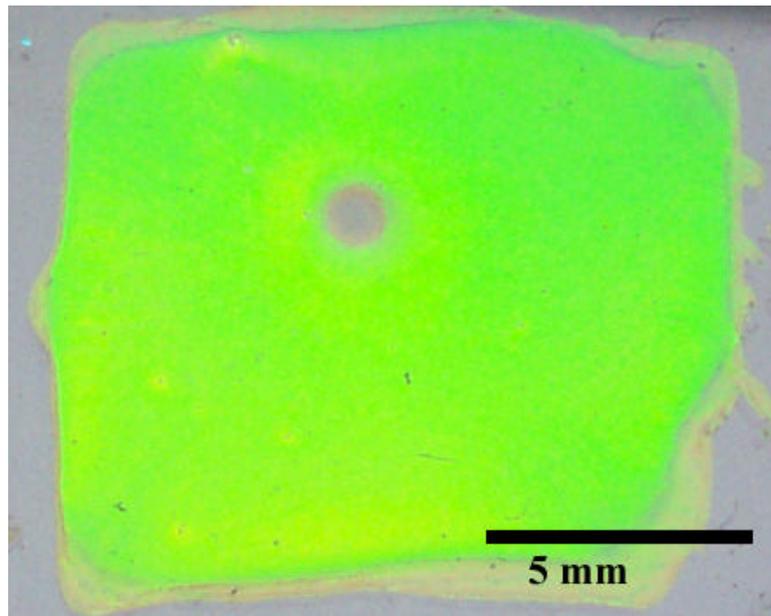


Abbildung 2.30.: Fotografie eines horizontal getrockneten Kolloidkristalls

Die Fotografie zeigt, dass Farbe und Brillanz eine hohe Qualität besitzen. Die ausgestrichene Fläche ist nahezu homogen bedeckt. Lediglich der Rand und der Ort der letzten Trocknung in der Mitte des Films weichen vom Rest der Fläche ab.

Die Qualität der resultierenden Kolloidkristallfilme hängt von mehreren Parametern ab. Die Konzentration und die Qualität der Polymersuspension hinsichtlich Monodispersität der Polymerlatizes und Reinheit der flüssigen Phase sind entscheidende Faktoren. Dabei ist die Monodispersität der Polymerpartikel die wichtigste Voraussetzung einer guten Kristallisation. Sie sollte eine Standardabweichung von 5 % nicht überschreiten^[88], da sonst die kristallinen Bereiche nur wenige Elementarzellen groß werden, oder die Suspension in einem glasartigen Zustand eintrocknet. Die Konzentration der Suspension darf beim Aufbringen nicht mehr als 10 vol% betragen. Oberhalb dieser Grenze führt die Dicke der Filme zur Ablösung vom Substrat. Somit wäre eine spektroskopische Charakterisierung in Transmission nicht mehr möglich. Ist die Herstellung von dicken Kristallen gefordert, sind auch mit Kristallisationen höher konzentrierter Suspensionen qualitativ hochwertige Ergebnisse zu erzielen. Die Reinheit der flüssigen Phase der Suspension sollte für den Vergleich der Kristallisationen unterschiedlicher Polymersuspensionen immer denselben Standards entsprechen. Der einfachste Standard ist dabei eine möglichst salz- und von niedermolekularen Reaktionsrückständen freie Wasserphase. Allerdings ist es möglich, durch den Zusatz definierter Mengen an Salz oder anderen Stoffen die Kristallisation zu steuern. Bei den Steuerungsmechanismen handelt es sich entweder um Viskositätsänderungen der flüssigen Phase, Veränderungen der Trocknungszeit, oder um die Veränderung der Oberflächenpotentiale der Partikel.

Neben den Parametern der Suspension sind die Trocknungsbedingungen und das Substrat weitere Faktoren, die die Kristallisation beeinflussen. Um eine definierte und hoch geordnete Kristallstruktur zu erhalten, hat es sich als nützlich erwiesen, die Dauer der Kristallisation so lang wie möglich zu gestalten. Dadurch kann sich zum einen ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen. Zum anderen hat dies den Vorteil, dass es nicht zu einer Akkumulation von Fehlstellen und Korngrenzen durch eine zu schnelle Kristallisation kommt. Eine Verlängerung der Trocknung ist durch die Kristallisation in einer Umgebung mit hoher relativer Luftfeuchtigkeit zu erreichen. Die Kristallisationen werden daher in einer Kammer durchgeführt, die mit Wasserdampf beschickt wird. Zusätzlich wird am Boden der Kammer ein Gefäß mit gesättigter Kaliumnitrat-Lösung gestellt, über der sich eine Luftfeuchtigkeit von 98% einstellt. Die Dauer der Trocknung eines etwa 5 cm^2 großen Films kann so bis zu mehreren Tagen betragen.

Das Substrat auf dem die Kristallisation durchgeführt wird, sollte möglichst hydrophil sein, damit sich ein sehr niedriger Kontaktwinkel am Rand der aufgetragenen Lösung ausbildet. Dieser bestimmt die Dicke des äußeren Bereichs des Kristallfilms. Je hydrophiler das Substrat ist, desto niedriger ist der Kontaktwinkel und desto dünner ist der resultierende Film. Als Substrate sind Glasträger ebenso geeignet wie Siliziumwafer. Die Hydrophilisierung der Oberflächen erfolgt, wie in Kapitel 3.5.1. beschrieben, durch Einsatz von konzentrierter Natronlauge oder Ammoniak-Wasserstoffperoxid-Lösung. Dabei werden an der Oberfläche negative Ladungen generiert. Da die Polymerlatizes ebenfalls durch negative Ladungen stabilisiert sind, wird eine Adhäsion der Partikel aus der Suspension unterbunden. In Abbildung 2.31. ist der Mechanismus der Kristallisation auf horizontalem Substrat beschrieben.

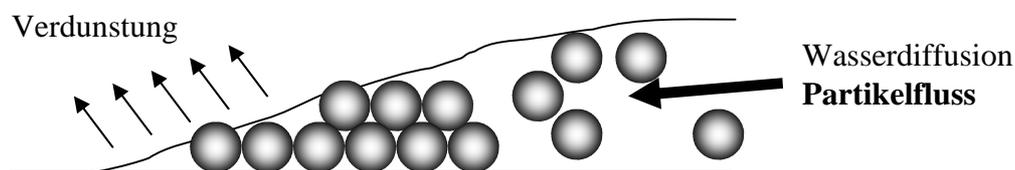


Abbildung 2.31.: Mechanismus der Kristallisation von Polymerlatizes durch gerichtete Diffusion

Die Vorteile der Kristallisation auf planaren, horizontalen Substraten sind die einfache Handhabung des Prozesses und die relativ leichte Kontrolle der Trocknungsbedingungen. So ist eine Größenkontrolle der Latexpartikel während der Polymerisation durch eine schnelle

Trocknung eines Kolloidkristallfilms möglich. Bei dieser Maßnahme kommt es nicht auf eine perfekte Kristallisation, sondern lediglich auf die Bestimmung der Farbe bzw. der Größe der Polymerlatizes an. Zur Charakterisierung der Partikel mit UV-VIS-Spektroskopie (siehe Kapitel 2.2.1.1.) nach der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts ist es ebenfalls ausreichend, einen horizontal kristallisierten Polymerfilm zu verwenden. Die Kristallisation von sehr großen Polymerpartikeln ist wegen ihres großen Volumens nur mittels dieser Methode möglich. Da große Partikel durch ihre verringerte Brown'sche Bewegung schneller absinken, ist eine Kristallisation im vertikalen Meniskus zu ausreichend dicken Kristallfilmen nicht realisierbar.

Die horizontale Kristallisation hat jedoch auch Nachteile. Ein gravierender Makel liegt in der inhomogenen Dicke der Kristallfilme. Durch die Ablage der Polymerlatizes in horizontaler Richtung kommt es während der Kristallisation zu Konzentrationsänderungen. Dies führt zu einem dickeren Rand und einem dünnen Bereich in der Mitte. In Abbildung 2.32. ist das Höhenprofil eines kristallisierten Polymerfilms überproportional skizziert.

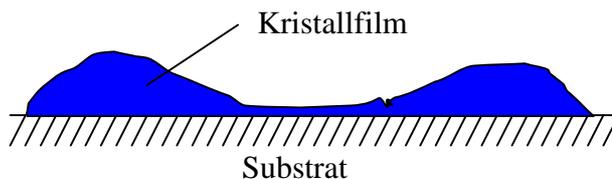


Abbildung 2.32.: Überproportionales Höhenprofil eines Schnitts durch einen kristallisierten Polymerfilm

Die Höhe des Randes kann je nach Ausgangskonzentration und Kontaktwinkel der Polymer-suspension bis zu 100 Kugeldurchmessern, also 50 μm betragen. In der Mitte des Films, wo die Trocknung zuletzt erfolgt, konnten Dicken von nur 5 Kugellagen bis keiner Kugellage beobachtet werden. Daraus folgt, dass der Aufbau von Multischichten mehrerer Kolloidkristallfilme mit dieser Methode nicht möglich ist. Da es außerdem nicht trivial ist, das Substrat exakt horizontal auszurichten, ist die Stelle mit wenigen oder keiner Kugellage nicht immer in der Mitte des Films. In Abbildung 2.30. und 2.33.a bis e ist dieses Phänomen an verschiedenen horizontal kristallisierten Polymerfilmen sichtbar gemacht.

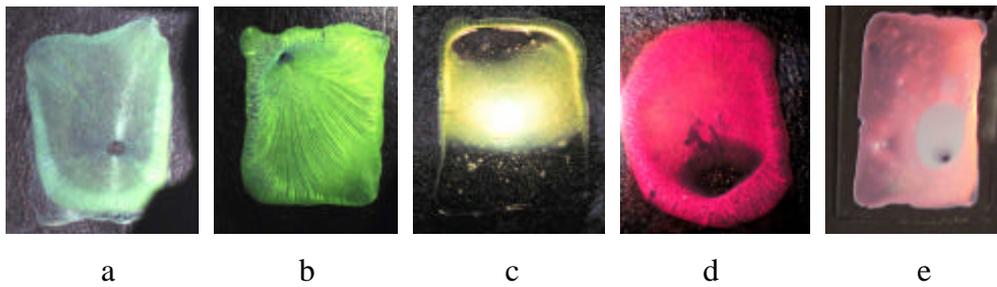


Abbildung 2.33.a bis e: Horizontal kristallisierte Polymerfilme mit unterschiedlicher Dicke und ortabhängiger Kristallqualität ($2 \times 2 \text{ cm}^2$). Da eine exakte horizontale Lage schwierig einzustellen ist, unterscheiden sich die Orte der letzten Trocknung bei den gezeigten Filmen.

In Abbildung 2.33. ist ein weiterer Nachteil der horizontalen Kristallisation visualisiert. Durch die Kristallisation von außen nach innen, verändert sich nicht nur die Konzentration der Lösung, sondern auch deren Zusammensetzung. Die Verringerung des Volumens der flüssigen Phase der Suspension führt zu einer Konzentration von Verunreinigungen. Dadurch kann es, wie im Fall der Kristallisation in Abbildung 2.33.e, zur Qualitätsminderung in der Mitte des Kristalls kommen. Diese wird durch den sichtbaren, matten Farbeindruck deutlich.

Für eine Analyse der Kristallstruktur bietet sich, wie in Kapitel 2.2.1.2. schon angedeutet, die Rasterelektronenmikroskopie an. Mit ihr ist der Blick auf die Struktur der Kristallfilme im Bereich der Kugelgröße möglich. Anhand von Abbildung 2.34.a und b ist exemplarisch die innere Struktur eines Kolloidkristallfilms mittels der Rasterelektronenmikroskopie verdeutlicht.

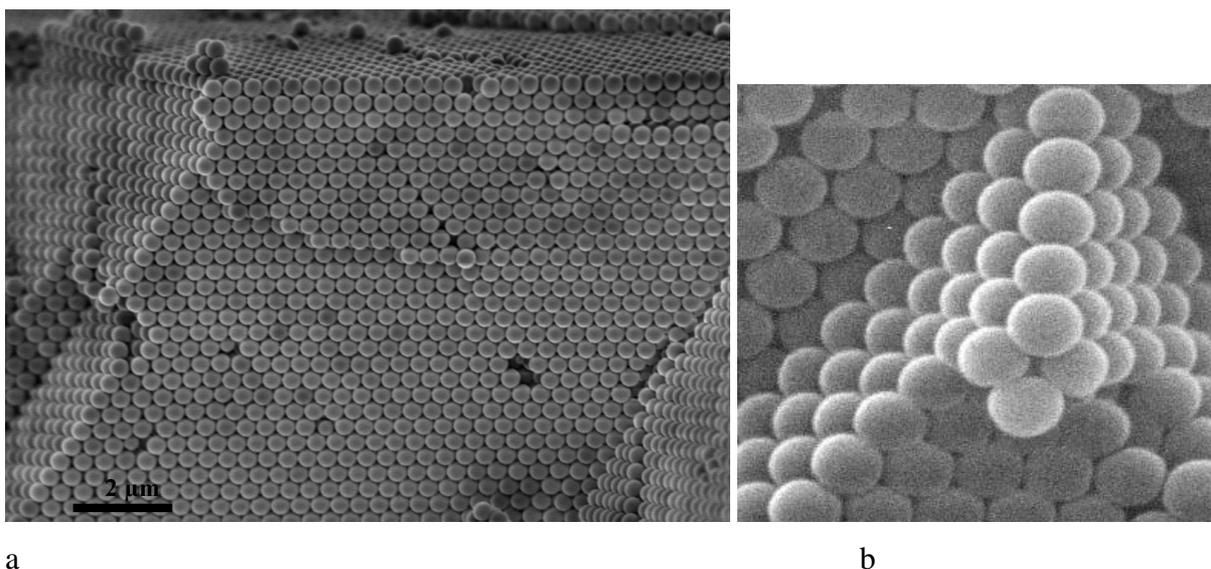


Abbildung 2.34.a und b: Aufnahmen eines getrockneten Kolloidkristallfilms mittels Rasterelektronenmikroskopie

Die flache Oberseite sowie die hohe Ordnung in der Tiefe des Kristalls indizieren die gute Qualität der Kristallisation. Obwohl die Aufnahme nur einen winzigen Ausschnitt des Kristalls abbildet, kann man den Ausschnitt als exemplarisch betrachten. Neben der hohen Ordnung der Polymerlatizes, ist auch die Klassifizierung des Kristallgitters aus Abbildung 2.34.b möglich. Die Ausrichtung der hexagonalen Kugellagen lässt auf die erwartete kubisch dichteste Kugelpackung schließen. Die Abbildung 2.34.b ist mit der schematischen Darstellung der kubisch dichtesten Kugelpackung aus Abbildung 2.28. identisch.

Wie schon beschrieben, ist die Farbe bzw. die Wellenlänge der Reflektionsfarbe des Kristallfilms direkt von der Größe der Latexpartikel abhängig. In Abbildung 2.35. ist eine beispielhafte Ansammlung von Spektren gezeigt, die die Extinktion von getrockneten Kristallfilmen unterschiedlicher Farbe zeigen. Die Banden der Transmissionsspektren können mit der Größe der Partikel durch den gesamten sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung verschoben werden.

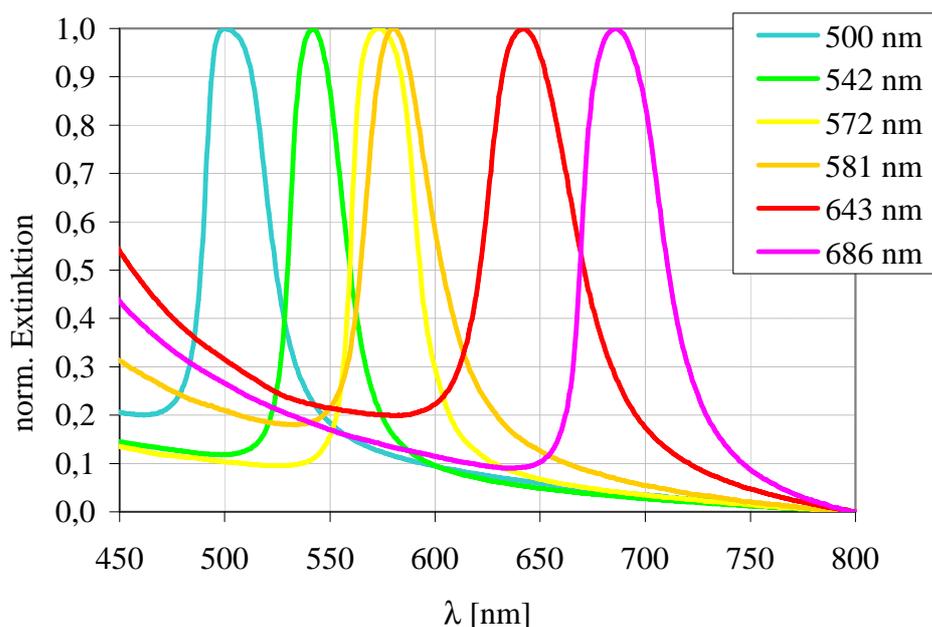


Abbildung 2.35.: Beispielhafte Ansammlung von Transmissionsspektren getrockneter Kristallfilme. Die Spektren wurden auf eine Extinktion von 1 normiert. Die Maxima der einzelnen Spektren sind in der Legende angegeben.

Neben den Spektren soll Abbildung 2.36. einen optischen Eindruck der Farbenvariation der Kolloidkristallfilme geben. Die Abbildung zeigt horizontal getrocknete Filme mit Partikelgrößen zwischen 200 und 500 nm Durchmesser.

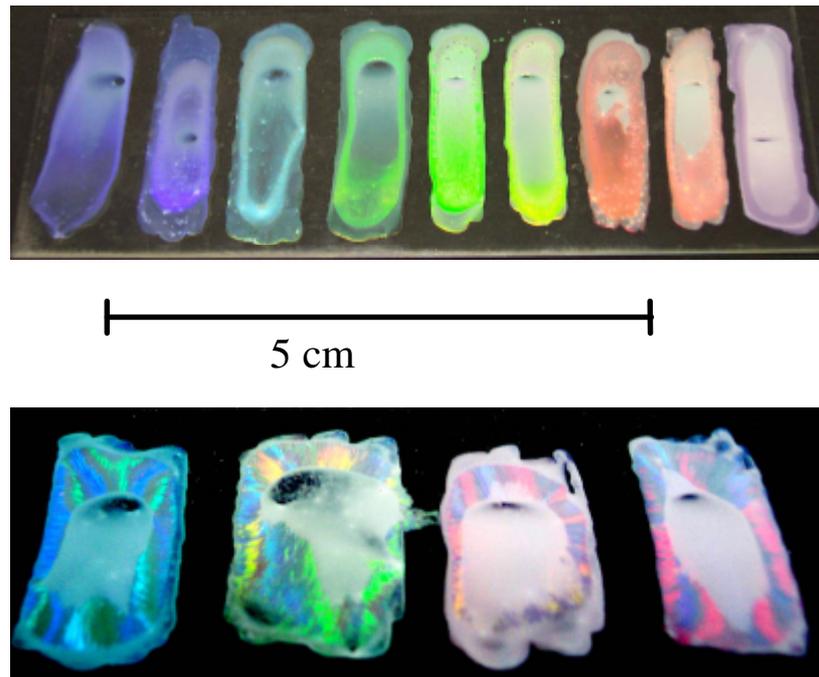


Abbildung 2.36.: Farbvariation der Kolloidkristallfilme (oben: Reflektion erster Ordnung, unten: Reflektion zweiter Ordnung)

Bei der Betrachtung der kristallisierten Polymerlatizes unter dem Mikroskop werden Risse im Kristallfilm sichtbar. Sie erinnern an ein ausgetrocknetes Flussbett. Die Risse sind häufig sechseckig angeordnet, so dass sie den Kristallstrukturen folgen. Eine genauere Analyse zeigt, dass die weitreichenden Ordnungen die Orientierung über die Risse hinweg beibehalten. Dies gibt Grund zu der Annahme, dass die Partikel vor dem letzten Trocknungsschritt in einem intakten Kristallgitter kristallisieren. Dabei befindet sich zwischen den Polymerlatizes nur noch ein sehr dünner Wasserfilm. Wenn dieser nun im letzten Trocknungsschritt verdampft, reißen die Kristallfilme ein, da immobilisierte Partikel auf der Oberfläche des Substrats dem Schrumpfen des Kristalls durch Trocknung nicht folgen können. In Abbildung 2.37. sind für unterschiedlich große Partikel Mikroskopaufnahmen der Kristallfilme gezeigt. Je nach Trocknungsdauer und Luftfeuchtigkeit beträgt die Ausdehnung der durch die Risse begrenzten Kristallflocken einige 10 bis wenige 100 μm .

Das Problem der Rissbildung lässt sich nicht nur auf die Immobilität der Partikel, die am Substrat kleben, beschränken. Allerdings kann man mit der Lösung dieses Aspekts durch die Kristallisation auf flüssigen Substraten Kristallflocken im Millimeterbereich kristallisieren. Entsprechende Arbeiten wurden in dieser Arbeitsgruppe von Bernd Griesebock durchgeführt^[170,171].

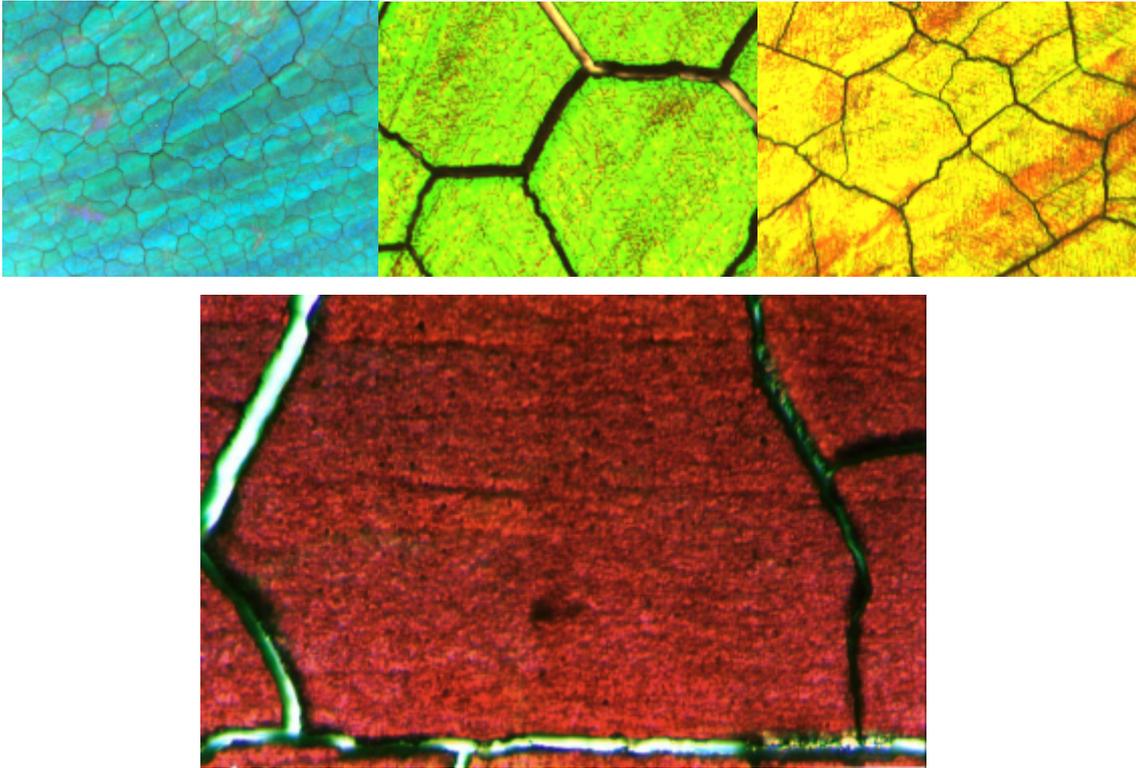


Abbildung 2.37.: Mikroskopaufnahmen von Kristallfilmen mit unterschiedlicher Farbe. Die Kristallflockengrößen liegen zwischen 20 und 300 μm . Die Bildbreite beträgt jeweils 370 μm .

Wie schon angedeutet, ist die Sedimentation der Polymerlatizes durch den geringen Dichteunterschied zu Wasser sehr langwierig. Um die zeitliche Verzögerung zu demonstrieren, wird die Sedimentation der Partikel in zwei Suspensionen mit unterschiedlicher Partikelgröße untersucht. Dazu werden jeweils 10 vol% Suspensionen in Kapillaren gegeben, die jeweils mit einer Längeneichung versehen sind. Eine Berechnung über das Stokes'sche Gesetz (siehe Gleichung (12)) zeigt, dass die Sinkgeschwindigkeit der Partikel je nach Größe zwischen 1 bis 2 mm/Tag beträgt^[59].

$$v = \frac{(\rho_s - \rho_l)gd^2}{18\eta} \quad (12)$$

Dichte der Kolloide: $\rho_s = 1,19 \text{ g/cm}^3$

Dichte des Wassers: $\rho_l = 1 \text{ g/cm}^3$

Durchmesser der Partikel: $d = 219 \text{ nm}$ (◆), $d = 392 \text{ nm}$ (■)

Dynamische Viskosität des Wassers: $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$

Erdbeschleunigung: $g = 9,81 \text{ m/s}^2$

In Abbildung 2.38. sind die Sinkweiten von zwei Proben von PMMA-Latizes mit unterschiedlichen Größen (P1-14 und P1-17) dargestellt. Sie folgen dem Stokes'schen Gesetz, jedoch führt die Brown'sche Bewegung bei den kleineren Kolloiden zu Abweichungen nach oben.

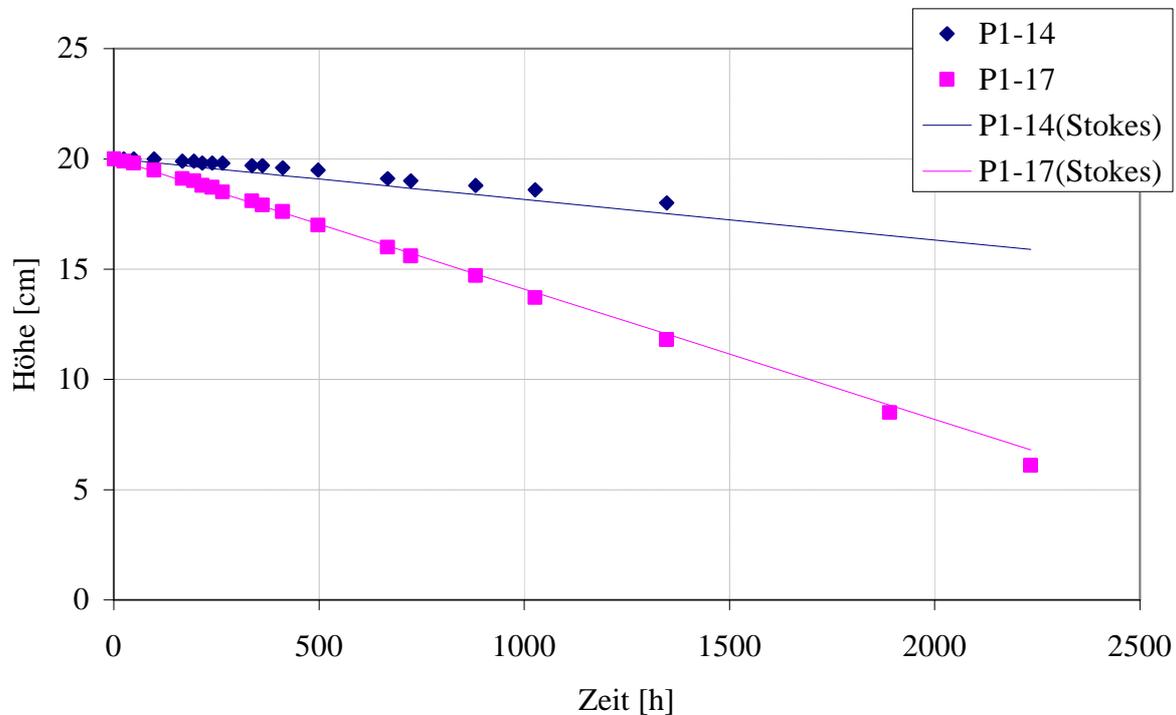


Abbildung 2.38.: Sinkweiten von PMMA-Latizes, verglichen mit den theoretischen Werten aus Gleichung (12)

Die Herstellung eines photonischen Kristalls mit dieser Methode würde mehrere Wochen in Anspruch nehmen. Daher ist die Methode der Sedimentation für Polymerpartikel mit Größen im unteren 100 nm-Bereich nicht anwendbar.

Zusammenfassend eignet sich die Kristallisation durch gerichtete Diffusion auf horizontalem Substrat sehr gut für die schnelle Überprüfung der Partikelgröße und der Charakterisierung der Kristallfilme mittels UV-VIS-Spektroskopie. Der Aufbau von Filmen mit homogener Dicke und die Verwendung der Filme für höherwertige Anwendungen wie strukturierte photonische Kristalle oder Heterostrukturen sind jedoch mit dieser Methode ausgeschlossen.

2.2.3. Kristallisation auf vertikalem Substrat

Die in Kapitel 2.2.2. beschriebene Kristallisation auf horizontalem Substrat hat neben ihren Vorzügen einen Nachteil. Die absolute Dicke ist zwar über die Konzentration der Suspension

und der ausgetrichenen Fläche grob einzustellen, aber es ist schwierig, eine homogene Dicke über den gesamten Film zu gewährleisten. Dieses Problem ist hauptsächlich auf das begrenzte Reservoir der Polymerlatizes in der ausgetrichenen Suspension, sowie auf die Bildung eines Konzentrationsgradienten zurückzuführen. Mit der Kristallisation im vertikalen Meniskus auf einem vertikalen Substrat soll dieser Problemlage entgegengewirkt werden^[170].

Es gibt zwei Möglichkeiten einen sich bewegenden vertikalen Meniskus zu realisieren. Zum einen wird ein Substrat vertikal in eine Polymersuspension gestellt und die Suspension wird langsam eingeengt. Dabei scheiden sich im vertikalen Meniskus an den Gefäßwänden und am Substrat die erwarteten Kristallfilme ab. Eine andere Möglichkeit ist der Zug eines Substrats aus einer Polymersuspension mit einer bestimmten Geschwindigkeit. Beide Verfahren haben Vor- und Nachteile. So tritt beim Verfahren der Verdunstung erneut das Problem des Konzentrationsgradienten auf, da sich während der Verdunstung die Konzentration und somit die Filmdicke ändert. Auf der anderen Seite sind die Verdunstungsbedingungen leicht einstellbar und weniger zeitaufwendig, als eine Kristallisation am gezogenen Substrat. Um jedoch eine ausgezeichnete Homogenität der Dicke zu realisieren, wird in dieser Arbeit die Methode des gezogenen Substrats bevorzugt. Auf diese Weise ist das Reservoir an Polymerlatizes als nahezu konstant anzusehen. Das Substrat für die Kristallisation im vertikalen Meniskus kann wie im Falle der horizontalen Kristallisation aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen. Für die Untersuchungen der Kristallqualität und der optischen Eigenschaften wird hydrophilisiertes Glas als Substrat der Wahl verwendet. Dieses wird an einem Bindfaden hängend aus der Suspension gezogen. Die Zuggeschwindigkeit des Substrats ist über einen Motor mit Planetengetriebe mit einer Untersetzung von 1:1200 geregelt. Sie entscheidet neben der Konzentration der Polymersuspension über die Dicke des Polymerfilms. Die Zuggeschwindigkeiten liegen im Bereich von cm/Tag bzw. 100 nm/s. Das bedeutet, dass im Abstand von wenigen Sekunden eine neue Kugellage an den Kristall ankrystallisiert. In Abbildung 2.39. ist der Aufbau für die Kristallisation im vertikalen Meniskus skizziert. Durch die erhöhte Verdunstungsrate am Meniskus etabliert sich ein Partikelstrom, der zur Kristallisation der Polymerlatizes im vertikal enger werdenden Wasserfilm führt. Durch die konstante Zuggeschwindigkeit stellen sich eine konstante Verdunstungsrate und damit ein konstanter Partikelstrom zur Kristallisationsfront ein. Da sich der Kontaktwinkel des Meniskus' nicht ändert, kommt es zur Bildung eines homogen dicken Kristallfilms.

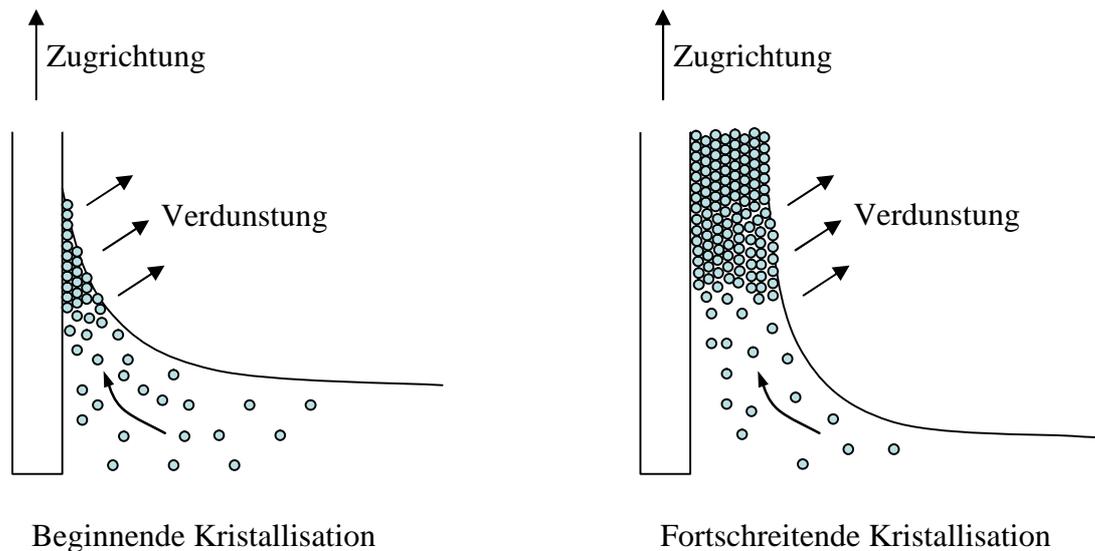


Abbildung 2.39.: Schematische Nahaufnahme der Situation am vertikalen Meniskus bei beginnender und fortschreitender Kristallisation

Die idealen Voraussetzungen der konstanten Verdunstung sind in der Realität die Parameter, die genauestens überwacht werden müssen. Die Zuggeschwindigkeit kann über die Dauer der Kristallisation als konstant angesehen werden. Die Verdunstungsrate selbst ist von den Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftbewegungen abhängig. Die Kristallisation im vertikalen Meniskus wird daher in einem Glaskasten durchgeführt, der Luftbewegungen so weit wie möglich verhindert. Darüber hinaus wird in einem Raum mit kontrollierten Umweltbedingungen gearbeitet. Es ist jedoch nicht möglich, unabhängig vom Luftdruck des Labors zu arbeiten, so dass die Filmdicke zwischen den am Tag und in der Nacht gebildeten Bereichen des Kristalls variiert. In Abbildung 2.40.a ist dieses Phänomen anhand einer Fotografie verdeutlicht. Die Lüftungsverhältnisse ändern sich jeweils morgens und abends durch die Veränderung des Zuluftstroms im Labor.

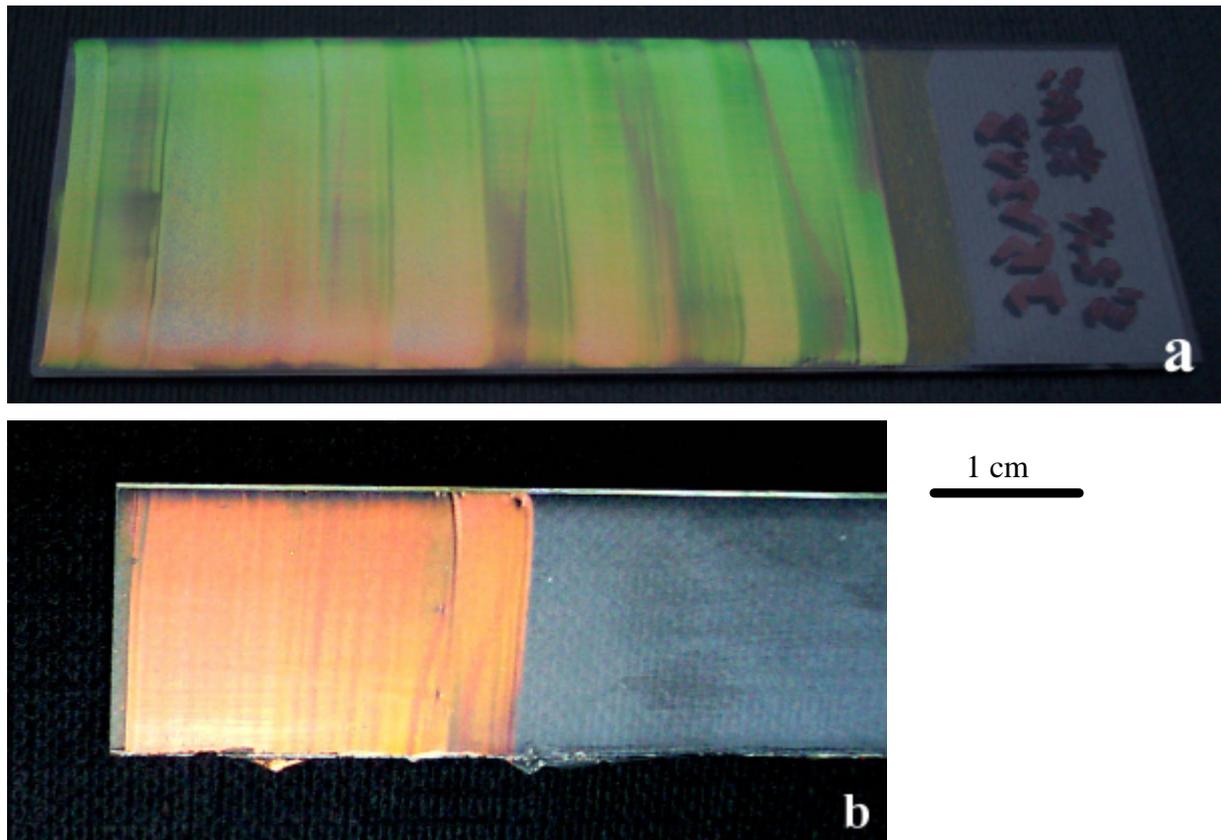


Abbildung 2.40.: a) Fotografie eines getrockneten Kristallfilms mit Bereichen unterschiedlicher Dicke

b) Fotografie eines getrockneten Kristallfilms mit einem Bereich homogener Dicke

Das in Abbildung 2.40.a aufgezeigte Problem ist unter den herrschenden Laborbedingungen nur durch eine erhöhte Ziehgeschwindigkeit zu lösen. Damit ist es möglich, innerhalb einer Lüftungsperiode bis zu 15 mm lange Bereiche zu kristallisieren, die eine sehr homogene Filmdicke aufweisen (siehe Abbildung 2.40.b). Innerhalb der Ausdehnung eines Millimeters ändert sich die Dicke des Films nur um 1 bis 3 Kugellagen. Diese Aussage wird durch Raster-elektronenmikroskopaufnahmen unterstützt, die in Kapitel 2.4.3.2. dargestellt sind. In Abbildung 2.40.a wird eine weitere Besonderheit der getrockneten Kolloidkristallfilme deutlich. Aus unterschiedlichen Winkeln betrachtet, werden unterschiedliche Reflektionsfarben sichtbar. Dieses Phänomen kann, wie im Folgenden beschrieben, mit spektroskopischen Methoden für die Analyse der Kristallstruktur in der Tiefe der Filme herangezogen werden.

Eine Aussage über die Qualität der Kristalle in der Tiefe kann neben den bildgebenden Verfahren und der UV-VIS-Spektroskopie bei 90° Einfallswinkel auch mit Hilfe von winkelabhängigen Transmissionsmessungen vorgenommen werden. Dabei wird die Probe auf einem Drehteller bei unterschiedlichen Winkeln durchstrahlt. Durch die Analyse der Kristalle in

Transmission erhält man auf diese Weise nicht nur Hinweise über die Struktur der oberen Kugellagen, sondern Informationen über die gesamte Kristallstruktur. So können, anders als beim Einstrahlwinkel von 90° zur Analyse der 111-Ebene, auch andere Gitternetzebenen zur Streuung und Reflektion des eingestrahnten Lichts beitragen. In Abbildung 2.41. sind Spektren der Probe P1-16 bei unterschiedlichen Winkeln gezeigt.

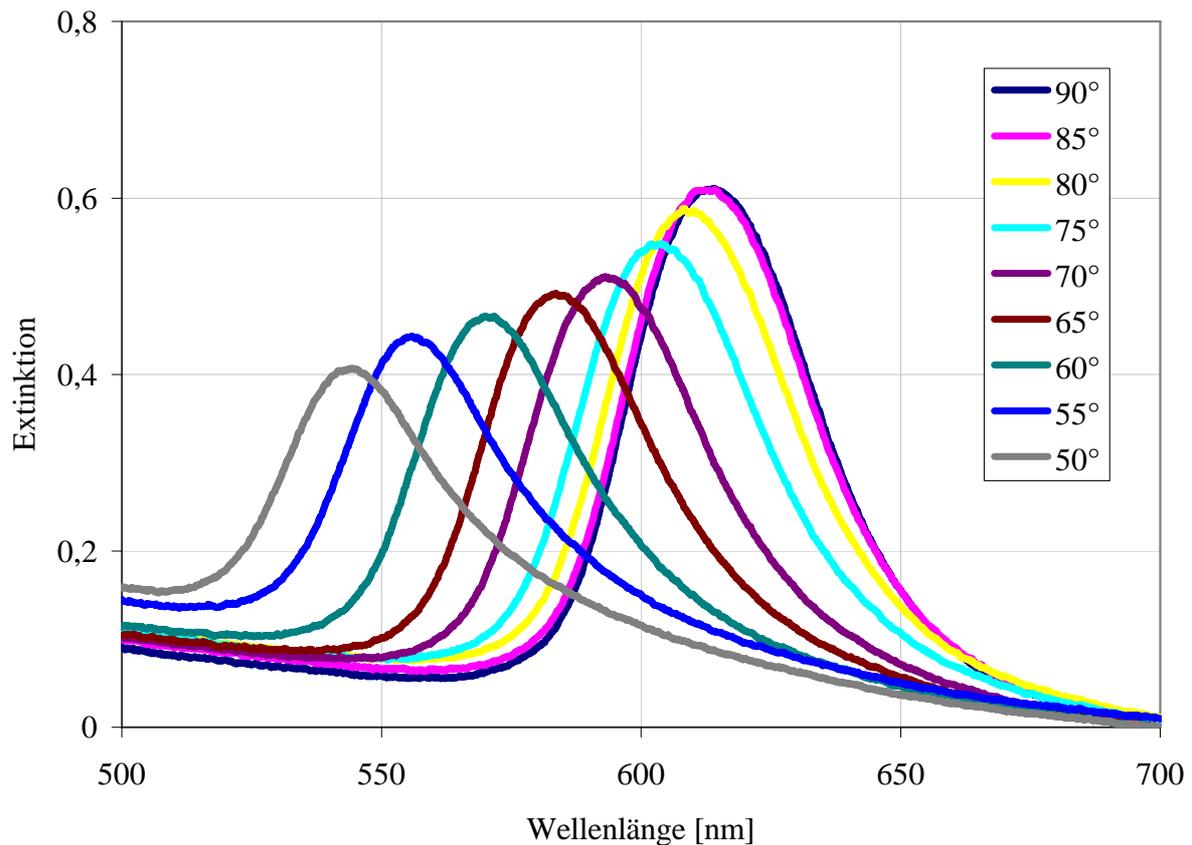


Abbildung 2.41.: Winkelabhängigkeit der Transmissionsspektren der Probe P1-16

Die Verschiebung der Bandlücke erster Ordnung erstreckt sich in dem gemessenen Winkelbereich von 40° über fast 80 nm. Diese Verschiebung geht mit einem Farbflop von rot ($\lambda > 600$ nm) nach grün ($\lambda = 550$ nm) einher (siehe auch Abbildung 2.40.a).

Wie schon in der Einleitung beschrieben, hängt die Größe der Verschiebung der Wellenlänge nicht nur vom Winkel, sondern auch vom effektiven Brechungsindex ab. Aus Gleichung (7) zur Bestimmung der Partikelgröße folgt für Winkel ungleich 90° , dass sich die Bandlückenmaxima zu kürzeren Wellenlängen verschieben. Eine Quadrierung der Gleichung (7) führt zu einer Geradengleichung (Gleichung (13)).

$$\lambda_{\text{Max}}^2 = \frac{8}{3} \cdot d^2 \cdot n_{\text{eff}} - \frac{8}{3} \cdot d^2 \cdot \cos^2 T \quad (13)$$

Trägt man, wie in Abbildung 2.42., das Quadrat des Kosinus des Einfallswinkels Q gegen das Quadrat der Wellenlängenmaxima der Bandlücken auf, so kann man aus der Steigung der resultierenden Geraden den Partikeldurchmesser und aus dem y-Achsenabschnitt den effektiven Brechungsindex ableiten.

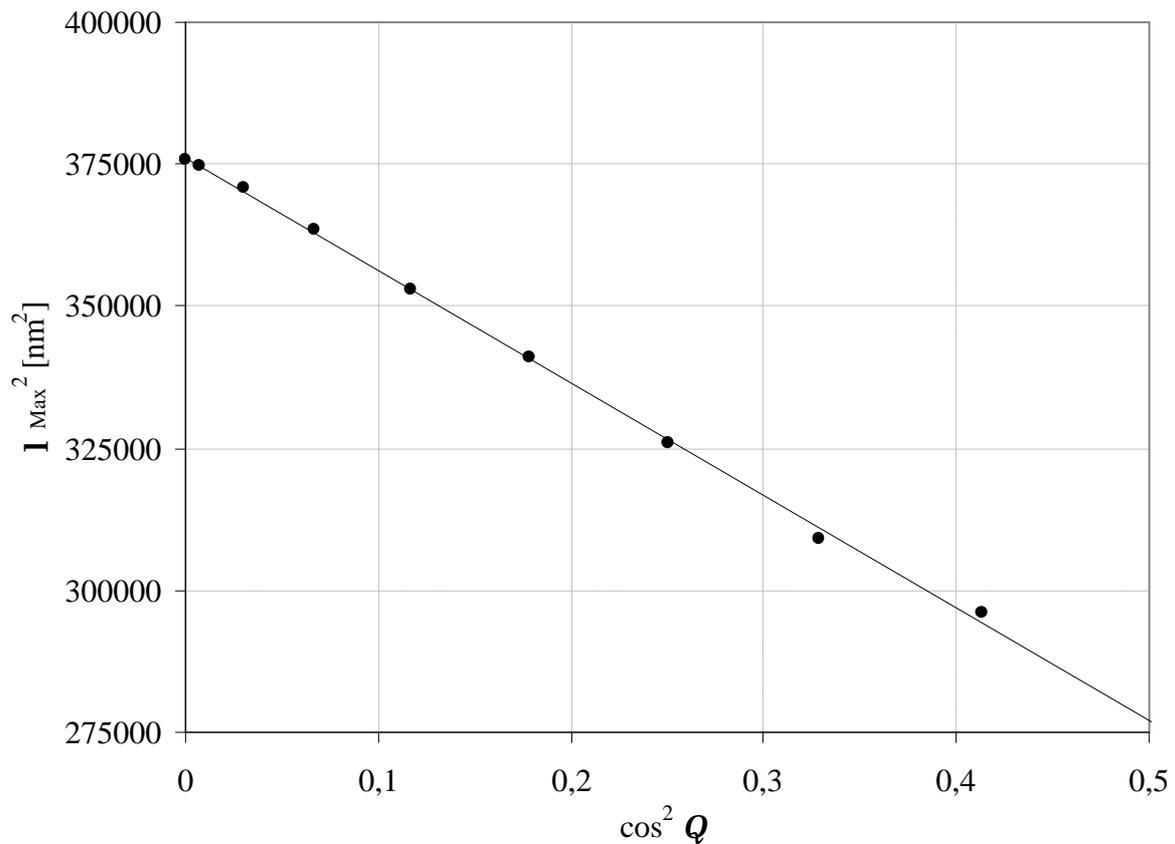


Abbildung 2.42.: Bestimmung des Brechungsindex

Die Auswertung der Messpunkte aus Abbildung 2.42. führt zu folgenden Ergebnissen:

Durchmesser d : $273 \pm 3,4$ nm

Effektiver Brechungsindex n_{eff} : $1,378 \pm 0,009$

Brechungsindex von PMMA (74 vol%): $1,488 \pm 0,007$

Die Fehler werden mit Gauss'scher Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern der linearen Regression der Geraden in Abbildung 2.42. berechnet.

Der berechnete Brechungsindex von PMMA stimmt in den Fehlergrenzen mit dem in der Literatur^[157] gelisteten Wert für den Brechungsindex von 1,490 sehr gut überein.

Liegen die Maxima erster Ordnung außerhalb des Messbereichs von 300 bis 900 nm, befinden sich die Maxima der Peaks höherer Ordnungen im Messbereich. In Abbildung 2.43. sind zwei Absorptionsspektren gezeigt. Das Rosafarbene zeigt die Extinktion eines Kolloidkristallfilms aus Polymerlatizes mit einem Durchmesser von unter 400 nm ($d = 316$ nm). Die Maxima erster und zweiter Ordnung sind beide zu sehen. Dagegen zeigt das blaue Spektrum die Extinktion eines Kristalls aus Polymerlatizes mit einer Größe von über 400 nm ($d = 513$ nm). Hier ist das Maximum erster Ordnung in den IR-Bereich verschoben. In diesem Fall liegen die Maxima der Feinstruktur der zweiten Ordnung in der Mitte des Spektrums und die Maxima der dritten Ordnung sind bereits am unteren Ende der Wellenlängenskala sichtbar.

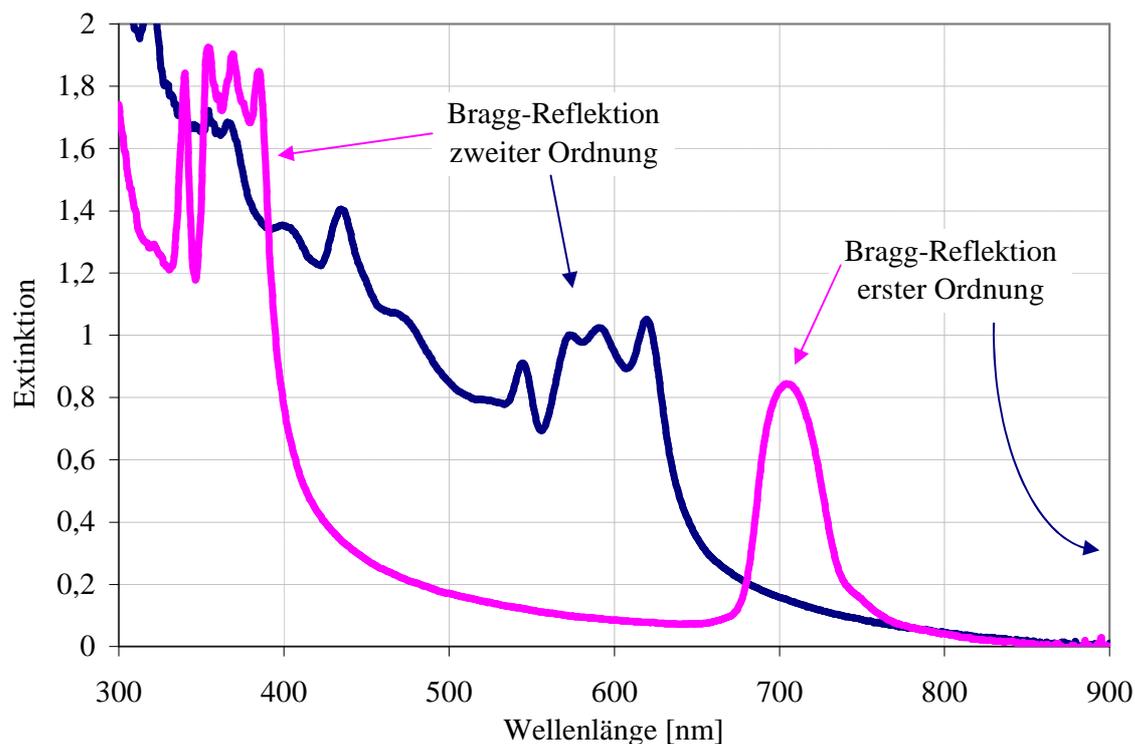


Abbildung 2.43.: Absorptionsspektren von Kolloidkristallen aus PMMA mit Latexdurchmessern von über (— ($d = 513$ nm)) und unter 400 nm (— ($d = 316$ nm))

Für die Berechnung der Partikelgröße aus den Spektren wird aus den höheren Ordnungen das Maximum der ersten Ordnung berechnet. Um die Proportionalitätsfaktoren zwischen erster Ordnung und den Maxima zweiter Ordnung zu ermitteln, bedient man sich ebenfalls der Spektroskopie. Sind beide Ordnungen im Spektrum sichtbar, so ist es möglich, eine empiri-

sche Proportionalität der Maxima der Feinstruktur zweiter Ordnung und dem Maximum erster Ordnung herzustellen. Dazu werden die Wellenlängen der Maxima zweiter Ordnung gegen das Maximum erster Ordnung aufgetragen. Wie in Abbildung 2.44. gezeigt ist, folgen die vier Maxima der Feinstruktur einem linearen Trend. Aus der Steigung der Graphen ist das Verhältnis von den Maxima zweiter Ordnung zum Maximum erster Ordnung zu entnehmen.

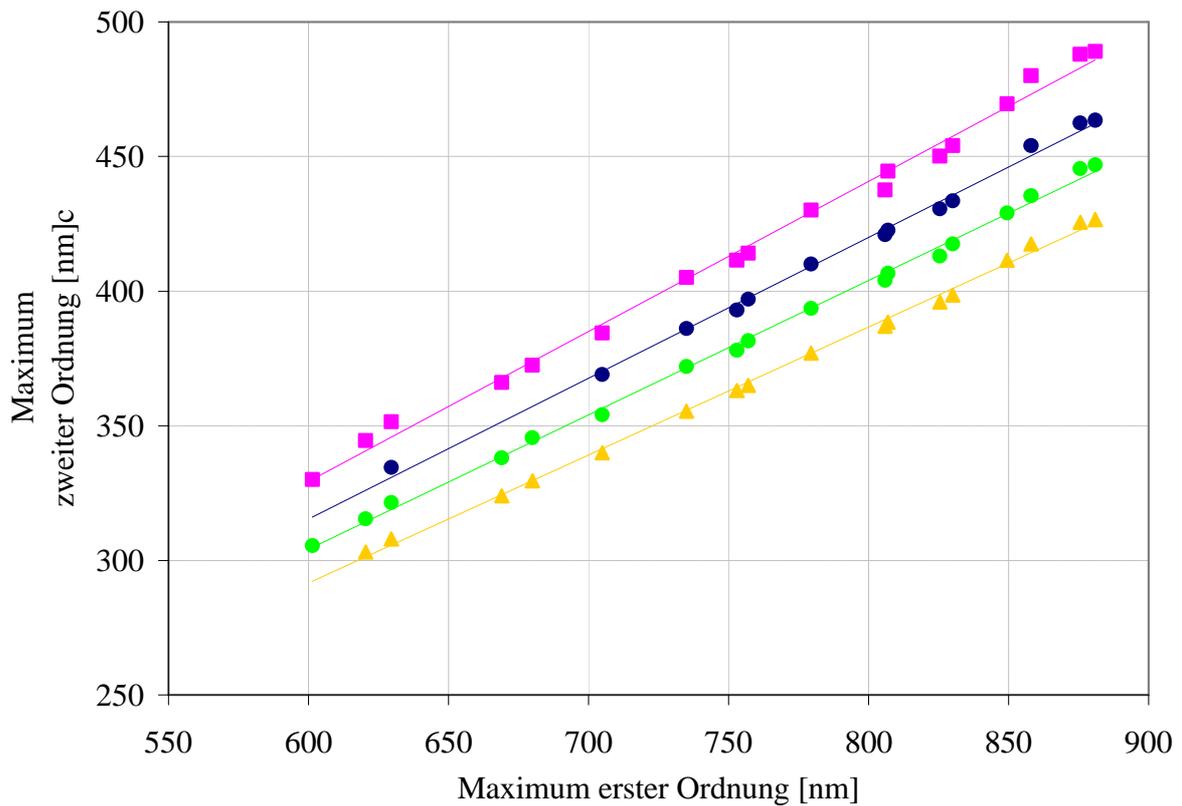


Abbildung 2.44.: Evaluierung der Proportionalitätsfaktoren der Feinstruktur zweiter Ordnung mit den Maxima 1 (■), 2 (●), 3 (●) und 4 (▲)

Aus den Regressionsgeraden geht hervor, dass die Maxima der Feinstruktur der zweiten Ordnung, wie erwartet, bei etwa 50 % der Wellenlänge des Maximums erster Ordnung liegen. In Tabelle 2.8. sind die erhaltenen Werte aufgelistet.

Tabelle 2.8.: Lage der Maxima der Feinstruktur der Bragg-Reflektion zweiter Ordnung. Die Fehler ergeben sich aus den Fehlern der linearen Regression.

Maximum zweiter Ordnung	Lage bezogen auf Maximum erster Ordnung [%]	Fehler
1	55,8	0,01
2	52,3	0,01
3	49,9	0,01
4	47,6	0,01

Damit ist es nun möglich, auch die Durchmesser oberhalb von 400 nm zu ermitteln. Eine Auswertung der Maxima dritter Ordnung wäre in diesem Zusammenhang auch möglich, wird aber hier nicht notwendigerweise benötigt.

Eine Fehlerbetrachtung der Partikeldurchmesser ist bei der Bestimmungsmethode über die höheren Ordnungen schwierig, da die einzigen zugänglichen Größen die Standardabweichungen der linearen Regressionen für die Kalibrationsgeraden sind. Eine Möglichkeit, Kristalle mit hoher Ordnung zu selektieren, bietet jedoch die Bragg-Reflektion zweiter Ordnung. Wie oben beschrieben, zeigen photonische Kristalle aus Polymerlatizes hier keinen einfachen Peak, sondern ein Maximum mit Feinstruktur. Diese Feinstruktur ist je nach Qualität des Kristalls mehr oder weniger gut ausgeprägt (siehe auch Abbildung 2.43.). Bei nicht optimal kristallisierten Kolloidkristallfilmen verschwindet die Aufspaltung in vier Maxima.

Betrachtet man die Peaks der zweiten und höheren Ordnungen, so ist auch eine direkte Auswertung der erhaltenen Wellenlängenmaxima über die Gleichung (8) nicht mehr möglich. Stattdessen ist es sinnvoller, simulierte Dispersionsrelationsdiagramme für dreidimensionale photonische Kristalle aus Polymerlatizes mit dem Brechungsindex 1,5 mit den erhaltenen Daten zu vergleichen. In Abbildung 2.45. und 2.47. sind diese Vergleiche dargestellt. In Abbildung 2.45. ist dem Dispersionsrelationsdiagramm ein gemessenes Spektrum der Probe P2-06 entgegengestellt. Die Peaks im Spektrum entsprechen den Bandlücken und Dispersionen im simulierten Dispersionsrelationsdiagramm bei L. Der Ort L auf der x-Achse des Diagramms bezeichnet den Ort der Bandlücke des Kristalls in 111-Richtung des Kristallgitters. Für die kubisch dichteste Kugelpackung der Kristallfilme entspricht dies einem Einfallswinkel von 90°. Die Balken verdeutlichen die Lage der Maxima im Spektrum

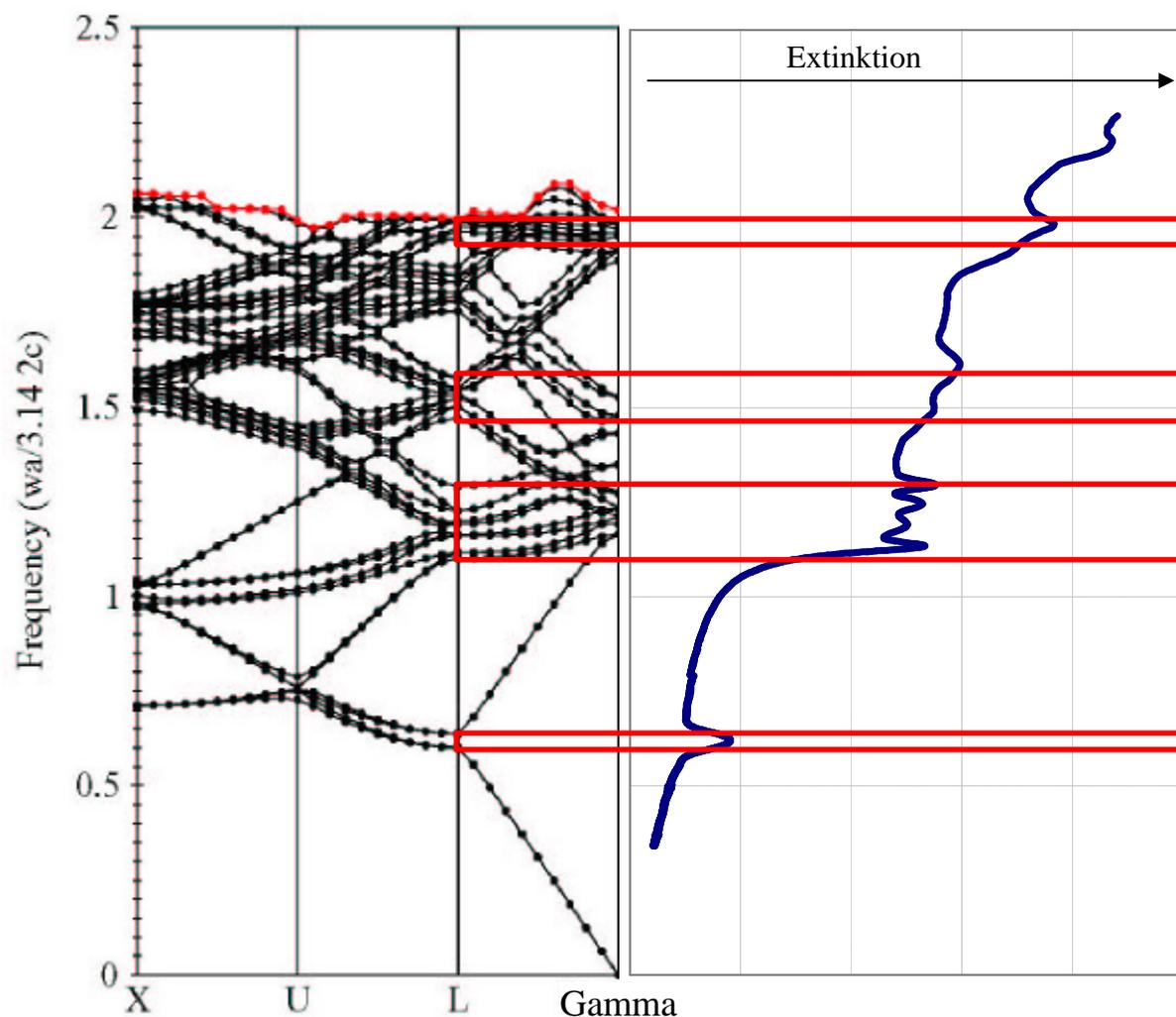


Abbildung 2.45.: Vergleich der Bänder im Dispersionsrelationsdiagramm von Kolloidkristallen mit einem Brechungsindexkontrast von 1,5 und einem Transmissionsspektrum der Probe P2-06 ($d = 496 \text{ nm}$)

Die Winkelabhängigkeit der Maxima der höheren Ordnungen ist anhand der Spektren in Abbildung 2.41. demonstriert. Die Verschiebungen der Maxima erster Ordnung sind analog zu Abbildung 2.46.. Die Maxima zweiter Ordnung dagegen zeigen ein komplexeres Verhalten. Die niederenergetische Flanke der Feinstruktur der zweiten Ordnung verschiebt sich bei Verringerung des Einfallswinkels zu längeren Wellenlängen. Dagegen bewegt sich die hochenergetische Flanke zu kürzeren Wellenlängen.

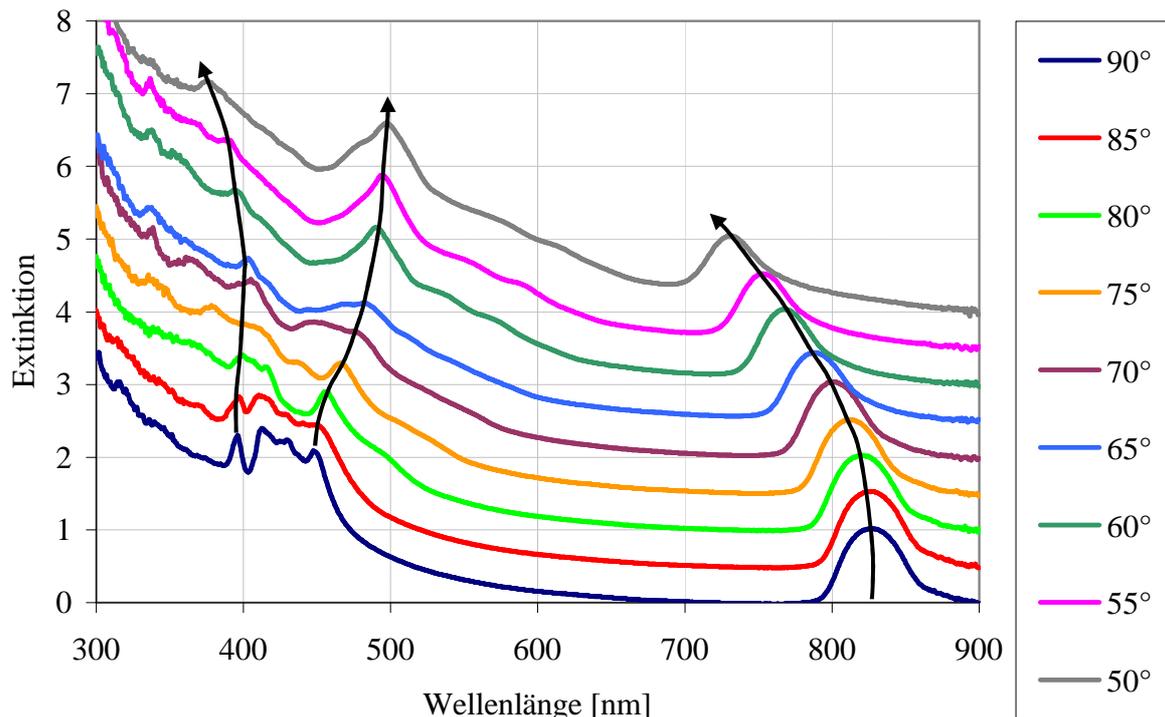


Abbildung 2.46.: Verschiebung der Maxima erster und zweiter Ordnung bei verschiedenen Einfallswinkeln

Eine winkelabhängige Untersuchung der Maxima der höheren Ordnungen und deren Vergleich mit dem Dispersionsrelationsdiagramm sind in Abbildung 2.47. gezeigt. Durch die Variation des Einfallswinkels des eingestrahlt Lichts von 90° bis 50° , bewegt man den Transmissionsstrahl innerhalb der ersten Brillouin-Zone (siehe Abbildung 1.6., Kapitel 1.1.2.) von der Gamma-L-Richtung zur Gamma-U-Richtung. Aus UV-VIS-Spektren mehrerer Proben konnten die erhaltenen Maxima der Extinktion den simulierten Dispersionen des Wellenvektors zugeordnet werden. Die experimentellen Daten aus den spektroskopischen Messungen sind zur Verdeutlichung über das Dispersionsrelationsdiagramm gelegt. Es zeigt sich, dass die bunten Messwerte mit den simulierten Dispersionen der ersten wie auch der höheren Ordnungen zwischen L und U eindrucksvoll übereinstimmen.

So ist zum Beispiel die Aufspaltung des Peaks zweiter Ordnung in vier Maxima bei L zwischen der normierten Frequenz von 1,1 bis 1,3 sehr gut veranschaulicht. Zwei der Maxima „wandern“ mit abnehmendem Einfallswinkel. Das Splitting selbst und die Verschiebung bei Richtungsänderung zwischen Gamma-L und Gamma-U zu größeren normierten Frequenzen einerseits (●) und kleineren andererseits (●) entzieht sich den Vorhersagen, die mit der Bragg-Theorie gemacht werden können.

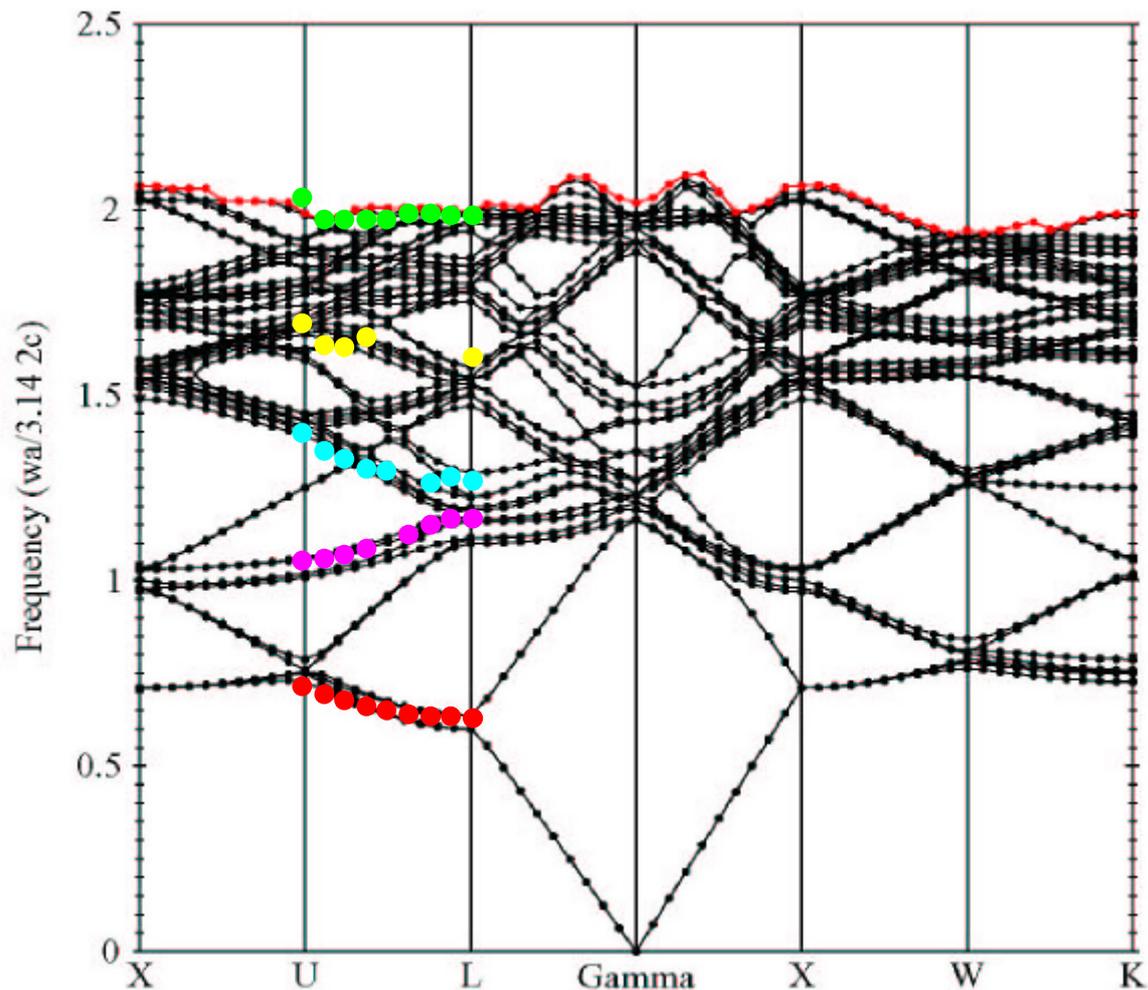


Abbildung 2.47.: Vergleich der simulierten Dispersionen mit experimentellen Daten bei winkelabhängiger Betrachtung der Kolloidkristalle

Im Vergleich mit den simulierten Dispersionen ist demnach davon auszugehen, dass bei der Betrachtung der höheren Ordnungen schon bei niedrigen Brechungsindexkontrasten die Bragg-Theorie durch die Theorie der Photonik ersetzt werden muss. Die hier auftretenden Maxima können mit der Bragg-Theorie nicht mehr vorausbestimmt werden. Oberflächenstreuung und Symmetriebedingungen, die das Einkoppeln des Lichts in den Kristall verhindern, scheinen hier zur Komplizierung der Verhältnisse zu führen.

Eine letzte Möglichkeit, die innere Struktur eines Films aus kristallisierten Polymerlatizes zu untersuchen, gibt die Analyse von Beugungsmustern. Bestrahlt man einen Kristall unter einem Einfallswinkel von 90° und hält einen Schirm auf die der Lichtquelle abgewandten Seite, so kann man ein Beugungsmuster detektieren. Die von den Gitterpunkten, im Falle von Kolloidkristallen demnach Polymerlatizes, gestreute Strahlung wird je nach Wellenlänge und Gittertyp unterschiedlich abgelenkt. Diese Art der Untersuchung ist analog zur Laue-

Aufnahme in der Röntgenstrukturanalyse. Allerdings liegt hier nicht die elastische Streuung an Elektronenhüllen von Atomen zugrunde, sondern die Streuung des Lichts aufgrund des sich periodisch ändernden Brechungsindex. Die Abbildung 2.48. zeigt eine Fotografie des oben beschriebenen Experiments.

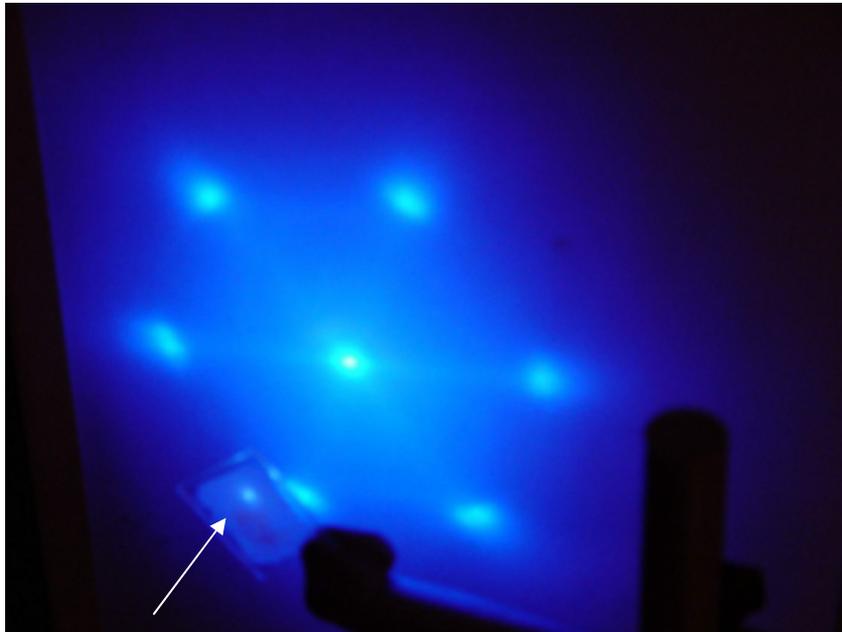


Abbildung 2.48.: Aufnahme eines Beugungsmusters eines Kristalls der Probe P2-06 ($d = 496 \text{ nm}$)

Der Pfeil zeigt die Einfallsrichtung des Lichts.

Das in Abbildung 2.48. dargestellte Experiment wurde mit einem He-Cd-Laser mit einer Wellenlänge von 325 nm durchgeführt. Eine Analyse an dünnen Filmen mit weißem Licht würde zu Fraunhofer-Beugungsmustern führen, da jede Wellenlänge in unterschiedlichem Winkel gebeugt werden würde. Diese Erscheinung ist z.B. vom Regenbogen bekannt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Kristallisation und der Charakterisierung der Kristalle in diesem Kapitel demonstrieren, dass die Kristallisation im vertikalen Meniskus ein leistungsfähiges Verfahren zur Kristallisation von Polymerlatizes darstellt. Sowohl spektroskopische Untersuchungen, als auch Fotografien und Beugungsexperimente zeigen, dass die hergestellten Kolloidkristallfilme eine hohe, interne Ordnung und eine homogene Dicke aufweisen. Das schon in Kapitel 2.2.2. aufgezeigte Problem der Rissbildung während des letzten Trocknungsschritts, tritt allerdings auch bei dieser Kristallisationsmethode auf.

Mit der Methode des Kristallisierens im vertikalen Meniskus sind bei einer adäquaten Kontrolle der Umgebungsbedingungen prinzipiell keine Grenzen für die laterale Ausdehnung des Kristallfilms gegeben.

Durch die Verbesserung der Homogenität der Dicke des kristallisierten Films ist es mit der hier vorgestellten Methode möglich, Multischichten zu kristallisieren. Die Ergebnisse dieser Möglichkeit sind in Kapitel 2.3.3. zusammengefasst.

2.2.4. Kristallisation zu Monolagen

Nachdem im voran gegangenen Kapitel die Kristallisation zu Kolloidkristallfilmen beschrieben worden ist, soll nun die Kristallisation zu Monolagen vorgestellt werden. Entgegen den Kristallfilmen, die, obwohl sie im Vergleich zur lateralen Ausdehnung dünn sind, die Festkörpereigenschaften der photonischen Kristalle aufweisen, sind Monolagen nur noch als zweidimensionale Gebilde anzusehen. Dadurch sind die Wechselwirkungen mit elektromagnetischer Strahlung auf Schichtinterferenzphänomene reduziert.

In dieser Arbeit werden Monolagen kristallisiert, um einen Weg zu Schichtdefekten in photonischen Kristallen aus Polymerlatizes zu generieren. Damit sollen Wege zu optischen Bauelementen wie Lichtleitern eröffnet werden. Zur Realisation dieser Defektstrukturen soll in dieser Arbeit die Kristallisation von Monolagen auf verschiedene Art und Weise durchgeführt werden. Der erste Ansatz ist die Kristallisation auf einer schiefen Ebene. Durch Variation der Konzentration der zu trocknenden Suspensionen und durch Veränderung des Winkels der Ebene soll der Bereich der Monolage maximiert werden. Im zweiten Ansatz wird durch Aufschleudern einer Polymersuspension und geeignete Wahl der Bedingungen eine Monolage generiert. Abschließend wird als dritte Möglichkeit die Methode des Langmuir-Blodgett-Transfers von gepackten Kolloiden untersucht.

2.2.4.1. Kristallisation auf schiefer Ebene

Die Kristallisation auf einer schiefen Ebene wird analog der Kristallisation auf horizontalem Substrat durchgeführt. Durch eine Neigung des Substrats um Winkel bis zu 10° werden die Kontaktwinkel der hoch liegenden und tief liegenden Seite der ausgetrichenen Fläche verändert. An der hoch liegenden Seite nimmt der Kontaktwinkel durch die Verlagerung des Suspensionsvolumens ab, und an der tief liegenden Seite nimmt er zu. Durch den niedrigen Kontaktwinkel an der hoch liegenden Seite trocknen die Polymerpartikel in einer erst losen und dann geordneten hexagonalen Monoschicht. Dadurch, dass der überwiegende Teil des Suspensionsvolumens sich an der tief liegenden Seite der ausgetrichenen Fläche befindet,

kommt es nicht einer Zunahme der Dicke des wachsenden Kristallfilms. Vielmehr bleibt der Flüssigkeitsfilm am hoch liegenden Trocknungsrand gerade eine Kugellage dick. In Abbildung 2.49. ist die Geometrie der Anordnung für die Kristallisation auf einer schiefen Ebene skizziert.

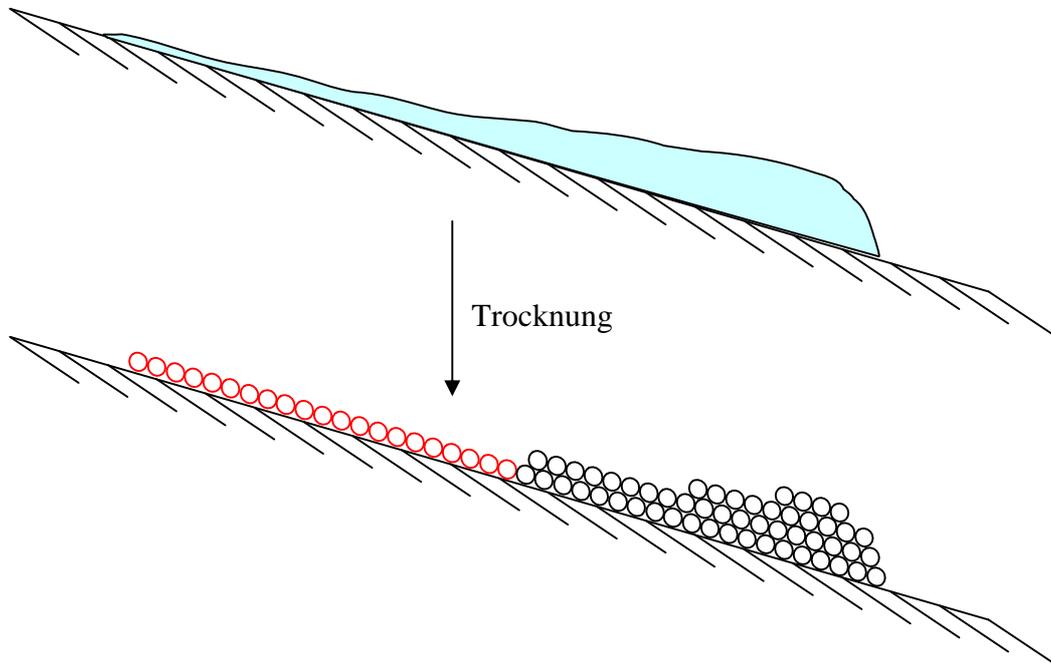


Abbildung 2.49: Anordnung und Resultat der Kristallisation auf einer schiefen Ebene

Je nach Winkel und Konzentration der Polymersuspension kann der Bereich der Monolage in der Größe optimiert werden. In Abbildung 2.50. ist eine optische Mikroskopaufnahme einer Monolage gezeigt.

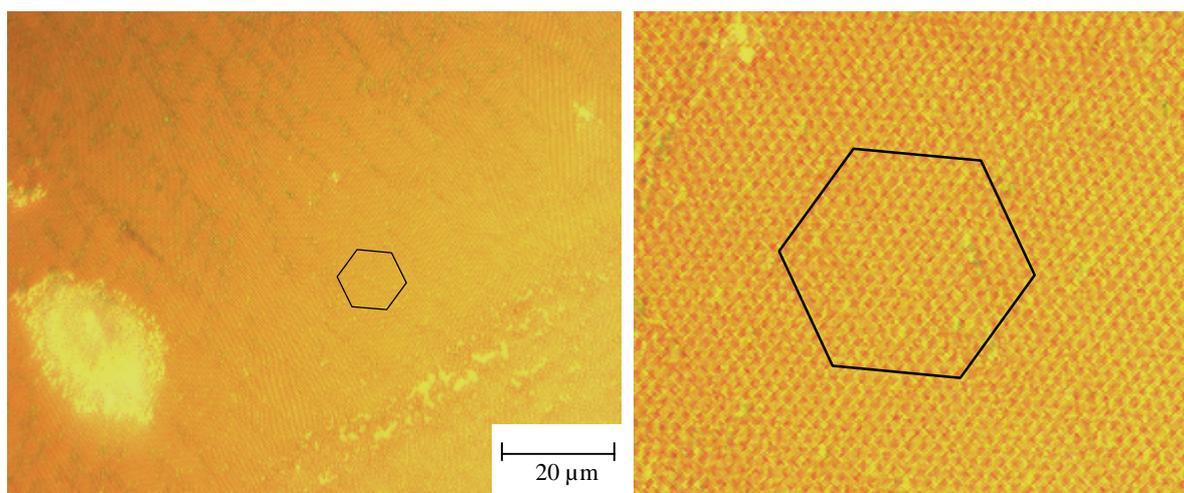


Abbildung 2.50.: Optische Mikroskopaufnahme einer Monolage aus PMMA-Latizes ($d = 557 \text{ nm}$)

Der Bereich der Monolage kann bis zu 200 μm breit und theoretisch unendlich lang sein. Je nach ausgestrichener Fläche bewegt sich die Fläche jedoch im Bereich von wenigen mm^2 . Die in Abbildung 2.50. gezeigte Monolage kann zur Bestimmung der Partikelgröße herangezogen werden. Mit der in Kapitel 2.1.4.2. vorgestellten Bestimmungsmethode ergibt sich ein Durchmesser von 557 nm. Das stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem spektroskopisch ermittelten Wert von 559 nm überein.

Die Methode des Kristallisierens auf einer schiefen Ebene führt zu einer gut orientierten und einfach herzustellenden Monolage. Jedoch ist sie für den Aufbau von Multischichten aus Kolloidkristallfilmen mit einer Monolage nicht geeignet, da der Bereich der Monolage begrenzt ist. Daher werden im Folgenden Möglichkeiten der Vergrößerung der lateralen Ausdehnung der Monolage diskutiert.

2.2.4.2. Aufschleudern

Eine Methode, dünne Polymerfilme aus Lösung zu erzeugen, besteht im Aufschleudern der Lösung. Durch eine schnelle Drehung des Substrats wirkt dabei eine radiale Fliehkraft, die zu einer Verdünnung des Films auf wenige μm führt, und damit eine schnelle Verdunstung des Lösungsmittels ermöglicht. Das Ergebnis ist, je nach Konzentration der Polymerlösung, ein homogener dicker, fester Polymerfilm. Diese Methode sollte auch im Fall von Polymersuspensionen zu einem ähnlichen Erfolg führen. Durch die Fliehkraft verringert sich die Dicke des aufgetragenen Flüssigkeitsfilms. Sobald der Durchmesser der Kolloide unterschritten wird, beginnt die Kristallisation der Polymerlatizes. Durch Wahl der Schleuderparameter und der Suspensionskonzentration kann das Ergebnis hierbei optimiert werden. In Abbildung 2.51. ist das Ergebnis des Schleuderns von Probe P1-17 bei unterschiedlichen Konzentrationen dargestellt. Die optischen Mikroskopaufnahmen verdeutlichen die gute Bedeckung des Substrats (Glas) mit einer Monolage.

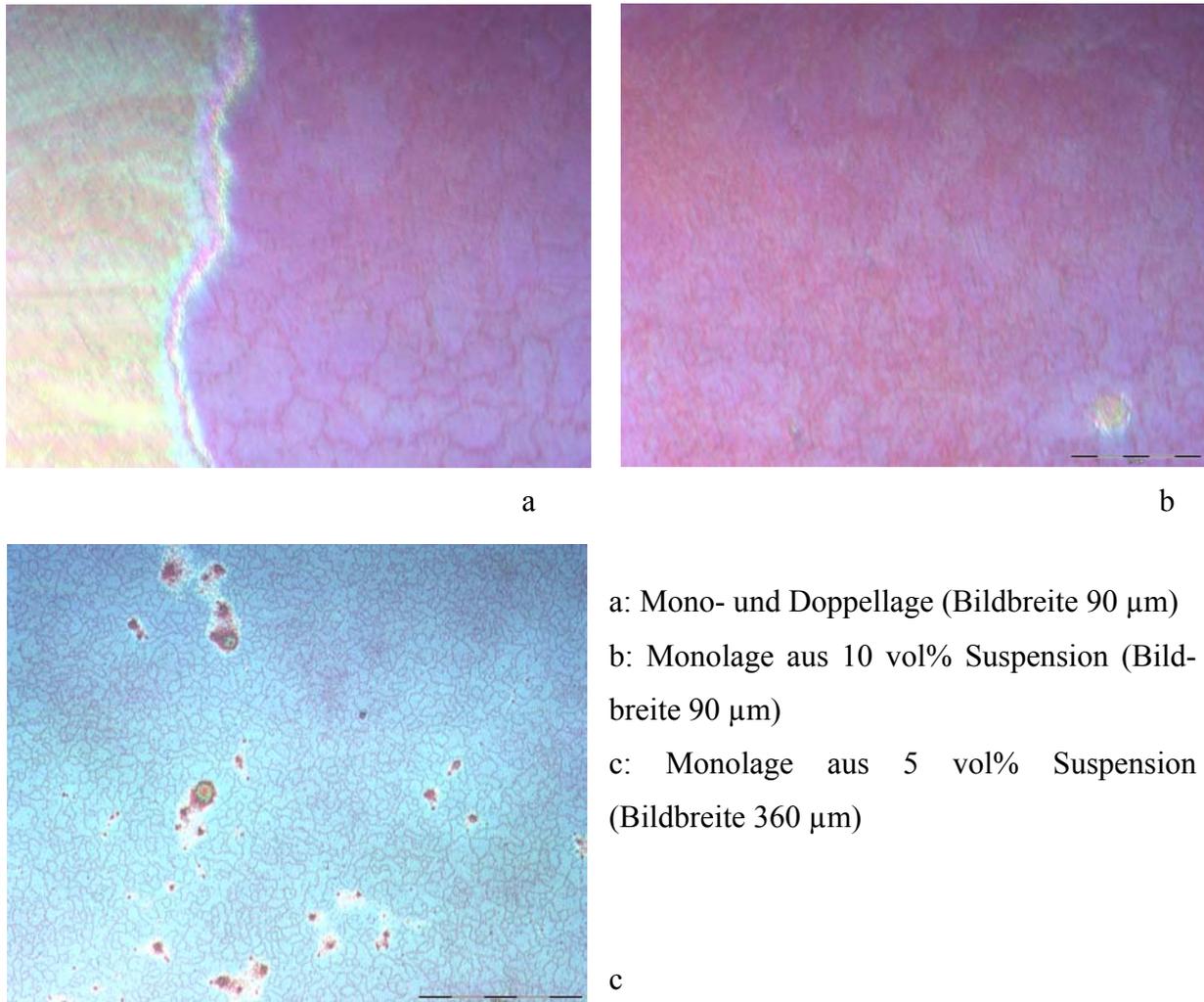


Abbildung 2.51.: Monolagen der Probe P1-17 durch Aufschleudern

Die Korngrenzen sind als dunkle Linien deutlich sichtbar. Die durch Verunreinigungen auf dem Substrat hervorgerufenen Kristallisationskeime für dickere Kristallbereiche lassen sich durch eine Verbesserung der Laborbedingungen (Reinraumbedingungen) optimieren. Die laterale Ausdehnung der Monolage kann bis zu wenigen cm^2 betragen. Es zeigt sich, dass die Applikation der Polymersuspension auf das Substrat Auswirkungen auf die Qualität der Monolage hat. So ist eine Belegung des Substrats vor dem Start der Rotation dem Auftropfen während der Rotation vorzuziehen. Für die unterschiedlichen Konzentrationen führten folgende Umdrehungsfrequenzen zu Monolagen:

5 vol% bei 1400 U/min, 10 vol% bei 3000 U/min

Größere oder kleinere Frequenzen führen zu mehrlagigen Filmen bzw. zu nicht vollständig bedeckten Substraten.

Das Aufschleudern bietet eine gute Möglichkeit zur Herstellung von ausgedehnten Monolagen aus Polymerlatizes. Die Bedeckung des Substrats und die hohe Ordnung der Monolagen sind sehr viel versprechend. Jedoch ist die hohe mechanische Belastung durch die Rotation für die Bildung einer Monolage auf einem kristallisierten Kolloidkristallfilm ein Nachteil, der nur durch eine erhebliche Stabilisierung des Kolloidkristallfilms ausgeglichen werden kann.

2.2.4.3. Langmuir-Blodgett-Transfer

Mit Langmuir-Blodgett-Transfer (LB-Transfer) bezeichnet man üblicherweise den Übertrag einer Monolage aus Fettmolekülen von einer flüssig-gasförmigen Phasengrenze. Durch das Eintauchen und Herausziehen eines Substrats wird dabei eine Doppelschicht der Fettmoleküle auf das Substrat übertragen: Eine Schicht beim Eintauchen und eine Schicht beim Herausziehen. Befindet sich das Substrat schon vor dem Spreiten der Fettmoleküle an der Phasengrenze in der flüssigen Phase, bildet sich dementsprechend nur eine Monolage beim Herausziehen.

Die Methode des LB-Transfers soll hier für die Herstellung einer Monolage aus Polymerlatizes angewandt werden. Einige Vorarbeiten dazu sind in der Arbeitsgruppe bereits von Rebecca Voß gemacht worden. So konnte gezeigt werden, dass Schub-Flächendiagramme analog zu Molekülmonolagen entsprechende Charakteristika aufweisen. So sind die Flächenausmaße von Monolagen durch die entsprechenden Druckanstiege eindeutig zuzuordnen^[172]. Für das Aufbringen einer Monolage benötigt man bei Molekülen, wie auch bei Kolloiden leicht flüchtige Lösungsmittel. Nach der Methode von Goldenberg et al.^[62] wird dafür in einer Abdampfschale Wasser mit n-Heptan überschichtet. Mit einer Pipette wird nun eine ethanolische Suspension der Probenreihe P6 in die Heptanphase gebracht. Durch den Dichteunterschied sinkt diese zugefügte Suspension auf die Grenzfläche zwischen Wasser und n-Heptan. Nachdem das organische Lösungsmittel verdunstet ist, hat sich auf der Oberfläche eine Monolage aus Polymerpartikeln gebildet. Diese kann nun mit einem vorher in die Schale gestellten Glasträger übertragen werden. In Abbildung 2.52. ist der Übertrag skizziert. Da die Partikel durch Kapillarkräfte aneinander haften, ist die Monolage frei von Rissen. Die freie Fläche, die auf der Phasengrenze entsteht, führt somit nicht zu einer Veränderung der Packungsdichte. Durch das Auftreten der Adhäsion durch Kapillarkräfte erübrigt sich auch eine genaue Berechnung der Anzahl der Partikel. Sie muss nur unterhalb der benötigten Anzahl für die vollständige Belegung der Phasengrenze gehalten werden.

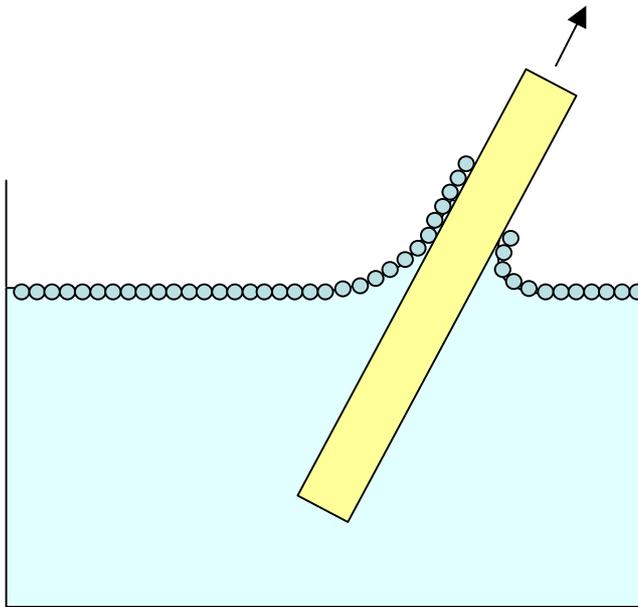


Abbildung 2.52.: LB-Transfer einer Kolloidmonolage^[62,172]

Da die Polymerlatizes für den LB-Transfer in einem leicht flüchtigen organischen Lösungsmittel suspendiert werden müssen, eignen sich für diese Methode nur die sterisch stabilisierten Polymerpartikel. Sie ermöglichen eine Stabilisierung auch in hydrophoben Flüssigkeiten. Elektrostatisch stabilisierte Partikel würden in diesem Milieu verkleben und quellen. Aus diesem Grund kommen für die Versuche hier nur die Polymerlatizes der Probenreihe P6 in Frage. In Abbildung 2.53. ist eine Monolage der Probe P6-01 abgebildet.

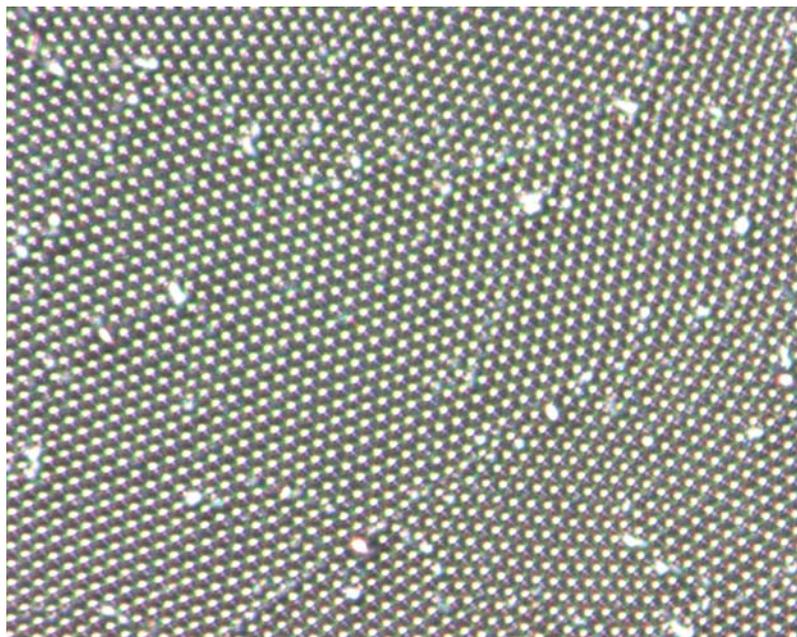


Abbildung 2.53.: Monoschicht der Probe P6-01 ($d = 2,3 \mu\text{m}$) durch Langmuir-Blodgett-Transfer

Die Methode des LB-Transfers wird als Methode der Wahl zum Aufbau von Multischichten mit einer Monolage benutzt. Der Vorteil ist die große, laterale Ausdehnung der Monolage, die im Prinzip unendlich und praktisch nur von der Größe des Substrats limitiert ist. In Kapitel 2.3.3.2. ist der Aufbau von Multischichten auf diese Art und Weise beschrieben.

2.3. Herstellung von funktionalen photonischen Kristallen

Die Herstellung von funktionalen, dreidimensionalen photonischen Kristallen ist im Hinblick auf die Anwendung als „high-end“-Material der nächste logische Schritt. Nachdem die Herstellung der Polymerlatizes und die Kristallisation in den letzten beiden Kapiteln beschrieben worden sind, sollen in diesem Kapitel die Einführung von Funktionalitäten und Strukturierungen im Vordergrund stehen. Die hergestellten Polymerpartikel bieten durch ihre Eigenschaft als weiche, kondensierte Materie vielfältige Möglichkeiten zur Variation der Chemie und damit der physikalischen Eigenschaften. Im Folgenden sollen Aspekte wie Kristallisation in strukturierten Substraten, Strukturierungen in Kristallen, Invertierungen und der Einbau und die Emissionskontrolle von Farbstoffen betrachtet werden.

2.3.1. Kristallisation in strukturierten Substraten

Photonische Kristalle aus Polymerlatizes als Vorstufe zu optoelektronischen Instrumenten verlangen neben der hochqualitativen Kristallisation auch spezielle Architekturen der Kolloidkristalle. So werden photonische Schaltkreise selbst aus Überstrukturen der Kolloidkristallgitter aufgebaut sein. Der Weg zu diesen Überstrukturen kann zum einen durch die Kristallisation in strukturierten Substraten oder durch Strukturierungsmethoden im fertigen Kristall erfolgen. In diesem Kapitel soll zum einen die Kristallisation in strukturierten Substraten mit Strukturen im unteren Mikrometerbereich behandelt werden. Zum anderen wird die Strukturierung der getrockneten Kolloidkristallfilme mit Elektronenstrahlithographie (EBL, engl.: electron beam lithography) erklärt. Diese Arbeiten wurden in enger Zusammenarbeit mit Patrick Ferrand an der Universität Wuppertal durchgeführt^[101].

2.3.1.1. Kristallisation im vertikalen Meniskus

Für die Kristallisation in strukturierten Substraten sind die Vorteile der Kristallisation im vertikalen Meniskus von großer Bedeutung. Die Einstellbarkeit und die Homogenität der Dicke wird für diesen Zweck ebenso benötigt, wie die über große Flächen gleich bleibende hohe Qualität des Kristalls. Als Substrate für die Experimente in diesem Kapitel werden tief geätzte Siliziumwafer benutzt. Die Tiefe variiert von 6 bis 10 μm . Die geätzten Muster sind vielfältiger Natur und reichen von Hexagons, über Dreiecke und Rechtecke, bis hin zu Linien. Dabei liegt die laterale Ausdehnung dieser Strukturen zwischen 10 und 100 μm . Für die Präparation der Kolloidkristalle werden die Siliziumsubstrate, wie in Kapitel 3.5.1. beschrieben, mit einer Ammoniak-Wasserstoffperoxid-Lösung hydrophilisiert und danach für die Kristallisation in die Polymersuspension eingetaucht. Je nach Tiefe der geätzten Muster werden die Geschwin-

digkeit sowie die Konzentration der Suspension angepasst. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass die Polymerpartikel zwar in den tief geätzten Strukturen, nicht aber auf den hoch liegenden Stegen kristallisieren. Ein weiterer Vorteil der Kristallisation im vertikalen Meniskus ist in Abbildung 2.54. skizziert. Der Meniskus steht in den tief liegenden Bereichen der Strukturierung höher als auf den hoch liegenden Bereichen. Dadurch scheint die Kristallisation hauptsächlich dort stattzufinden.

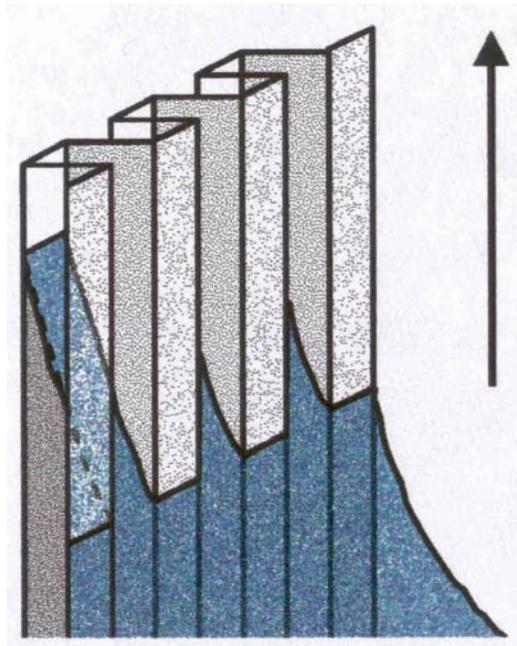


Abbildung 2.54: Meniskusbildung in strukturierten Substraten

Für die Versuche zur Kristallisation in den strukturierten Siliziumsubstraten werden Polymerlatizes aus PMMA mit einem Durchmesser von 280 nm benutzt. Die Ziehgeschwindigkeit beträgt etwa 300 nm/s und die Konzentration der Polymersuspension beträgt 3 vol%. Diese Parameter sind für die Kristallisation in 10 μm tiefen Strukturen optimiert. In Abbildung 2.55. ist eine Ansammlung von Linien gezeigt, in denen sich bereits kristallisierte Kolloide befinden. Die Linien sind etwa 12 μm breit. Die Kristallisationsrichtung ist entlang der Linien ausgerichtet worden. Dadurch ist die Füllung der Linienkanäle nahezu vollständig und schließt mit den ungeätzten Stegen ab.

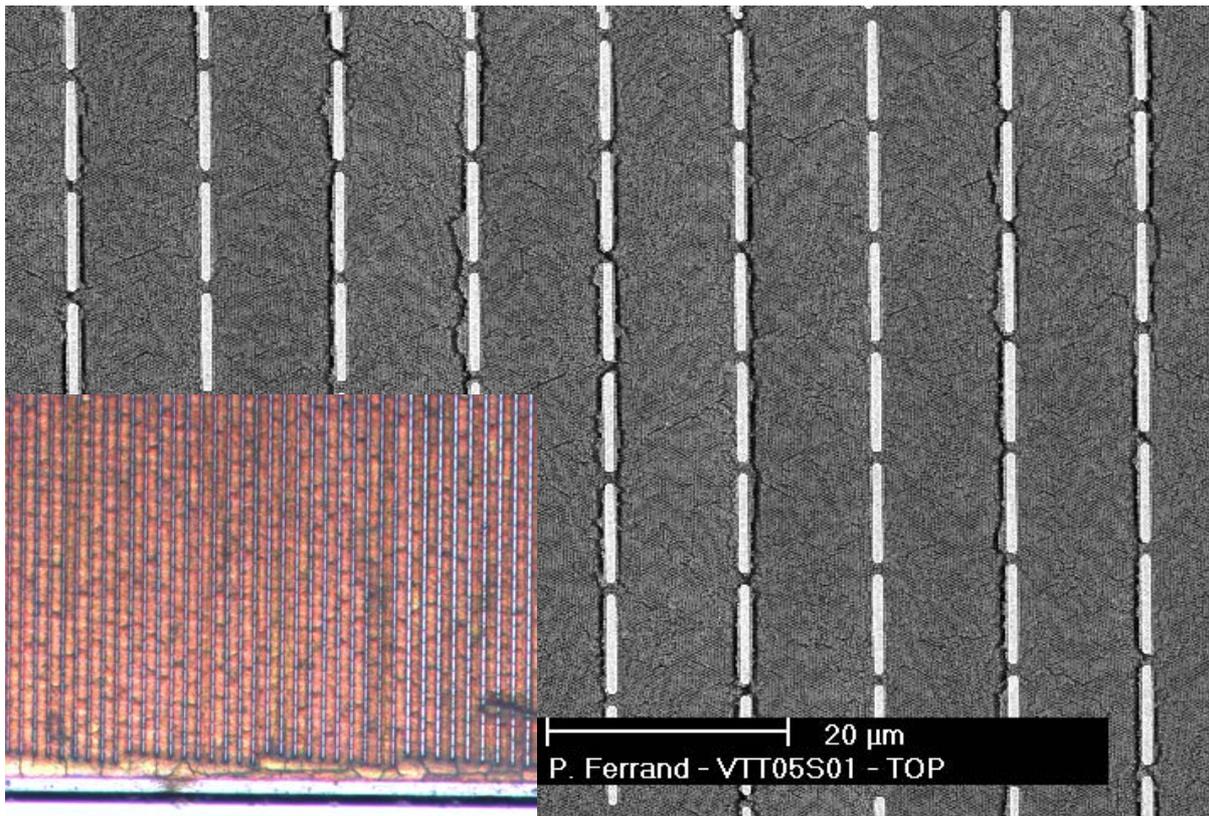


Abbildung 2.55.: Optische und Elektronenmikroskopaufnahme einer Ansammlung von mit Kolloiden gefüllten Kanälen

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen die hohe Ordnung der resultierenden Kristalle in den Kanälen. In Abbildung 2.56. sind einige Nahaufnahmen eines Kristalls in einer 50 µm breiten Vertiefung. Die Kristallstruktur unterscheidet sich hier nicht von denen in unstrukturierten Substraten. Das liegt daran, dass die Linienbreite sehr viel größer im Vergleich zu den Durchmessern der Polymerpartikel und den Kristallflocken ist.

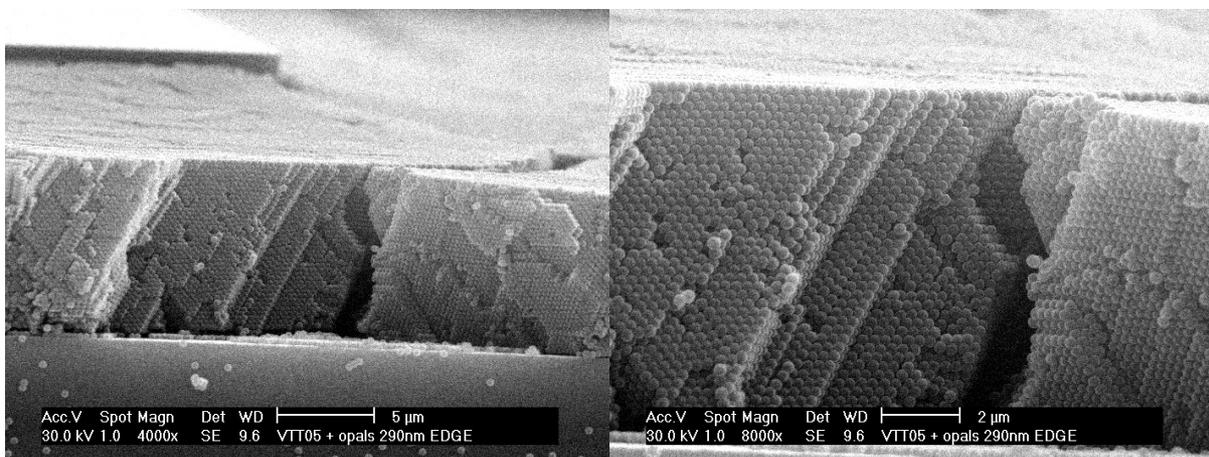


Abbildung 2.56.: Kristallstruktur eines Kristalls in einer breiten Vertiefung

Bei dünneren Kanälen ändert sich das Verhältnis der Linienbreite zur Kristallflockengröße. Die definierte Linienbreite limitiert die Kristallflockengröße. Die im letzten Trocknungsschritt entstehenden Risse tauchen nun nicht mehr willkürlich auf, sondern bilden sich am Rand der hoch liegenden Substratmuster. Gleichzeitig nimmt die Qualität der Kristalle geringfügig ab, da die Linienbreite im Verhältnis zum Partikeldurchmesser an Relevanz gewinnt. Die Wände der Kanäle erzeugen während der gerichteten Diffusion einen Widerstand. Zusätzlich bewirken die starren Stege während des letzten Trocknungsschritts eine zusätzliche Spannung. Das Resultat ist in Abbildung 2.57. sichtbar.

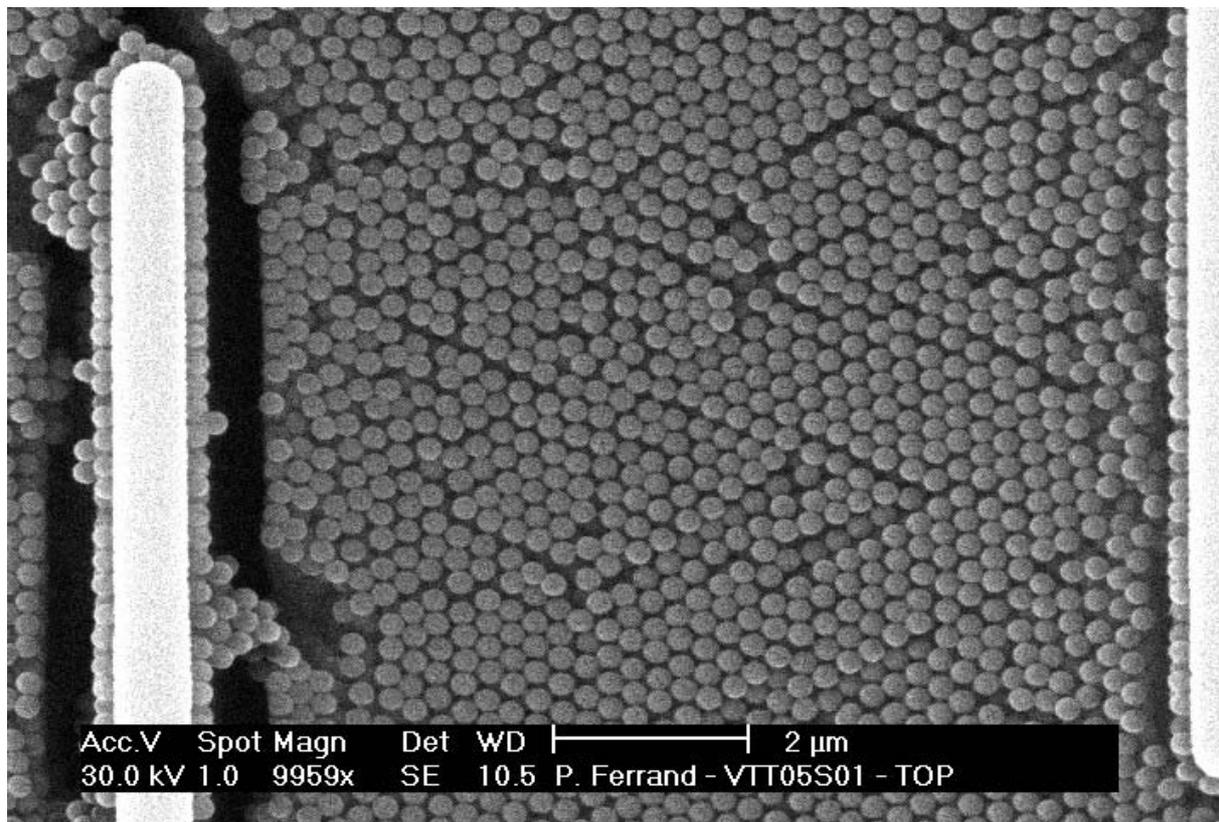


Abbildung 2.57.: Nahaufnahme der Abbildung 2.55.

Die unterschiedliche Qualität der Kristalle in schmalen und breiten Kanälen wird auch durch Reflektionsspektren unterstützt. In Abbildung 2.58. sind die Reflektionsspektren aus Bereichen mit schmalen und breiten Kanälen gezeigt. Die Spektren werden mithilfe eines Mikroskops unter dem Einfallswinkel von 90° aufgenommen, wobei jeweils eine Fläche von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ bestrahlt wird. Die Halbwertsbreiten und die absoluten Reflektionen unterscheiden sich deutlich. Mit einer Halbwertsbreite von 5,5 % zeigt das Spektrum des Kristalls in einem breiten Kanal wesentlich bessere Eigenschaften des Kristalls, als das Spektrum der Kristalle in schmalen Kanälen. Hier liegt die Halbwertsbreite bei 8,5 %.

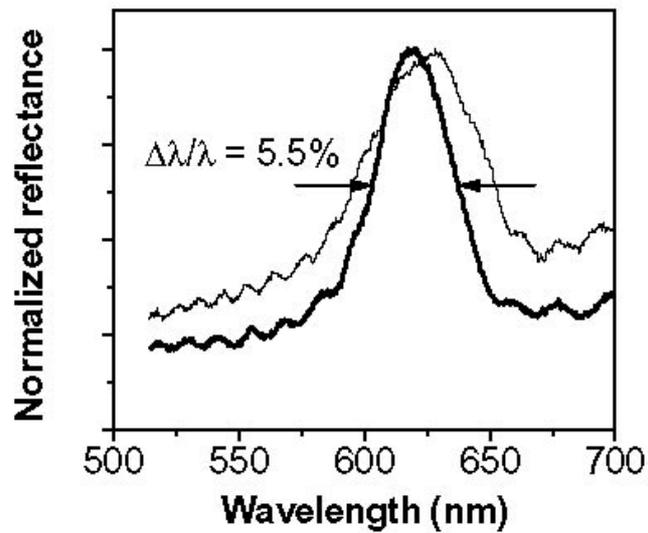


Abbildung 2.58.: Reflektionsspektren aus schmalen (—) und breiten Kanälen (---)^[100]

Die bereits beschriebene Rissbildung am Rand der Kanäle tritt nicht nur vertikal zum Substrat auf, sondern verläuft auch unterhalb des geformten Kristalls. In Abbildung 2.59. ist eine Seitenansicht eines Linienkanals gezeigt. Es ist zu erkennen, dass jeweils eine Partikellage an den Siliziumwänden der Kanäle haftet, während der Rest des Kristalls frei zu stehen scheint.

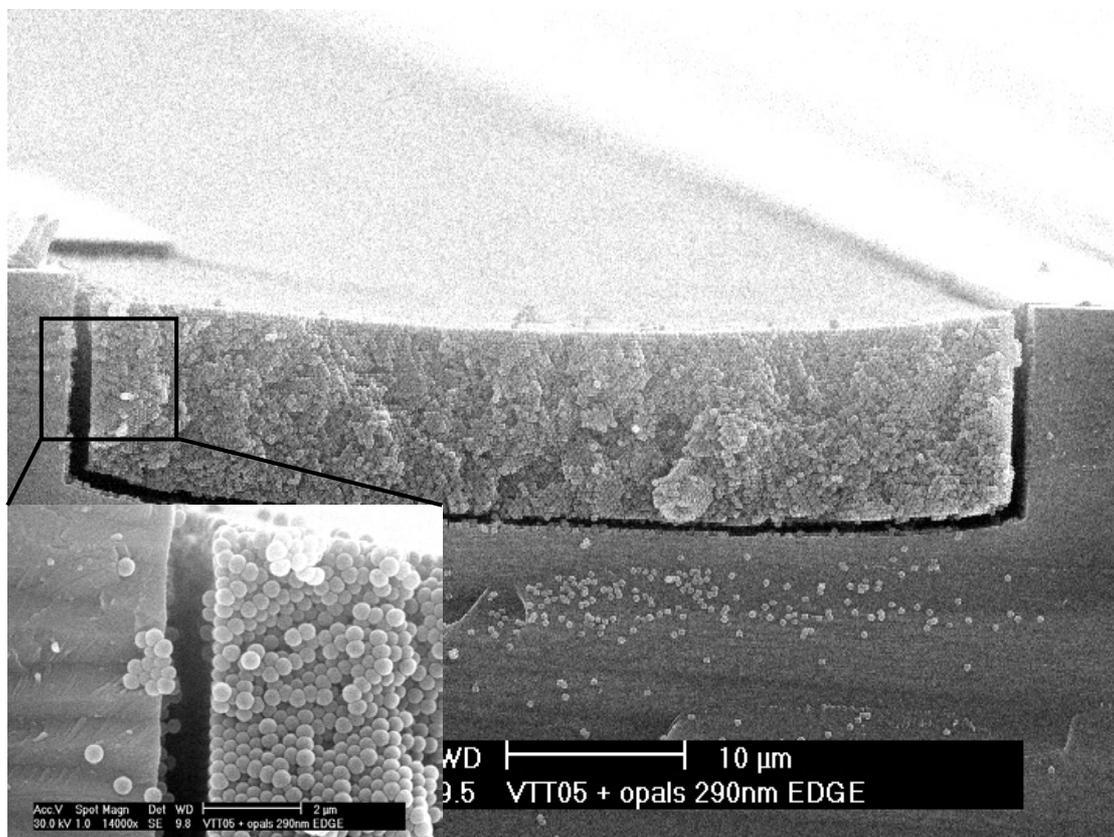


Abbildung 2.59.: Rissbildung am Rand der Linienkanäle

Dieses Phänomen kann für die Isolierung des in den Kanälen kristallisierten photonischen Kristalls nutzbar gemacht werden. Durch die durch Schrumpfung des Kristalls, im letzten Trocknungsschritt, entstandene Lücke, besitzt der Kristall quasi keine Verbindung zum Substrat. Der Kristall kann somit aus den Siliziumwafer herauspräpariert werden. Mithilfe eines doppelseitigen Klebebands ist es möglich, den Kolloidkristall ohne Qualitätsverlust aus den Kanälen zu entfernen. In Abbildung 2.60. sind das Verfahren und das Resultat abgebildet.

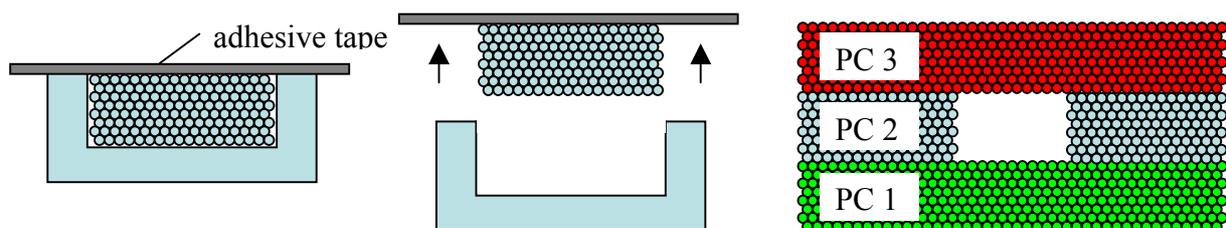
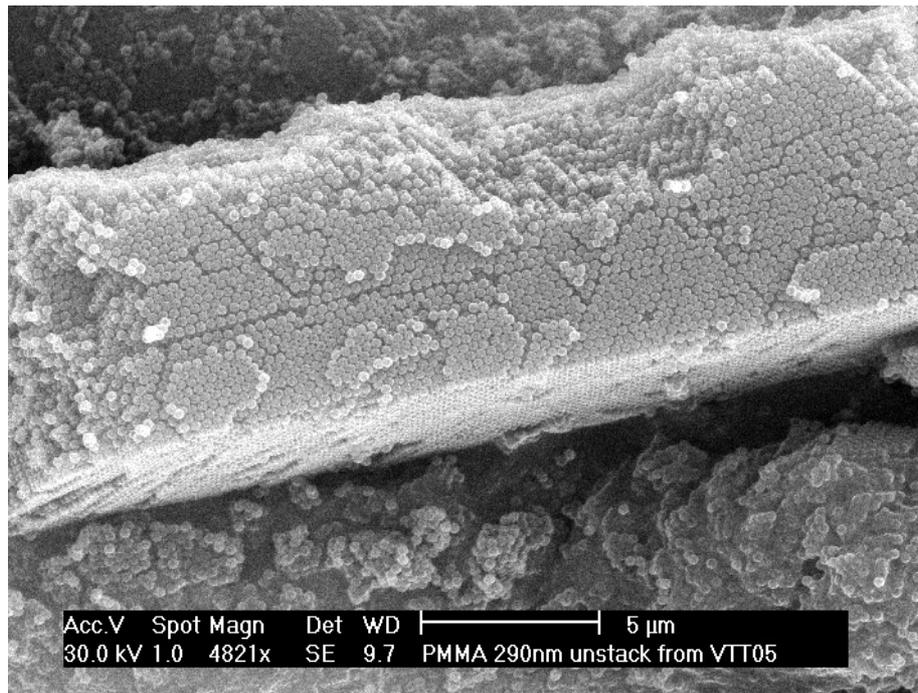


Abbildung 2.60.: Separation eines linienförmigen Kolloidkristalls

Die durch diese Art der Präparation zugänglichen photonischen Kristalle sind die konsequente Weiterentwicklung der Kristallisation von Polymerlatizes zu photonischen Kristallen. Sie könnten möglicherweise als Bausteine in optoelektronischen Geräten als Wellenleiter, Schalter oder Filter Einsatz finden. Abbildung 2.60. zeigt die Nutzbarkeit dieses Verfahrens zur Darstellung von Hohlräumen in der Tiefe eines Kristalls.

Als strukturierte Substrate sind jedoch nicht nur Siliziumwafer vorstellbar. Die für lithographische Techniken bzw. Stempeltechniken benutzten Positive der strukturierten Siliziumwafer können ebenso als strukturierte Substrate dienen. Sie bestehen größtenteils aus vernetztem Poly(dimethyl siloxan)(PDMS) und besitzen die Eigenschaft von Elastomeren. Je nach Vernetzungsgrad sind diese Substrate weich oder hart. In dieser Arbeit kommt als strukturierte, elastomere Substrate PDMS mit 10 mol% Vernetzer zum Einsatz. Bei diesem Vernetzungsgrad ist das Substrat als festes, aber nicht starres, Substrat anzusehen. In Abbildung 2.61. ist ein Kristall in einem 10 µm breiten Kanal in PDMS abgebildet. Sofort fällt auf, dass die Lücken zwischen Kristall und Wand fehlen. Der elastomere Charakter des PDMS erlaubt es der Struktur, anscheinend beim letzten Trocknungsschritt, dem Schrumpfen des Kristalls zu folgen. Das Resultat ist ein besser geordneter Kristall als bei der starren Siliziumstruktur. Vorhandene Risse treten nur senkrecht zur Kanalrichtung auf. Der Abstand der Risse beträgt dabei bis zu 100 µm, wie optische Mikroskopaufnahmen zeigen.

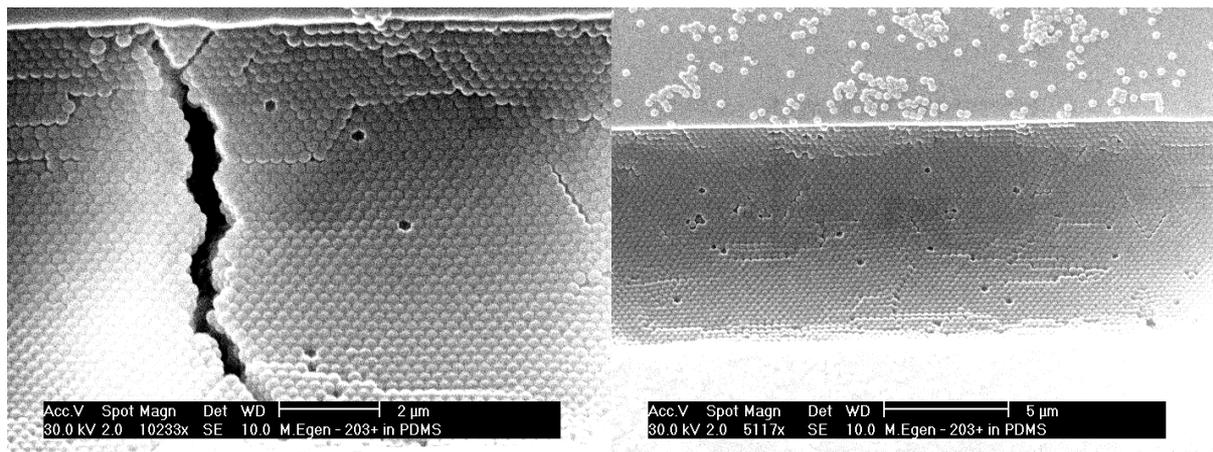


Abbildung 2.61.: Kolloidkristall in einem PDMS-Kanal

Die Kristallisation in elastomerem PDMS ermöglicht durch die flexiblen Wände eine deutliche Verbesserung der Kristallqualität. Leider ist damit jedoch eine Separation des Kristalls vom Substrat erschwert.

Die Kristallisation von photonischen Kristallen in strukturierten Substraten ermöglicht die Herstellung maßgeschneiderter Bauteile für optoelektronische Geräte. Dabei kommt es durch die Kristallisation im vertikalen Meniskus zu Synergieeffekten. Zum einen sind die erzeugten Kristalle homogen in Dicke und Qualität. Zum anderen ist es möglich, die Kristallstrukturen aus starren Siliziummustern zu isolieren. Eine Methode zur Unterdrückung von Gitterfehlern und Kristallrissen bieten elastomere Substrate, die dem Schrumpfen der Kolloidkristalle im letzten Trocknungsschritt folgen^[101,173].

2.3.1.2. Strukturierung von Kolloidkristallen

Neben der Kristallisation in strukturierten Substraten, die im letzten Kapitel vorgestellt wurde, lassen sich Kolloidkristalle auch nach ihrer Herstellung strukturieren. Durch die Eigenschaft von PMMA als Elektronenstrahlresist ist es möglich, einzelne Bereiche des Kristalls aus PMMA-Partikeln zu bestrahlen und später mit einem organischen Lösungsmittel zu entwickeln. Dabei löst sich der bestrahlte Kristallbereich und zurück bleibt ein nach Wahl strukturierter photonischer Kristall. Diese Arbeiten wurden im Wesentlichen von Patrick Ferrand in Wuppertal durchgeführt^[101]. Da der Beitrag zu diesem Kapitel die Herstellung der Polymerlatizes ist, sollen im Folgenden nur die Möglichkeiten dieser Strukturierungsmethode dargestellt werden. In Abbildung 2.62.a bis d sind elektronenmikroskopische Aufnahmen gezeigt, die die Einsatzmöglichkeiten der EBL verdeutlichen sollen. Abbildung 2.62.a zeigt die hohe Auflösung des EBL-Prozesses. Es ist damit möglich, durch eine 325 nm große Polymerkugel zu schneiden, ohne die zurückbleibenden Reste zu beschädigen. In den Abbildungen 2.62.b und c sind die Möglichkeiten der flachen Strukturierung demonstriert. Durch den Einsatz von Masken ist der lateralen Ausdehnung von Mustern keine Grenze gesetzt. Die Tiefenauflösung beträgt weniger als 2 Kugellagen. In Abbildung 2.62.d ist gezeigt, dass auch eine Strukturierung in die Tiefe mit hoher Auflösung möglich ist.

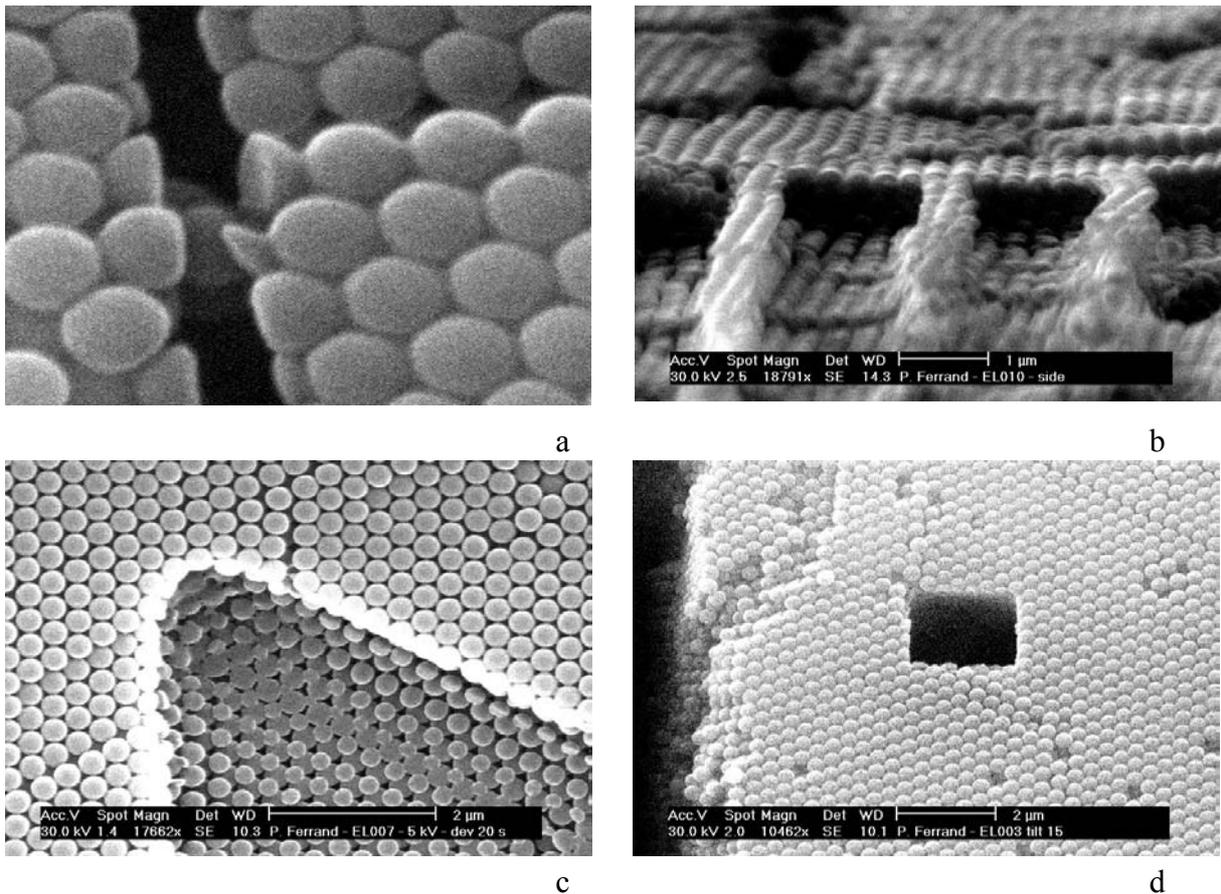


Abbildung 2.62.: a: Schnitt durch ein Ensemble von kristallisierten Polymerlatizes der Größe 325 nm, b und c: Flach strukturierte Kristallbereiche, d: Tief strukturierte Kristallbereiche

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl das Kristallisieren in strukturierten Substraten, als auch die Strukturierungen durch EBL am fertigen Kristall die Wege zu integrierten optoelektronischen Bauteilen sein können. Die Strukturierungsmöglichkeiten sind dabei vom Substrat sowie auch von den Materialeigenschaften der Kristalle abhängig.

Es konnte gezeigt werden, dass die hohe Kristallqualität der planaren Substrate bei der Kristallisation in strukturierten Substraten beibehalten werden kann. Darüber hinaus ist eine Strukturierung nach der Kristallisation ebenfalls ohne Qualitätsverlust sehr viel versprechend.

2.3.2. Invertierungen

Die in dieser Arbeit vorgestellten photonischen Kristalle aus Polymerlatizes weisen einen Brechungsindexkontrast von etwa 1,5 auf. Dieser Wert reicht nicht aus, um eine vollständige photonische Bandlücke zu erzeugen. Für eine vollständige photonische Bandlücke, bei der die Ausbreitung von Licht einer bestimmten Wellenlänge unabhängig von Einfallswinkel und Polarisation ist, wird für das kubisch flächenzentrierte Gitter ein Brechungsindexkontrast von

mindestens 2,8 benötigt. Dabei ist zu beachten, dass das hochbrechende Material kontinuierlich verbunden sein muss und gleichzeitig wie in Abbildung 1.13. (siehe Kapitel 1.1.2.) beschrieben, einen Füllfaktor von unter 30 % aufweisen sollte. Dies ist für invertierte Strukturen kolloidalen Kristalle aus Polymerlatizes erfüllt. Die Füllung der Hohlräume und die anschließende Entfernung der Polymerlatizes führen zu einer invertierten opalinen Struktur mit kugelförmigen Hohlräumen in einem Material nach Wahl, einer sogenannten Replika.

In der Arbeitsgruppe wurden bereits unterschiedliche Materialien für die Erzeugung von Replikas untersucht. Dabei kamen hauptsächlich Metallchalkogenide wie Zinndisulfid (SnS_2) und Titandioxid (TiO_2) zum Einsatz, die im sichtbaren Wellenlängenbereich einen hohen Brechungsindex besitzen, aber dennoch transparent sind.

Durch die hohe Qualität der hier vorgestellten Kolloidkristalle ermutigt, sollen die Experimente zur Herstellung von Replikas aus TiO_2 weitergeführt werden. Durch den Einsatz der großen Polymerpartikel sollen Porengrößen bzw. Gitterparameter von 400 nm und größer realisiert werden.

Darüber hinaus sollen durch eine Invertierung mit elastomeren Polymeren druckempfindliche, schaltbare photonische Kristalle hergestellt werden.

2.3.2.1. Invertierung mit Titandioxid

Die Invertierung der Kolloidkristalle mit TiO_2 soll den niedrigen Brechungsindexkontrast von 1,5 auf 2,595 (Anatas) erhöhen. Dadurch soll eine Vorstufe der vollständigen photonischen Bandlücke erreicht werden. Damit speziell die höheren Ordnungen im sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung beobachtet werden können, werden für diese Versuche Kolloidkristallfilme aus großen Polymerlatizes benutzt. Eine Invertierung der photonischen Kristalle aus Polymerlatizes zu Replikas aus TiO_2 benötigt mehrere Einzelschritte. Nach der Kristallisation der Polymerpartikel werden die Zwischenräume mit einem Vorläufermaterial gefüllt. Die Herstellung von TiO_2 in den Zwischenräumen der getrockneten Kolloidkristalle wird hauptsächlich durch Sol-Gel-Prozesse gewährleistet. Daher werden als Vorläufer Lösungen von Titanalkoxiden in Ethanol oder anorganische Sole wie $\text{H}_2\text{TiCl}_6 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ benutzt. Nach der Hydrolyse zu TiO_2 werden die Polymerlatizes durch Calcinieren oder durch Lösen in organischen Lösungsmitteln entfernt.

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Mischungen von Titan-tetrachlorid in salzsaurem Ethanol für das Infiltrieren der Kristalle untersucht. Die erfolgreichste Mischung hat folgende Zusammensetzung:

1 Teil TiCl_4 , 2 Teile halbkonzentrierte Salzsäure, 2 Teile Ethanol

Um eine sofortige Hydrolyse zu verhindern, wird die Infiltration in einer Kammer mit HCl-Atmosphäre durchgeführt. In Abbildung 2.63. sind die Möglichkeiten der Infiltration schematisch dargestellt. Möglichkeit 1 zeigt das Überschichten des gesamten Kristalls. Diese Methode hat den Nachteil, dass der Film nicht vollständig infiltriert wird, da die Luft der Hohlräume nicht entweichen kann. Bei der Hydrolyse des TiO_2 -Vorläufers bildet sich nicht nur im Kristall, sondern auch über dem Kristall TiO_2 . Dadurch ist eine Charakterisierung der entstandenen Struktur erschwert. Möglichkeit 2 zeigt die Infiltration durch Kapillarkräfte. Der Kolloidkristall wird dafür auf einer schiefen Ebene platziert. Am tief liegenden Ende wird die Vorläuferlösung so aufgetragen, dass sie Kontakt zum Kristall hat. Durch Kapillarkräfte wird diese dann in den Kristall gezogen, wobei der Kristall nur bis zur Oberfläche gefüllt wird. Dieses Verfahren kann auch auf planarem Substrat durchgeführt werden. Jedoch kann es passieren, dass der angesetzte Tropfen doch über den Kristall läuft.

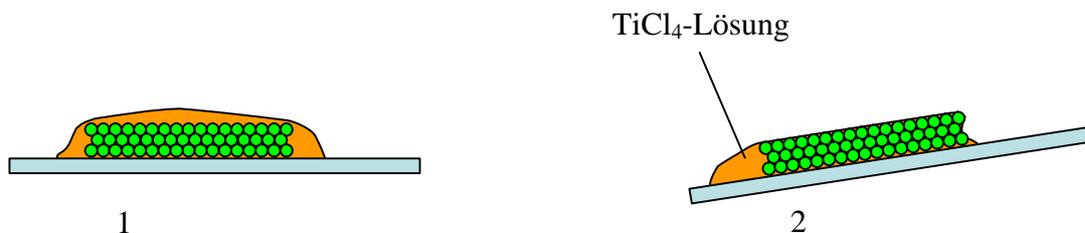


Abbildung 2.63.: 1: Überschichtung; 2: Infiltration durch Kapillarkräfte

Die Hydrolyse der TiCl_4 -Lösung zu TiO_2 erfolgt durch Lagerung an der Luft. Um den Prozess vollständig abzuschließen, wird der infiltrierte Kristall bei 90 bis 160 °C 2 h getempert. Der Infiltrationsprozess kann mehrmals wiederholt werden, um den Füllfaktor von TiO_2 zu erhöhen.

Die Entfernung des Polymers erfolgt in einem Bad aus Tetrahydrofuran (THF). Der Kristall wird solange in THF gelagert, bis sich seine Farbe nicht mehr ändert. Währenddessen wird das THF mehrmals ausgetauscht.

Die Charakterisierung der erhaltenen TiO_2 -Replika wird mittels UV-VIS-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. In Abbildung 2.64. sind das Original-Transmissionsspektrum eines PMMA-Kolloidkristalls ($d = 326 \text{ nm}$) und je ein Transmissions- und Reflektionsspektrum, der aus dem Kristall hergestellten TiO_2 -Replika, gezeigt. Das Spektrum des Kolloidkristalls bestätigt die hohe Kristallordnung durch die ausgeprägte Aufspaltung der Maxima der zweiten Ordnung. Das Maximum erster Ordnung der Replika ist von 734 nach 570 nm um über 160 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Durch die Veränderung des effektiven Brechungsindex und einer Veränderung der Gitterparameter während des Invertierungsprozesses ist diese Verschiebung leicht nachzuvollziehen. Das Maximum erster Ordnung des Reflektionsspektrums liegt an derselben Stelle wie im Transmissionsspektrum.

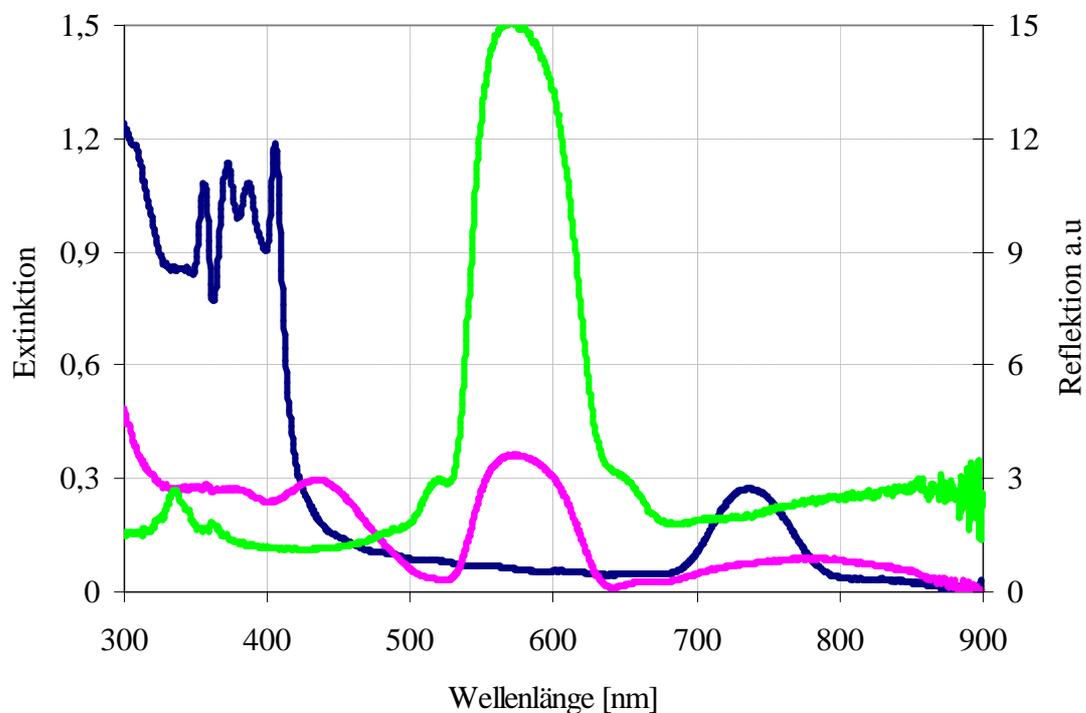


Abbildung 2.64.: Transmissionsspektrum eines Kolloidkristalls ($d = 326 \text{ nm}$) (—);
 Transmissions- (—) und Reflektionsspektrum (—) der TiO_2 -Replika

Das Ensemble der Maxima zweiter Ordnung der Replika wird durch die Betrachtung eines Reflektionsspektrums einer Replika mit größeren Poren deutlich. In Abbildung 2.65. ist das Spektrum einer TiO_2 -Replika aus einem Kolloidkristall mit der Partikelgröße von 417 nm dargestellt. Die Maxima der zweiten Ordnung scharen sich um einen Wert bei etwa 370 nm, der in etwa der Hälfte der Wellenlänge des Maximums erster Ordnung bei 720 nm entspricht. Im Vergleich zu den Bandlücken erster Ordnung der Kolloidkristalle besitzen die Bandlücken

der TiO₂-Replika eine Halbwertsbreite von 12 bis 14 %. Dies ist doppelt soviel wie bei den Kolloidkristallfilmen und auf den höheren Brechungsindexkontrast zurückzuführen.

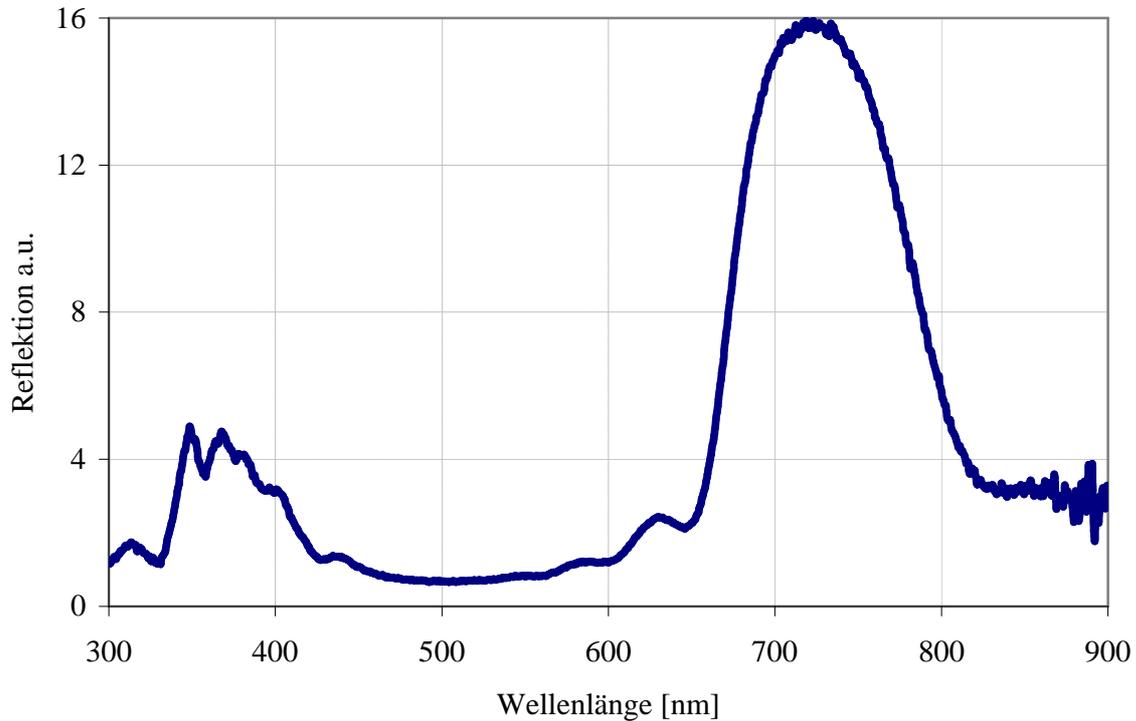


Abbildung 2.65.: Reflektionsspektrum einer TiO₂-Replika ($d(\text{Templatpartikel}) = 417 \text{ nm}$)

Die Verschiebung der Maxima zu kürzeren Wellenlängen können auch mit bloßem Auge verfolgt werden. In Abbildung 2.66. ist Ausgangs- und Endprodukt der Invertierung abgebildet. Damit die Farben im sichtbaren Bereich erscheinen, wurde die Fotografie aus einem flachen Winkel aufgenommen.

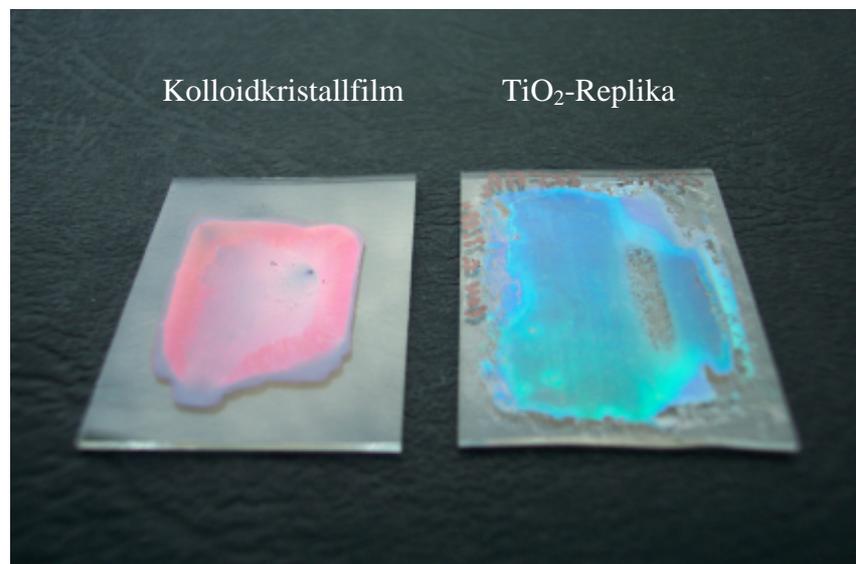


Abbildung 2.66.: Fotografie des Ausgangs- und Endproduktes einer Invertierung

Wie in Abbildung 2.66. zu sehen ist, leidet die Integrität der photonischen Struktur unter dem Vorgang der Invertierung. Durch die Entfernung des Polymers mit THF werden die Polymere zuerst gequollen, bevor sie sich lösen. Durch diesen Prozess kommt es zur teilweisen Sprengung des Kristallverbands der Kolloide. Dem kann durch die Präparation dünner Kolloidkristallfilme und dem Einsatz von Nicht-Theta-Lösungsmitteln wie Aceton-THF-Mischungen entgegengewirkt werden. Der elektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 2.67. ist die hohe Qualität der TiO_2 -Replika zu entnehmen. Die Kristallrisse stammen noch vom Original. Wie auch bei den Kolloidkristallen, ist an den Kanten die weitreichende Ordnung in die Tiefe sichtbar. Durch die großen Löcher an der Oberfläche sind darüber hinaus die drei Löcher, die die Verbindung zu den drei tiefer liegenden Poren jedes kugelförmigen Hohlraums anzeigen.

Es fällt auf, dass die Füllung der Hohlräume des Kolloidkristalls nicht vollständig ist. Die Struktur der Replika gleicht eher einer Ansammlung von Hohlkugeln. Man kann den Füllfaktor mit der Gleichung (7) berechnen, wobei der Brechungsindex von TiO_2 als 2,6 angenommen wird. Man muss zusätzlich einen Schrumpf von etwa 6 bis 8 %, der aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelt worden ist, voraussetzen. Berücksichtigt man diese Faktoren, so ergibt sich ein Füllfaktor von etwa 6 %. Dies entspricht einer Füllung von 23 % der Hohlräume.

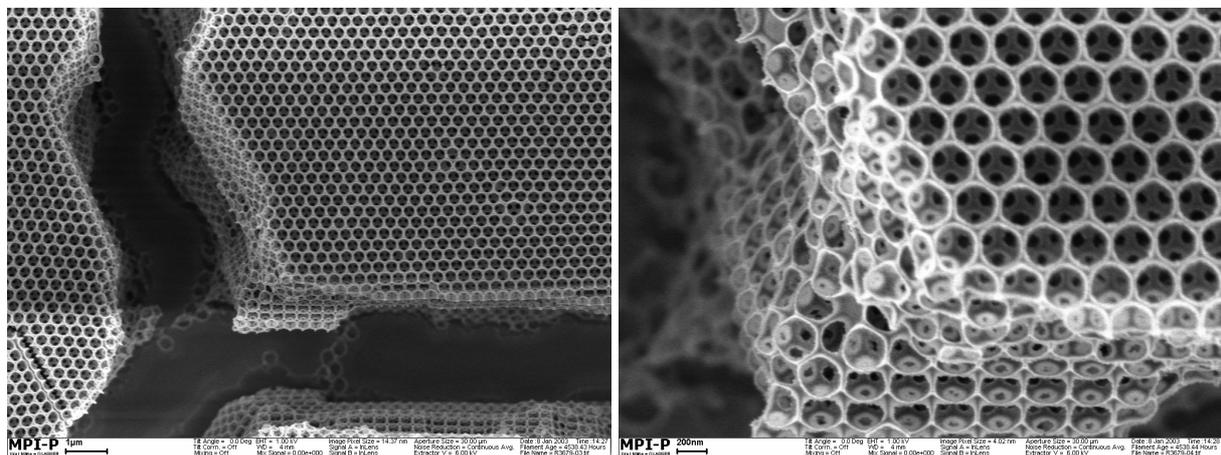


Abbildung 2.67.: TiO_2 -Replika ($d = 300 \text{ nm}$) aus einem PMMA-Kolloidkristall ($d = 326 \text{ nm}$)

Die zu Beginn postulierte Invertierung von Kolloidkristallen mit großen Polymerlatizes soll zum Schluss mit Abbildung 2.68. demonstriert werden. Kristallisierte Polymerpartikel mit einem Durchmesser von 493 nm ergeben eine TiO_2 -Replika mit einer Porengröße von 460 nm . An den Defekten der Struktur in der oberen Bildhälfte kann man die Ordnung in der

Tiefe wahrnehmen. Es zeigt sich, dass die Templatkolloide in einer kubisch dichtesten Kugelpackung kristallisiert waren.

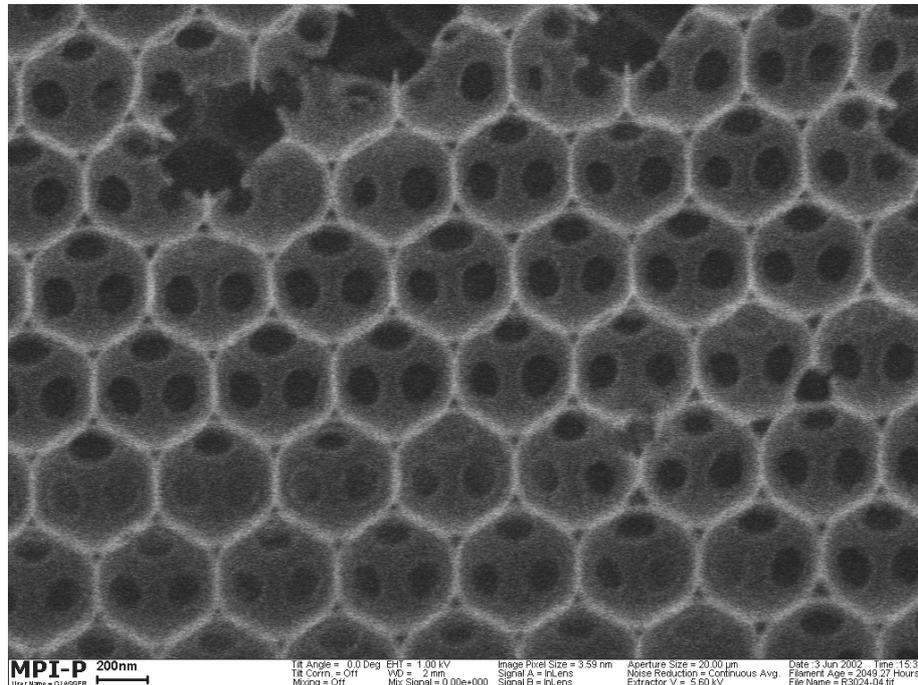


Abbildung 2.68.: TiO₂-Replika (d = 460 nm) aus einem PMMA-Kolloidkristall der Probe P1-17 (d = 493 nm)

Die Spektren und mikroskopischen Aufnahmen der Replika indizieren, dass die hohe Qualität der Kolloidkristalle auch auf die Replikas übertragen wird. Es konnte gezeigt werden, dass die Invertierung von Kolloidkristallen großer Polymerlatizes zu Replikas führt, die höhere Ordnungen im sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung aufweisen. Auch hier zeigt sich wieder, dass eine Vorausbestimmung der höheren Ordnungen nicht mit der Bragg-Theorie möglich ist. Die Halbwertsbreiten der Bandlücken erster Ordnung von 12 bis 14 % demonstrieren, dass die hier beschriebenen Replikas aus TiO₂ durchaus als photonische Kristalle anzusehen sind, die an der Schwelle zu Materialien mit einer vollständigen photonischen Bandlücke anzusiedeln sind.

2.3.2.2. Invertierung mit Poly(dimethyl siloxan)

Eine Invertierung mit Polymeren erhöht nicht den Brechungsindexkontrast, führt aber je nach Art des verwendeten Polymers zu druckempfindlichen, opalinen Strukturen. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass mithilfe von elastomeren Polymeren organische Replikas erzeugt werden können, die, nach Entfernung des Templatpolymers, als inverse Strukturen optische

Reflexe zeigen. Durch die Verringerung der Gitterkonstante durch Druckeinwirkung ist die Wellenlänge selektiv verschiebbar.

Die Invertierung von Kolloidkristallen mit Polymeren kann mit Kolloidkristallfilmen oder dicken Kristallstücken durchgeführt werden. Bei beiden Methoden werden der Film oder die Kristallbruchstücke in eine Mischung aus Poly(dimethyl siloxan) (PDMS) und 10 % eines Vernetzers gegeben. Nun wird für 30 min ein Vakuum angelegt, so dass das Polymer in die Poren eindringen kann. Nachdem die Kolloidkristalle gefüllt sind, wird das PDMS bei 80 °C über Nacht vernetzt. Die Separation der Kristallstücke aus dem vernetzten PDMS erfolgt mit einem Skalpell. Kolloidkristallfilme werden einfach durch Entfernen des PDMS isoliert. Durch die fragile Struktur scheint sich der gefüllte Kristall und das restliche Polymer an der Oberfläche des Kristalls zu trennen, wobei der gefüllte Teil auf dem Substrat haften bleibt. Die Entfernung der Polymerlatizes erfolgt, wie im letzten Kapitel beschrieben, mit THF. Die entstehende Replika ist so fragil, dass sie an der trockenen Luft innerhalb von wenigen Sekunden zusammenfällt. Experimente können nur unter einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel erfolgen, da selbst Wasser zum Kollaps der Replika führt. Organische Lösungsmittel der Wahl sind Aceton als niedrig brechendes und 1,2-Dichlorbenzol als hochbrechendes Lösungsmittel. Diese beiden Lösungsmittel werden deshalb gewählt, da eine Brechungsindexangleichung auf den Brechungsindex von PDMS bei 1,43 zur Eliminierung der optischen Effekte führt.

Es werden zwei Methoden der Druckerzeugung untersucht. Zum einen der punktförmige Druck und zum anderen der flächige Druck. Bei beiden Methoden wird der zu untersuchende Teil der Replika zwischen zwei Glasplatten behandelt. Für die Versuche werden Replika der Probe P1-10 benutzt, die eine Porengröße von 300 nm aufweisen, wenn kein Schrumpfen der Struktur eintritt. In Abbildung 2.69. ist die Applikation eines punktförmigen Druckes demonstriert. Die Replika aus einem Kolloidkristallfilm befindet sich in einem Bad aus Aceton und wird mit der Spitze eines Skalpells und einer dünnen durchbiegbaren Glasplatte bearbeitet. Das Farbenspiel reicht vom Infraroten über rot, grün und gelb nach blau. Es ist also möglich, die Reflektion der Replika durch unterschiedlich starke Druckeinwirkung über den gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums zu verschieben.



Abbildung 2.69.: Punktförmiger Druck auf eine PDMS-Replika in Aceton

Eine flächige Druckapplikation mithilfe einer starren durchsichtigen Glasplatte eröffnet den Weg zur großflächigen Veränderung der Reflektionsfarbe. In Abbildung 2.70. sind Replika aus Kolloidkristallstücken gezeigt, deren Reflektionsmaximum von grün nach blau geschaltet werden kann. Der angelegte Druck beträgt etwa 50 kPa.

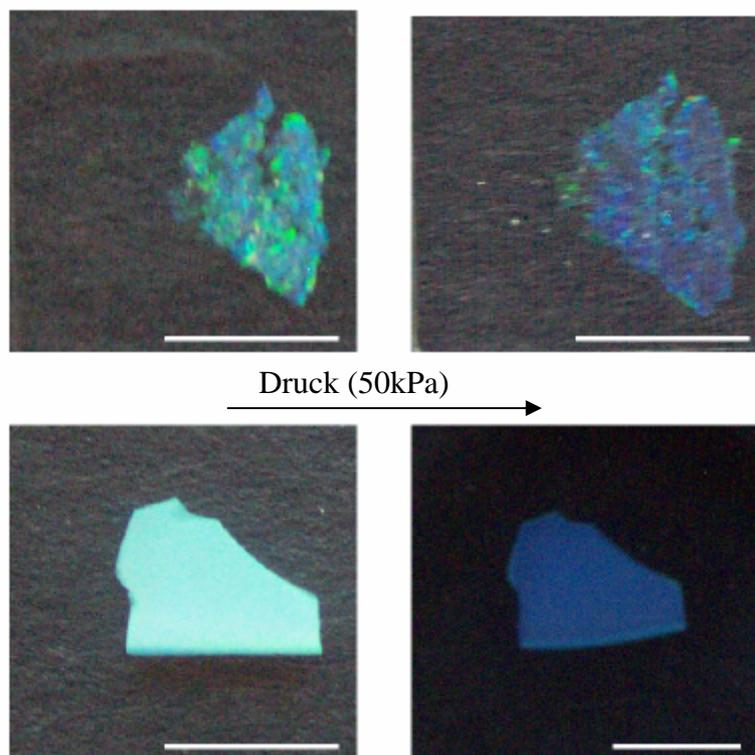


Abbildung 2.70.: Flächiger Druck auf PDMS-Replikas aus Kolloidkristallstücken; Die Messbalken betragen jeweils 4 mm.

Wie schon beschrieben, sind die überstehenden Reste bei der Infiltration eines Kolloidkristallfilms mit PDMS leicht von der gefüllten Struktur zu trennen. In Abbildung 2.71. ist der Prozess skizziert.

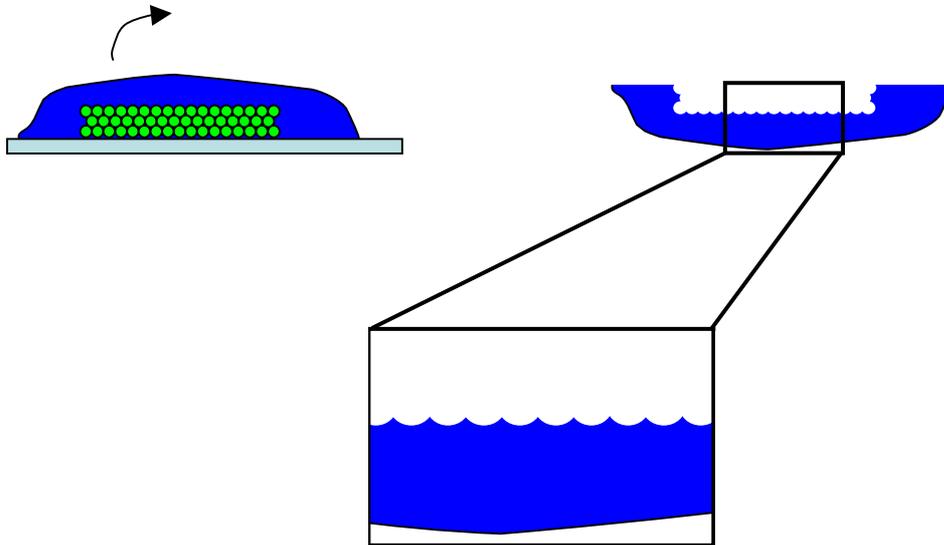


Abbildung 2.71.: Ablösen des überstehenden Polymers bei der Invertierung von Kolloidkristallfilmen^[174]

Durch die Ablösung an der Oberfläche des gefüllten Kolloidkristalls entsteht ein oberflächiges Muster. Eventuell noch vorhandene Polymerpartikel können durch die Behandlung mit THF entfernt werden. In Abbildung 2.72. ist das Farbenspiel dieser oberflächigen Muster gezeigt.

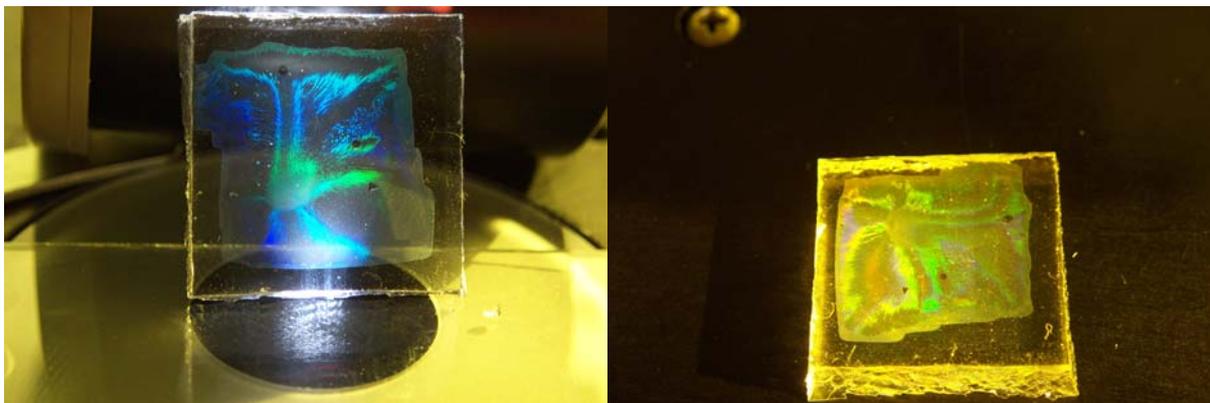


Abbildung 2.72.: Farbimpression eines hexagonalen Oberflächenmusters aus der Invertierung eines Kolloidkristallfilms. Die Porengröße beträgt 417 nm. Die PDMS-Blöcke haben eine Kantenlänge von etwa 2,5 cm.

Es konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von Replikas nicht nur für die Bereitstellung von Kristallen aus hochbrechenden Materialien durchgeführt wird. Auch eine Verwendung von Replikas mit niedrigem Brechungsindexkontrast ist von Nutzen. Replikas aus vernetztem PDMS können durch ihren elastomeren Charakter als schaltbare, photonische Kristalle Anwendung finden. Zum Beispiel wäre eine Anwendung in der Drucksensortechnik möglich. Die hier vorgestellten Arbeiten zu Replikas aus Polymeren sind nur eine Möglichkeit schaltbare photonische Kristalle zu erzeugen. Allerdings verwundern die Einfachheit der Herstellung und die erzielbaren Ergebnisse. Es wird in Zukunft somit, neben der Herstellung optoelektronischer Bauteile aus photonischen Kristallen, auch Werkstoffe geben, die den Farbeffekt der photonischen Materialien ausnutzen.

2.3.3. Heterostrukturen

Als Heterostrukturen werden Kolloidkristalle aus unterschiedlichen Schichten von kristallisierten Polymerlatizes genannt.

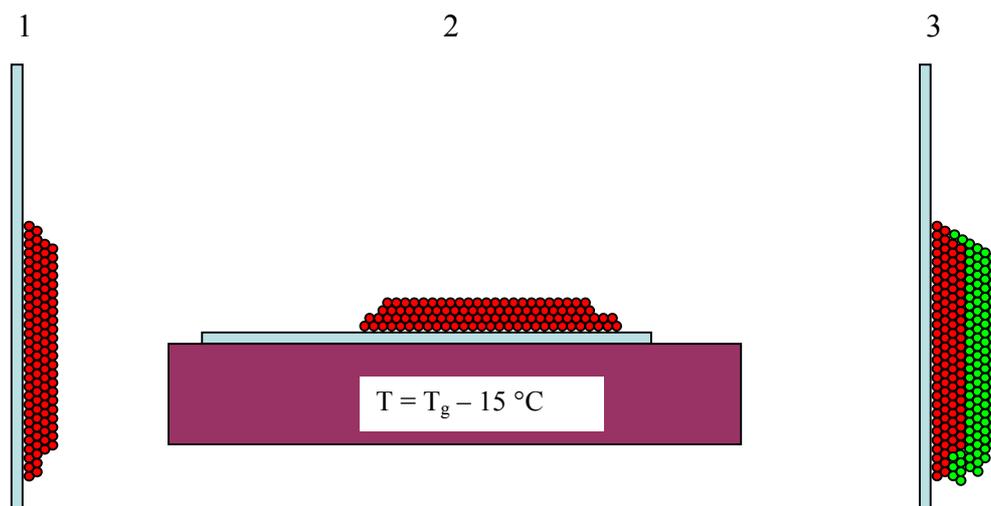
Die Entwicklung funktionalisierter photonischer Kristalle auf der Basis von Polymerlatizes kann neben der Kristallisation in strukturierten Substraten oder der Invertierung auch auf andere Weise erfolgen^[54,175]. Wie schon bei der Kristallisation zu Monolagen angedeutet, besteht großes Interesse daran, photonische Kristalle in der Tiefe zu modifizieren. Einerseits werden photonische Kristalle in optoelektronischen Bauteilen nicht die einzigen Komponenten sein, andererseits müssen alle Komponenten auf einer gemeinsamen Plattform angeordnet werden. Zukünftige Architekten müssen sich daher den Problemlagen stellen, wie photonische Bauelemente verbunden werden, wie aus einem passiven Bauelement ein aktives gestaltet werden kann und wie die Integration aller Elemente am sinnvollsten erscheint.

Photonische Kristalle, die durch Selbstorganisation aufgebaut werden, bieten dabei den Vorteil, dass eine Modifizierung der Kristallstruktur nicht im Nachhinein erfolgen muss, sondern während der Bildung des Kristalls gewährleistet werden kann. So kann zum Beispiel Lichtwellenleitung durch den Aufbau des Kristalls nach dem in Abbildung 2.60. gezeigten Schema realisiert werden.

In diesem Kapitel soll der Aufbau von Schichtdefekten in photonischen Kristallen behandelt werden. Dazu wird zuerst die Herstellung von Heterostrukturen mit zwei Schichten beschrieben. Als zweites wird eine Heterostruktur mit einer Monolage als Schichtdefekt vorgestellt. Zuletzt wird ein Mischkristall aus einer Schicht eines invertierten Kolloidkristalls und eines normalen Kristalls gezeigt.

2.3.3.1. Sukzessive Kristallisation unterschiedlich großer Polymerlatizes

Die Herstellung von Heterostrukturen oder Multischichten aus Kolloidkristallfilmen, die übereinander kristallisiert werden, kann nur durch Trocknung im vertikalen Meniskus erfolgen. Dies gilt zumindest für Polymerlatizes, deren Dichte ähnlich der der jeweiligen flüssigen Phase, meistens Wasser, ist. Bei SiO_2 -Kolloiden wäre die Möglichkeit der Sedimentation eine zweite Variante. Der große Vorteil der Kristallisation im vertikalen Meniskus ist allerdings die geringe Variation der Dicke des Kristalls. Bei der Kristallisation von Multischichten, kann man demnach die Grenze zwischen zwei Kristalllagen über vergleichbar große Flächen planar gestalten. Die Kristallisation von Multischichten aus Kolloidkristalllagen erfordert allerdings einige Vorkehrungen. Die erste Kristalllage (1) muss sowohl als Kristall selbst, als auch als Kristall am Substrat stabilisiert werden. Somit wird eine Redispersion in der Suspension, aus der die nächste Schicht kristallisiert werden soll, unterbunden. Dazu werden die Polymerpartikel der ersten Kristalllage durch Erwärmen auf etwa $15\text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb der Glasübergangstemperatur verfilmt (2). Hierbei ist der Einsatz von vernetzten Polymerlatizes durch die bessere thermische Stabilität von praktischem Nutzen. Durch diese Maßnahme des Erwärmens wird auch die Separation ganzer Kristallflocken vom Substrat verringert. Nach diesem Schritt kann, wie in Schritt (1), eine erneute Kristallisation im vertikalen Meniskus erfolgen (3). In Abbildung 2.73. sind die einzelnen Schritte der Prozedur schematisch dargestellt.



- 1: Kristallisation im vertikalen Meniskus
- 2: Sinterung der Partikel durch Erwärmen
- 3: Kristallisation einer zweiten Kolloidkristalllage

Abbildung 2.73.: Schematische Darstellung der Präparation von Heterostrukturen^[170]

Die Kristallisation zu Multischichten kann mit unterschiedlichsten Polymerpartikeln erfolgen. Neben der Variation der Größe und der Polymere können zum Beispiel auch Farbstoff dotierte Partikel eingesetzt werden. In Abbildung 2.74. ist eine Mikroskopaufnahme einer Doppelschicht aus Kolloidkristallfilmen gezeigt. Der Farbunterschied der beiden Kristallschichten beruht auf der unterschiedlichen Größe der kristallisierten Partikel.

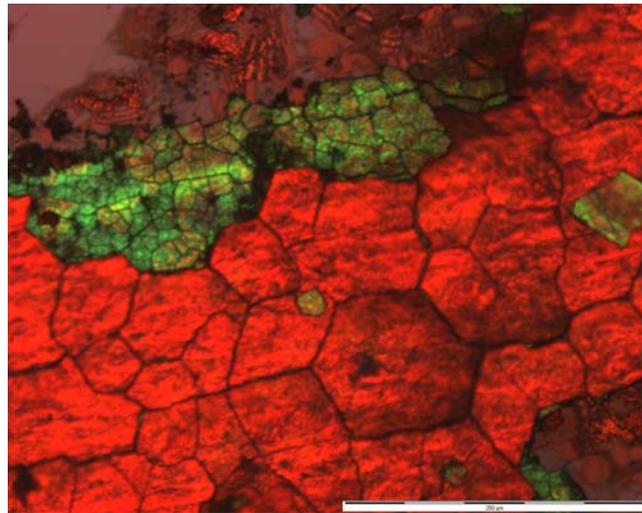


Abbildung 2.74.: Doppelschicht aus Kolloidkristallen mit Partikeln der Probe P1-09 ($d = 251$ nm, grün, unten) und der Probe P1-10 ($d = 300$ nm, rot, oben)
Der Messbalken beträgt $200 \mu\text{m}$.

Sowohl die Transmissionsspektren als auch Reflektionsspektren zeigen zwei Maxima, die den einzelnen Kolloidkristallschichten zugeordnet werden können. In Abbildung 2.75. sind exemplarisch die Spektren einer Doppelschicht gezeigt.

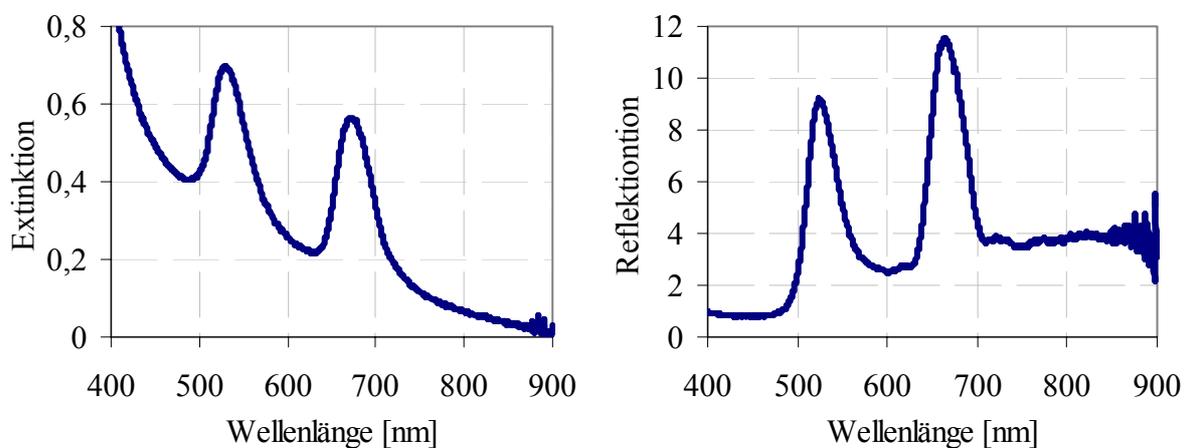


Abbildung 2.75.: Transmissions- und Reflektionsspektrum einer Doppelschicht aus Kolloidkristallen mit Partikeln der Probe P1-09 (unten) und der Probe P1-10 (oben)

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die Kristallordnung an den Grenzen zwischen den Kristallschichten fast keine Schäden aufweisen. Erst, wenn sich die Partikeldurchmesser stark unterscheiden, treten ungeordnete Bereiche auf. Diese heilen jedoch innerhalb weniger Partikellagen wieder aus. Auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind häufig Zwischenräume an den Schichtgrenzen zu erkennen. Diese treten durch die starke mechanische Belastung des Kristalls bei der Präparation der Proben auf. Um einen Blick auf die Seite einer Heterostruktur werfen zu können, muss die Heterostruktur durchgebrochen werden. Da jedoch auch Aufnahmen ohne Zwischenraum mit direktem Kontakt der Polymerlatizes der Kristallschichten existieren, liegt der Schluss nahe, dass die Zwischenräume durch die Präparationsmethode generiert werden. Dieses Phänomen beweist allerdings, dass sich zwischen zwei Kristalllagen eine mechanische Sollbruchstelle befindet. Diese ist auch bei der Kristallisation von zwei Kristalllagen aus derselben Probe zu finden.

Wie sehen aber die Verhältnisse bei der Kristallisation von Partikeln mit einem Durchmesser-radius von etwa 1:2 aus? Wie schon erwähnt, wird die Kristallgrenze nicht perfekt geordnet sein. Die Folgen für die optischen Untersuchungen und die Phänomene der Überlagerung von Maxima erster und zweiter Ordnung soll im Folgenden beschrieben werden. In Abbildung 2.76. ist eine Bildsequenz einer Doppelschicht aus PMMA-Partikeln der Probe P1-13 bzw. P1-14 gezeigt. Die Aufnahmen zeigen sowohl die Ausdehnung der Doppelschicht (hier ist nur eine Kristallflocke gezeigt), als auch die übliche hohe Kristallqualität. Lediglich an der Schichtgrenze erkennt man eine zwei bis drei Kugellagen dicke Schicht, die ungeordnet erscheint. Diese Schicht befindet sich in der Kristallstruktur der kleineren Partikel, da die Kristallschicht aus den größeren Partikeln zuerst kristallisiert wurde. Alle Bilder stehen demnach auf dem Kopf. Auf der ersten Abbildung erkennt man eine leichte Krümmung der Heterostruktur. Diese resultiert aus den schon mehrmals beschriebenen, beim letzten Trocknungsschritt auftretenden, Kräften. Wenn das zwischen den Partikeln verbliebene Wasser verdunstet, schrumpft der gebildete Kristallverband, wodurch die charakteristischen Risse der Kristalle entstehen. Durch das Schrumpfen der Kristallstruktur wird der unten liegende Kristallfilm gewölbt. Diese Wölbung kann so stark ausfallen, dass es zum Beispiel nicht möglich ist, sehr große Kolloide auf einem Kristall kleiner Kolloide zu kristallisieren, da sich dabei die einzelnen Kristallflocken vom Substrat lösen.

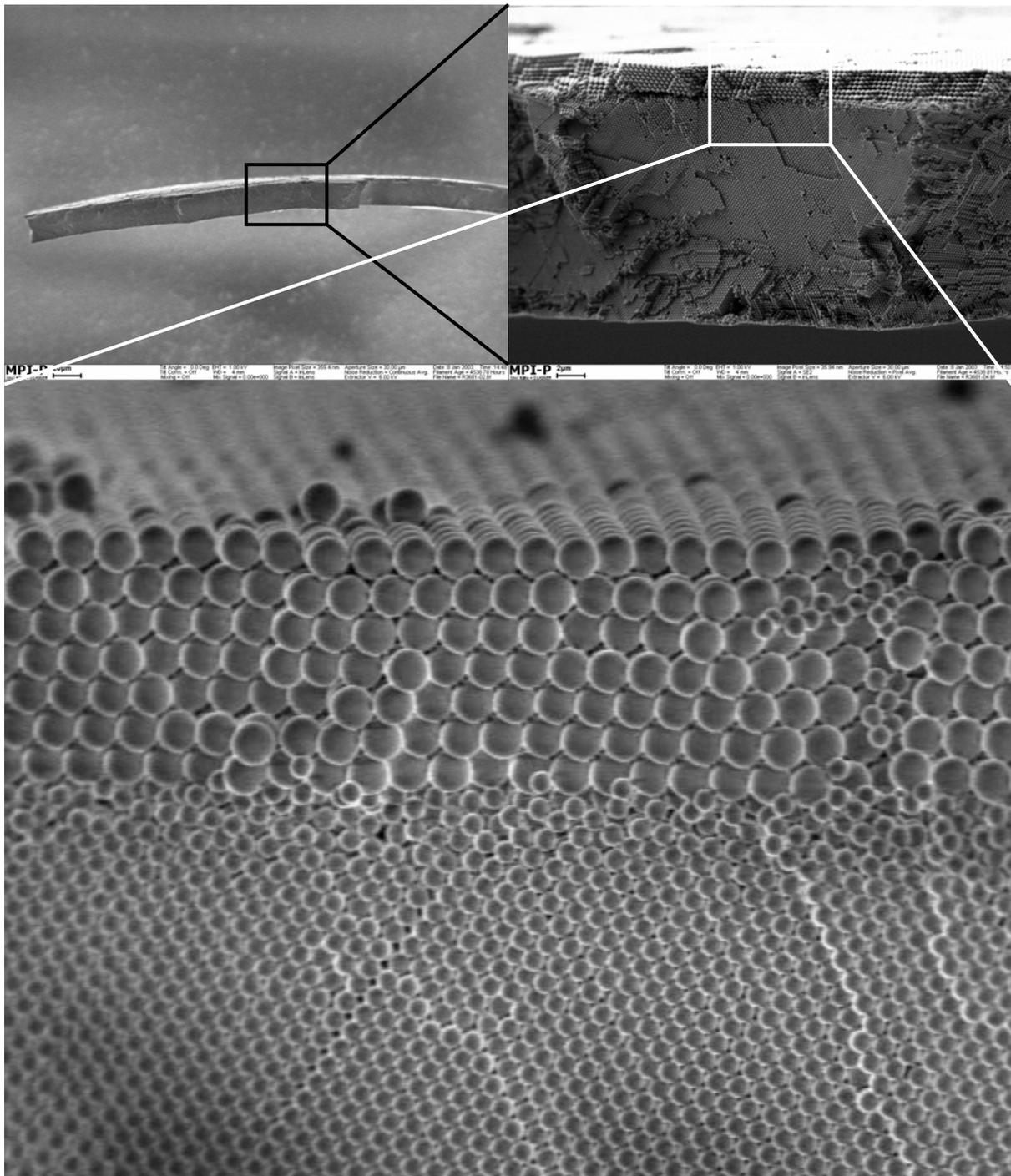


Abbildung 2.76.: Bildsequenz einer Doppelschicht aus Polymerlatizes der Proben P1-13 und 14 mit einem Durchmesser Verhältnis von 1,97:1 (431 nm zu 219 nm)^[54]

Das Spektrum der in Abbildung 2.76. gezeigten Doppelschicht ist in Abbildung 2.77. präsentiert. Es zeigt die erwartete Überlagerung der Maxima erster und zweiter Ordnung der einzelnen Kolloidkristallschichten. Neben den Einzelspektren ist auch ihre simulierte Überlagerung in die Abbildung eingebettet.

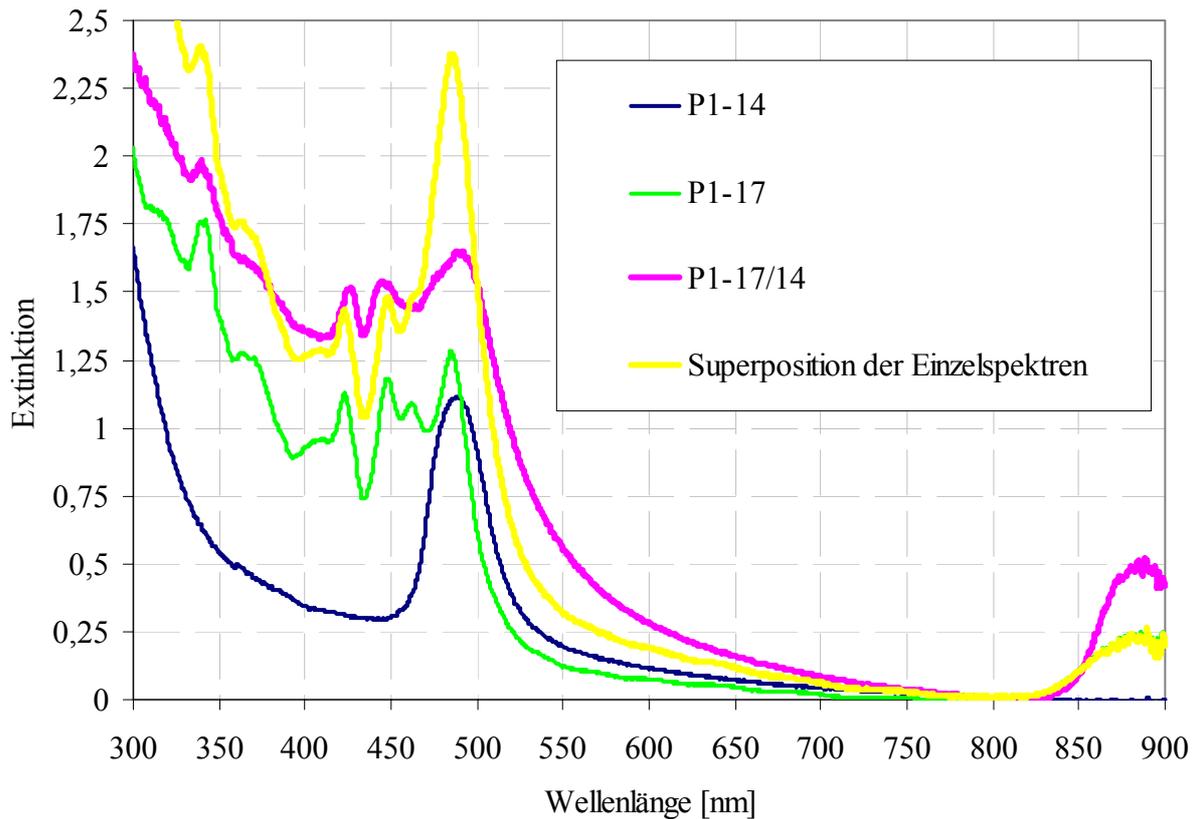


Abbildung 2.77.: Transmissionspektren der Doppellage, der einzelnen Kolloidkristallfilme der Proben P1-14 und 17 und eine Superposition der gemessenen Einzelspektren im Vergleich

Bis auf die Höhe des Maximums erster Ordnung des Kristalls der Probe P1-14 im Spektrum der Doppelschicht, stimmen die simulierte Superposition und das gemessene Spektrum sehr gut überein. Die optischen Eigenschaften der Heterostrukturen repräsentieren demnach die summierten Eigenschaften der einzelnen Kolloidkristallfilme.

Die Ergebnisse der Methode der sukzessiven Kristallisation zeigen schon bei der relativen Einfachheit der Methode das erstaunliche Potential, künstliche Defekte in Kolloidkristalle einfügen zu können. Im Folgenden soll dies mit der Präparation von speziellen Dreifachlagen weiter untermauert werden.

2.3.3.2. Künstlicher Schichtdefekt durch Langmuir-Blodgett-Transfer

Während die sukzessive Kristallisation zu Kolloidkristallschichten führt, deren optische Eigenschaften eine Superposition der einzelnen Kristallschichten ist, werden bei künstlichen Schichtdefekten mit einer Partikellage komplexere optische Eigenschaften erwartet. Solch ein Defekt kann zum Beispiel eine Monolage Polymerlatizes zwischen zwei Kolloidkristallschichten derselben Partikelgröße sein. Theoretisch^[175] ist eine Lokalisation einer elektromagnetischen Mode möglich, die als einzelne Defektmode innerhalb der Bandlücke, der die

Monolage umgebenden Kristallschichten, ein Transmissionsmaximum entstehen lässt. In Abbildung 2.78. ist eine Transfermatrix-Simulation für einen dreilagigen Schichtdefekt mit Kolloiden mit dem Brechungsindex 1,22 gegenüber den übrigen Kolloiden mit einem Brechungsindex von 1,5 dargestellt. Die Defektstruktur zeigt im Gegensatz zur perfekten Bandlücke ein Maximum in der Mitte einer verbreiterten Bandlücke.

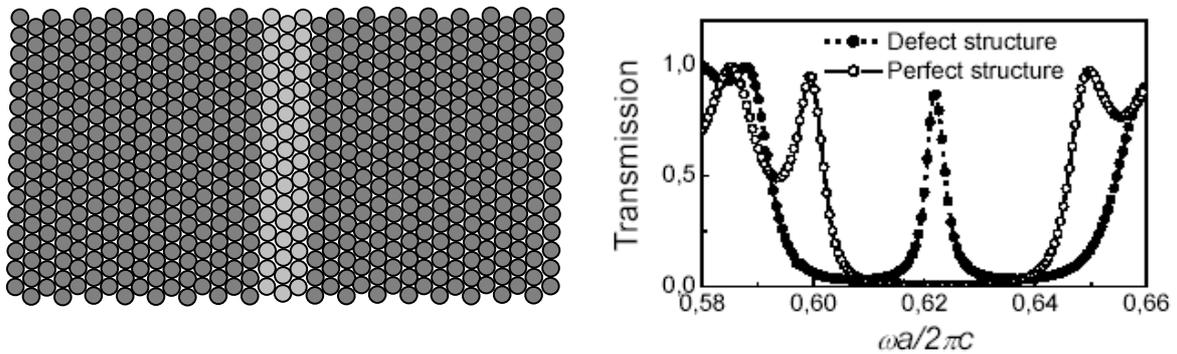


Abbildung 2.78.: Entstehung einer Defektmode durch einen Schichtdefekt^[175]

a: Gitterparameter; ω : Frequenz

Eine Monolage aus hexagonal gepackten Polymerlatizes kann für die Kristallisation im vertikalen Meniskus am einfachsten mithilfe des Langmuir-Blodgett-Transfers bewerkstelligt werden. In Kapitel 2.2.4.3. ist die Methode erfolgreich für Monolagen auf Glas demonstriert worden. Das Schema in Abbildung 2.79. soll die einzelnen Schritte zur Herstellung der oben beschriebenen Heterostruktur erläutern.

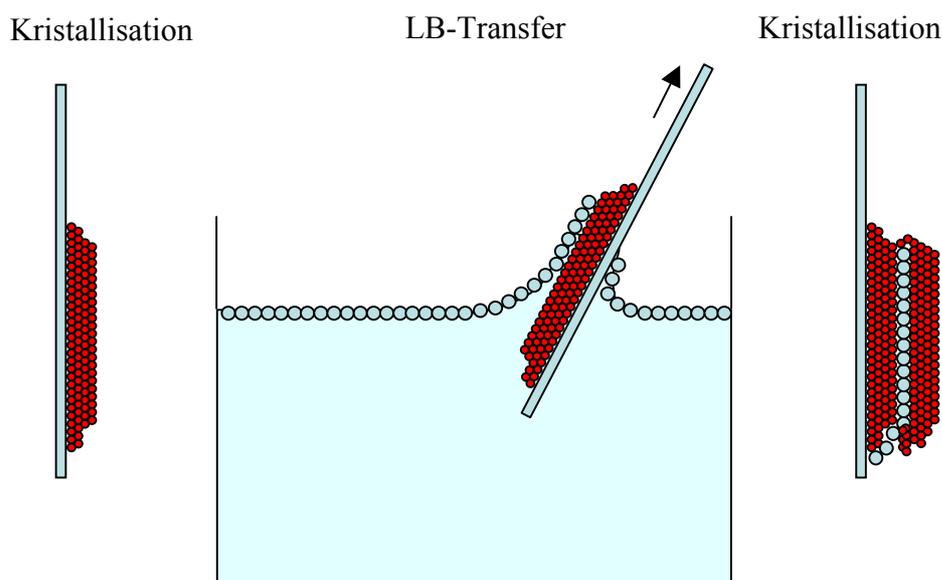


Abbildung 2.79.: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Monolage zwischen zwei Kolloidkristalllagen

Nach der Kristallisation und Stabilisierung der ersten Kristallschicht, wird der LB-Transfer wie in Kapitel 2.2.4.3. durchgeführt. Der Transfer kann dabei auch mithilfe der Zugmaschiene erfolgen. Diese Maßnahme gewährleistet eine bessere Kontrolle des Übertrags. Nach erneutem Erwärmen kann die abschließende Kristallschicht aufkristallisiert werden. In Abbildung 2.80. ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer Monolage aus Partikeln der Probe P6-03 zwischen zwei Kristallschichten der Probe P1-17 dargestellt.

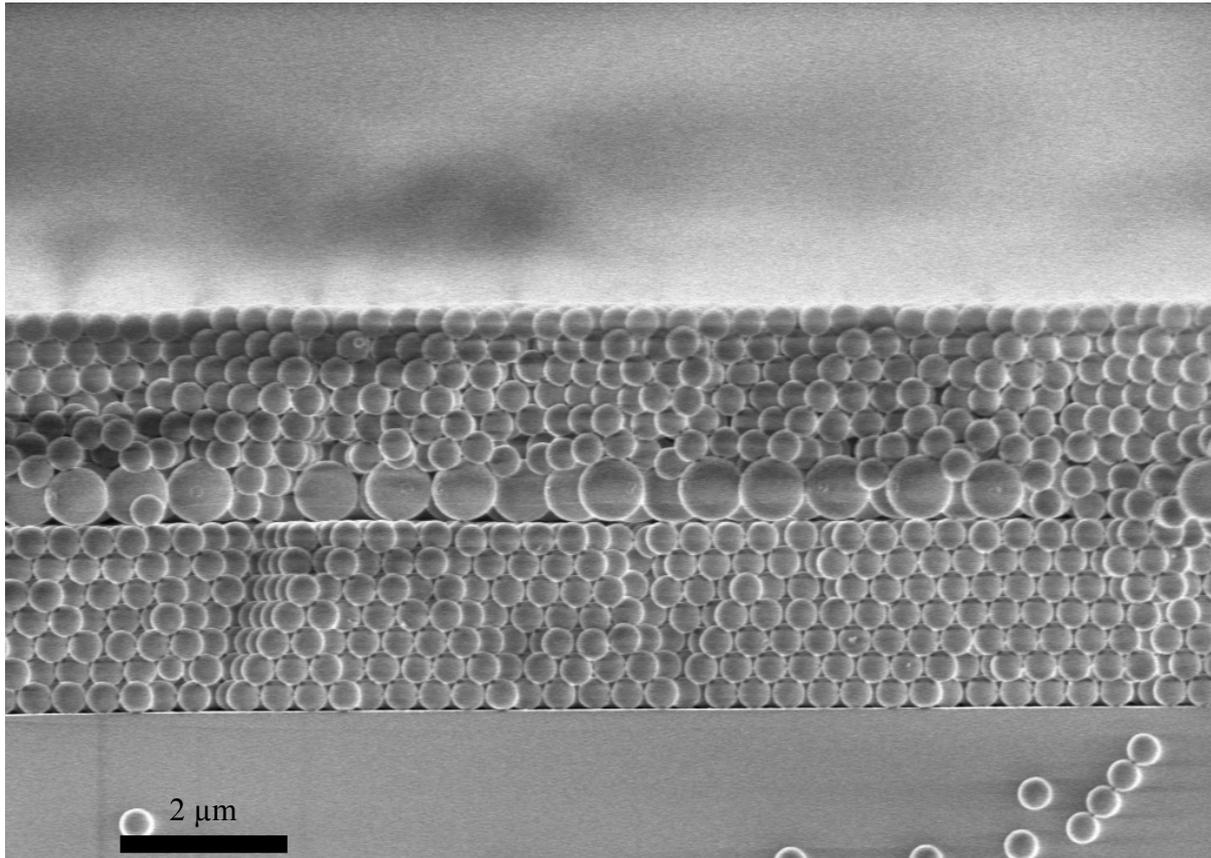


Abbildung 2.80.: Monolage der Probe P6-03 zwischen zwei Kolloidkristallschichten aus Polymerlatizes der Probe P1-17

2.3.3.3. Thermolabile und -stabile Kristallschichten

Im letzten Kapitel wurde die prinzipielle Möglichkeit der Kristallisation zu Heterostrukturen aus Multischichten von Kolloidkristallen dokumentiert. Mit ihr soll nun im Folgenden die Bildung von Heterostrukturen mit Funktion realisiert werden. Wie schon in früheren Arbeiten gezeigt werden konnte^[49,176], ist eine Modifizierung eines getrockneten Kristallfilms als Ganzes möglich. Die Veränderung der Gitterparameter oder die Eliminierung der Periodizität innerhalb des Kristalls ist zum Beispiel durch thermische Behandlung oder Chemikalieneinwirkung realisierbar.

In dieser Arbeit sollen durch den Einsatz von thermolabilen und -stabilen Polymerlatizes schaltbare Heterostrukturen hergestellt werden. Dabei bedeutet schaltbar, dass die jeweiligen optischen Eigenschaften durch die gezielte Behandlung mit Wärme verändert werden.

Die thermische Stabilität der Polymerlatizes und damit die thermische Stabilität Kristallperiodizität werden bei unvernetzten Polymeren von der Glasübergangstemperatur (T_g) determiniert. Eine Steigerung der thermischen Stabilität ist demnach nur durch eine Steigerung von T_g durch die Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Seitenketten (bei Polymethacrylaten) oder durch Vernetzung zu erreichen. Die im folgenden Experiment eingesetzten Polymerpartikel bestehen aus diesem Grund aus vernetzten und unvernetzten PMMA-Latizes.

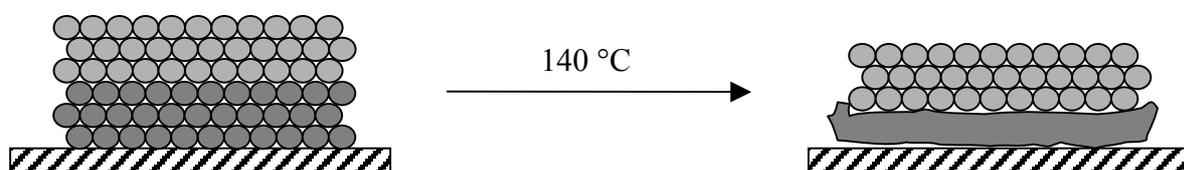


Abbildung 2.81.: Schematische Darstellung des Verlustes der Periodizität der unvernetzten Kolloidkristallschicht (unten)

In Abbildung 2.81. ist das Experiment zur Schaltbarkeit von Heterostrukturen beschrieben. Eine Kolloidkristallschicht aus unvernetzten Polymerlatizes (P1-17) und eine Kristallschicht aus vernetzten Polymerlatizes (P7-05) werden übereinander kristallisiert. Das zugrunde liegende Polymer ist PMMA mit einer Glasübergangstemperatur von 105 °C. Der eingesetzte Vernetzer, Ethylenglykol-bismethacrylat, führt bei einer Konzentration von 5 mol% zu einer Zunahme der thermischen Stabilität um etwa 200 °C^[49]. Erhitzt man die Heterostruktur auf eine Temperatur oberhalb von T_g , verfilmen die unvernetzten Polymerlatizes zu einem homogenen Film.

Auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 2.82. ist dieses Verhalten sehr anschaulich dargestellt^[54].

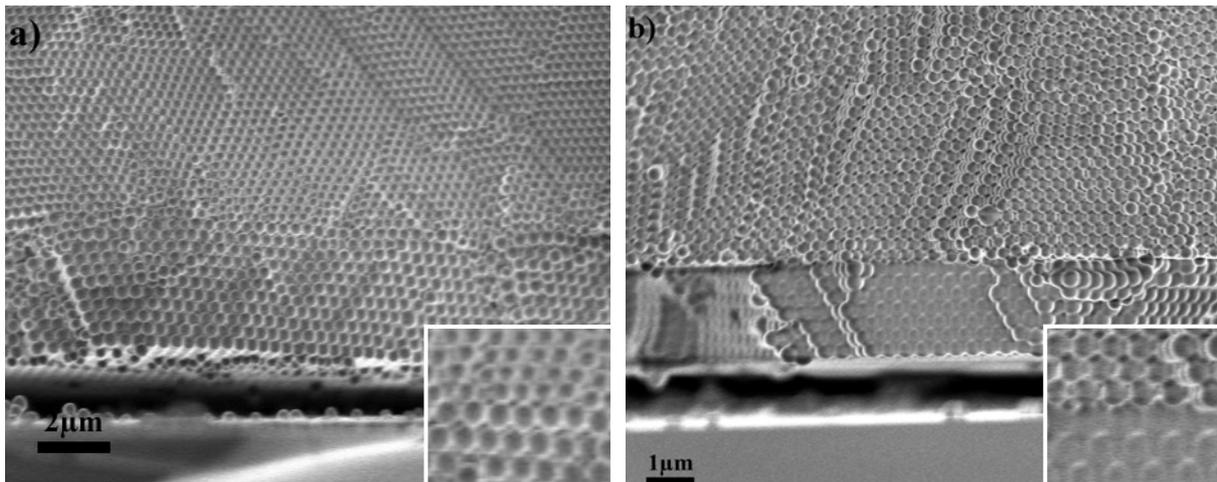


Abbildung 2.82.: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der beschriebenen Probe

- a) Doppelschicht ($d_{\text{oben}} = 309$, $d_{\text{unten}} = 392$) bei 20 °C
- b) Doppelschicht bei 140 °C

Durch die Fusion der Partikel in der unteren Schicht der Heterostruktur verschwindet auch der optische Farbeindruck. In Abbildung 2.83. ist das anhand von Mikroskopaufnahmen eindrucksvoll gezeigt. Der Verlust der Farbe führt zu einer optischen Transparenz der entstehenden homogenen Polymerfilme. Dies kann man aus der Visualisierung der Risse in der unteren Kristallschicht schließen. Des weiteren schrumpfen die Kristallflocken der oberen Kristallschicht durch die Fusion der Kolloide zu einem Polymerfilm ohne Hohlräume.

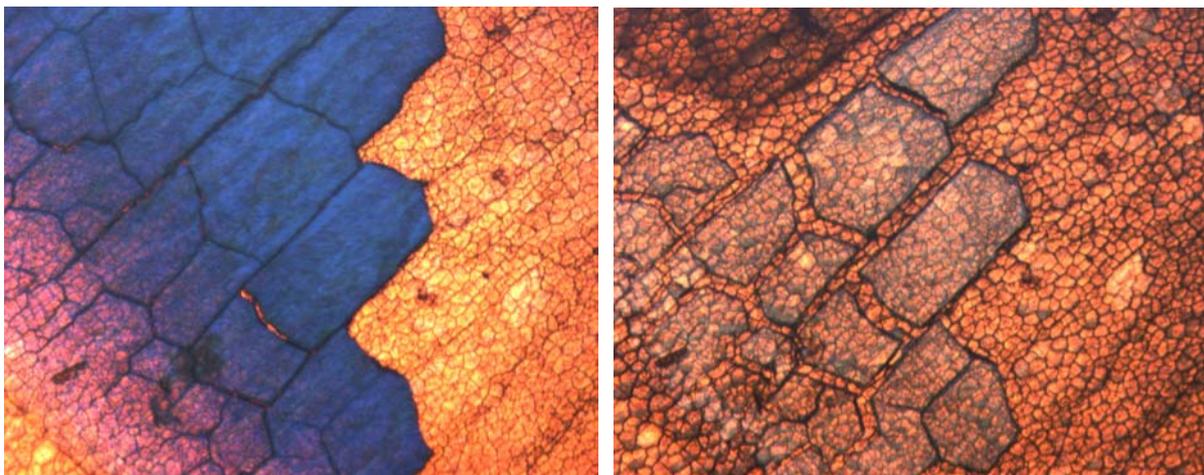


Abbildung 2.83: Mikroskopische Aufnahmen der beschriebenen Probe (umgekehrt) bei 20 °C (links) und 140 °C (rechts)

Die optischen Konsequenzen einer thermischen Belastung der oben gezeigten Heterostruktur, sind in Abbildung 2.84. veranschaulicht. Sowohl in Transmission, als auch in Reflektion sind

nach der thermischen Behandlung die Maxima erster und zweiter Ordnung der Kristallschicht aus unvernetzten Polymerlatizes (rot) nicht mehr vorhanden. Durch das Zusammensintern der Polymerpartikel kann der entstehende homogene Polymerfilm nicht mehr als photonischer Kristall wirken. Im Reflektionsspektrum ist dies sehr gut an den Maxima der zweiten Ordnung demonstriert. Im unbehandelten Zustand bei 20 °C sind im Reflektionsspektrum aufgrund der Empfindlichkeit höherer Ordnungen nur die der oberen Lage zu erkennen. Nach der thermischen Behandlung erkennt man die Maxima zweiter Ordnung der unteren Kristallschicht bei etwa 360 nm.

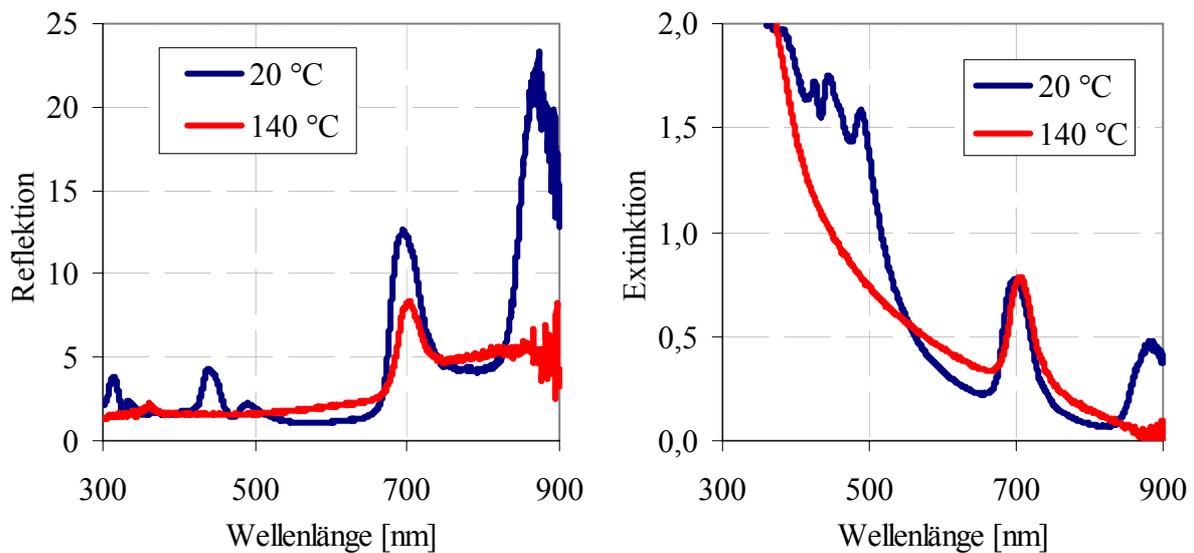


Abbildung 2.84: Reflektions- und Transmissionsspektren der thermolabil und -stabilen Heterostruktur aus den Proben P1-17 und P7-05 bei 20 und 140 °C

Es konnte gezeigt werden, dass Heterostrukturen mit Kristallschichten aus unterschiedlichen Polymeren geschaltet werden können. Im hier geschilderten Fall konnte die thermische (In)stabilität der Kristallschicht ausgenutzt werden, um die optischen Eigenschaften irreversibel zu eliminieren.

Neben der hier beschriebenen Zerstörung der photonischen Struktur ist auch die schon beschriebene Gitterparametervariation in Heterostrukturen denkbar.

2.3.3.4. Heterostrukturen aus Replika und Kolloidkristall

Zusätzlich zu der Variation der Polymere und ihrer Eigenschaften in den unterschiedlichen Kristallschichten, ist auch die Herstellung von Kristallschichten aus unterschiedlichen photonischen Kristallformen denkbar. So wäre eine Verbindung von photonischen Kristallen mit

unterschiedlicher Dimensionalität vorstellbar. Aber auch die Realisierung von Heterostrukturen aus unterschiedlichen Arten dreidimensionaler Kristalle kann interessant sein.

In dieser Arbeit ist zur Demonstration dieser Möglichkeit eine Heterostruktur aus einer TiO_2 -replika und einem Kolloidkristall hergestellt worden. In Abbildung 2.85. ist das Ergebnis anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen gezeigt. Die Aufnahmen zeigen eine Aufsicht der Doppelschicht von oben, wobei der invertierte Kristall unten und der Kolloidkristall oben liegt. Man erkennt die Risse in der Replika, die noch aus dem Templatkristall aus Polymerlatizes stammen. In diesen Rissen haben sich zum Teil die Kolloide der zweiten Schicht abgelagert. Bemerkenswert ist allerdings, dass die Risse keinen Einfluss auf die nächste Schicht haben. Dies konnte auch bei allen anderen Heterostrukturen beobachtet werden. Die Kristallisation scheint einfach unbeeinflusst von dieser Tatsache abzulaufen.

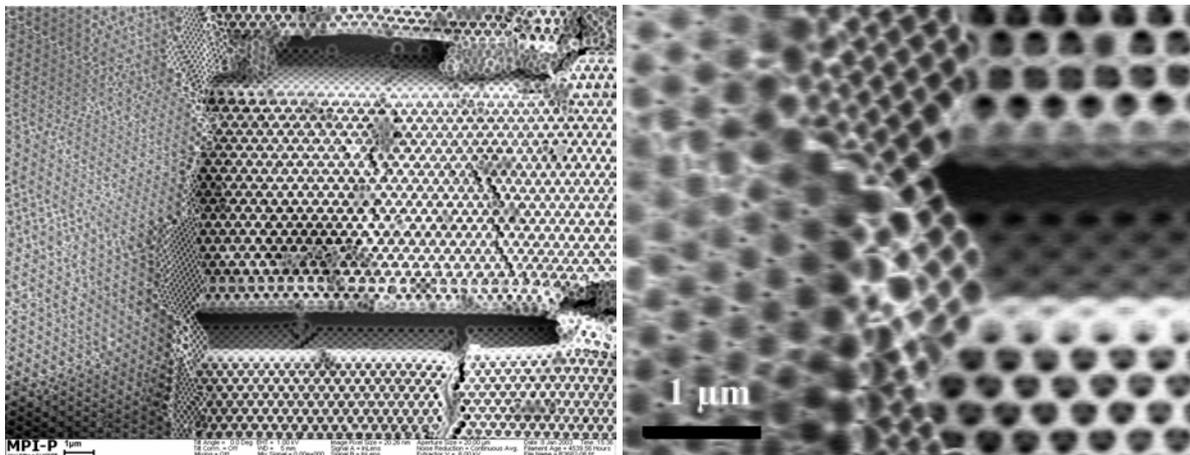


Abbildung 2.85.: Aufsicht auf eine Heterostruktur aus einer TiO_2 -Replika (unten) und einem Kolloidkristall (oben)

In diesem Kapitel ist der große Nutzen von Heterostrukturen für die Bildung von funktionalen photonischen Kristallen präsentiert worden. Mit der Kristallisation im vertikalen Meniskus steht dazu ein wirksames Werkzeug zur Verfügung, mit dem die benötigten Strukturen hergestellt werden können. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl einfache Doppelschichten, als auch Dreifachschichten mit einer Monolage erzeugt werden konnten, die denselben hohen Standard wie die in dieser Arbeit vorgestellten Kolloidkristallfilme aufweisen. Ihre optischen Eigenschaften sind dabei eine Überlagerung der optischen Eigenschaften der einzelnen Kristallschichten.

Heterostrukturen aus Polymeren mit unterschiedlichen Eigenschaften eröffnen einen Weg zu schaltbaren, dreidimensionalen photonischen Kristallen. So konnte die thermische Behandlung einer Doppelschicht für das Eliminieren der optischen Signale einer Kolloidkristall-

schicht ausgenutzt werden. Hier wird deutlich, dass photonische Kristalle auf der Basis von Polymeren durch den großen Schatz an Variationsmöglichkeiten für den Einsatz als schaltbare Bauteile prädestiniert sind.

2.3.4. Emissionskontrolle von Farbstoffen

In den voran stehenden Kapiteln kam zum Ausdruck, dass photonische Kristalle zur Manipulation elektromagnetischer Strahlung verwendet werden können. Die periodische Änderung des Brechungsindex innerhalb der Kristalle führt zu definiert erlaubten und verbotenen Energiebereichen, sogenannten Bandlücken, für die Ausbreitung von Licht. Dadurch, dass die Ausbreitung von Photonen bestimmter Wellenlänge verboten ist, ergeben sich Konsequenzen wie zum Beispiel die Unterdrückung von spontaner Emission. Platziert man eine Quelle elektromagnetischer Strahlung, wie zum Beispiel einen Fluoreszenzfarbstoff, innerhalb eines photonischen Kristalls und gleicht die Emissionswellenlänge der Bandlücke des Kristalls an, so wird die Emission des Farbstoffs unterdrückt. Dieses Verhalten kann ausgenutzt werden, um Fluoreszenzfarbstoffe in ihrem angeregten Zustand zu untersuchen. Sollte eine vollständige photonische Bandlücke im Sichtbaren realisiert werden können, ermutigen Simulationen zu der Annahme, dass die Emission im photonischen Kristall um Größenordnungen gegenüber der Emission im Vakuum verzögert werden kann^[20]. Durch die Unterdrückung der spontanen Emission, ist es darüber hinaus möglich, DFB-Laser (engl.: distributed feedback-Laser) zu realisieren. Die Periodizität der photonischen Kristalle dient dabei als Resonator.

Der Vorteil von Fluoreszenzfarbstoffen bei dieser Art Untersuchung besteht darin, dass die Anregungswellenlänge unterschiedlich zur Emissionswellenlänge ist und daher meist außerhalb der Bandlücke des photonischen Kristalls liegt.

Photonische Kristalle aus Polymerlatizes haben keine vollständige Bandlücke. Jedoch kann die Emission von Photonen in bestimmte Richtungen des Kristalls unterdrückt werden. In diesem Kapitel soll der Einbau der Farbstoffe in photonische Kristalle aus Polymerlatizes behandelt werden. Dazu werden in einem ersten Schritt die verwendeten Farbstoffe vorgestellt. Danach werden die Präparationsmöglichkeiten für die Dotierung von Polymerlatizes mit Fluoreszenzfarbstoffen erläutert. Zum Schluss werden dann einige Messungen der kontrollierten Emission bzw. der Unterdrückung der Emission in verschiedene Richtungen des Raumes vorgestellt.

2.3.4.1. Verwendete Farbstoffe

Durch den Charakter von Polymeren als sogenannte weiche, kondensierte Materie ist es relativ leicht, Fluoreszenzfarbstoffe in die Polymerlatizes einzubauen. Durch den Einbau in die Partikel ist ein Auslaugen der Farbstoffe begrenzt. Für den Einsatz und die Präparation der Polymerlatizes mit Farbstoff werden in dieser Arbeit organische Fluoreszenzfarbstoffe verwendet. In Abbildung 2.86. sind die verwendeten Farbstoffe mit ihren chemischen Strukturformeln dargestellt.

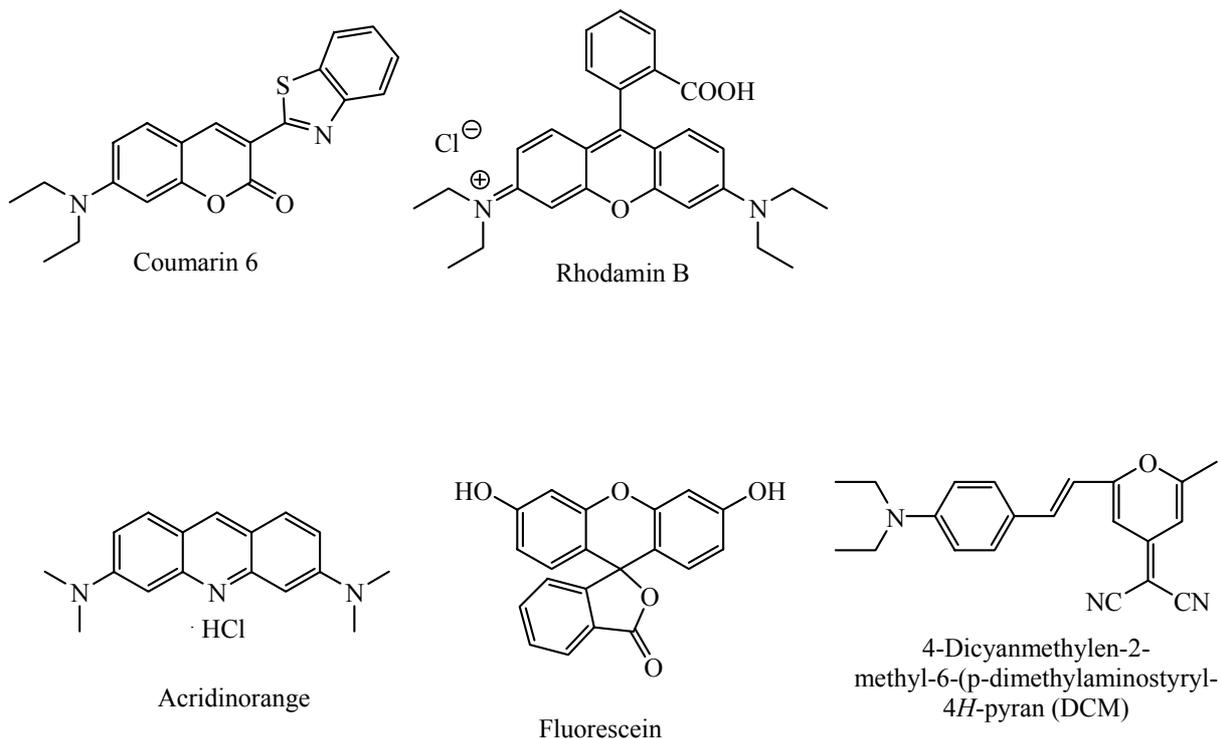


Abbildung 2.86.: Chemische Strukturformeln der verwendeten Fluoreszenzfarbstoffe^[124]

Die Auswahl erfolgte hinsichtlich der Emissionswellenlänge, die etwa in der Mitte des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums liegen sollte. In Abbildung 2.87. sind die Absorptions- und Emissionsspektren der Farbstoffe gezeigt.

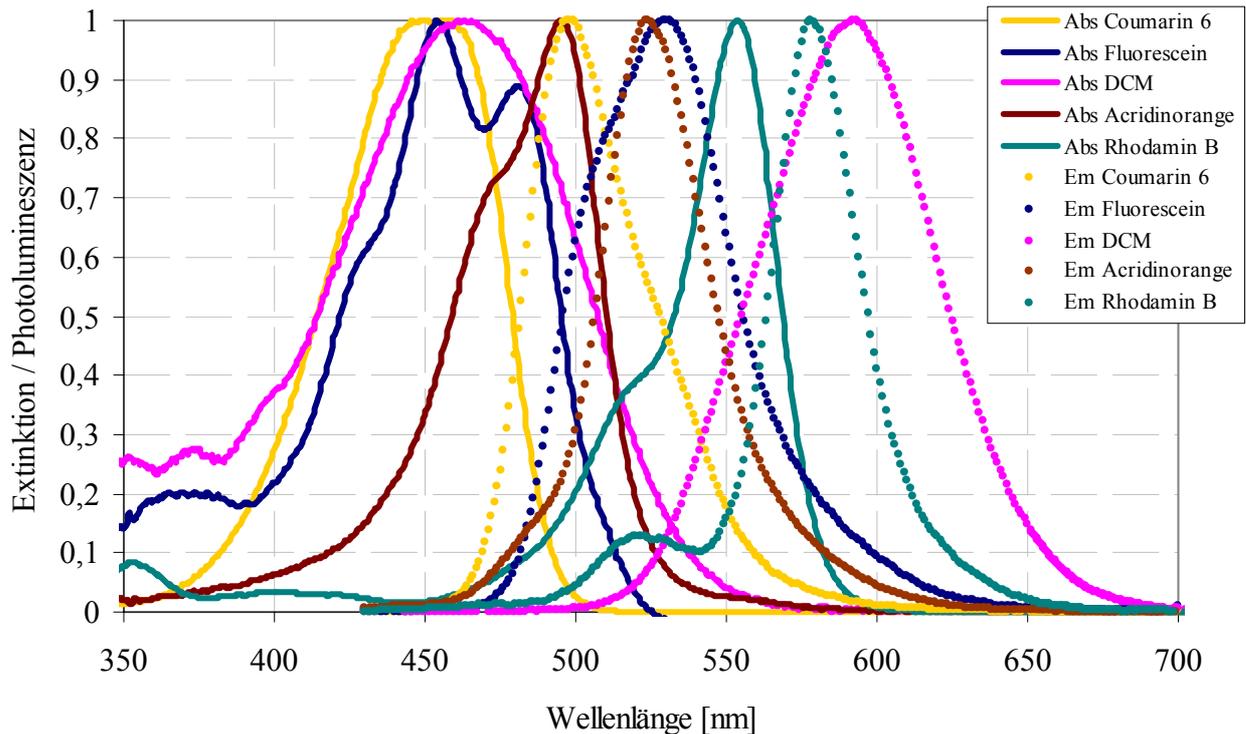


Abbildung 2.87.: Absorptionsspektren (Abs) und Photolumineszenzspektren (Em) der Fluoreszenzfarbstoffe (Anregungswellenlänge: 414 nm)

2.3.4.2. Farbstoffeinlagerung

Die Farbstoffeinlagerung in die Polymerpartikel sollte zu homogen verteilten Farbstoffdotierungen führen. Nach der Kristallisation ist damit gewährleistet, dass der gesamte Kolloidkristall mit Farbstoff beladen ist. Die einfache und schnelle Art der Herstellung birgt einen großen Vorteil dieser Strategie gegenüber dem Einsatz von Farbstoffen in Kolloidkristallen aus SiO₂-Partikeln. Da bei diesen Partikeln nur eine Adsorption auf der Oberfläche möglich ist, kann die Konzentration des Farbstoffs nicht in einem großen Bereich variiert werden, wie es bei den Polymerpartikeln möglich ist, da Quencheffekte befürchtet werden müssen.

Je nach Löslichkeit des Farbstoffs in Wasser oder organischen Lösungsmitteln wie Aceton, wird die Farbstoffeinlagerung auf unterschiedliche Weise durchgeführt. Entweder kann der Farbstoff direkt in die wässrige Phase während der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation gegeben werden. Oder er kann nachträglich in die Polymerpartikel eindiffundiert werden. Dies geschieht aus einem Aceton-Wasser-Gemisch mit dem Verhältnis 2:1. Für diese Prozedur können jedoch wegen der Löslichkeit von Polymethacrylaten in Aceton nur vernetzte Polymerlatizes verwendet werden. Die Partikel quellen und der Farbstoff verteilt sich in der gesamten Suspension, wie auch in den gequollenen Partikeln. In Tabelle 2.9. sind die durchgeführten Experimente zur Farbstoffdotierung zusammengefasst.

Tabelle 2.9.: Experimente zur Farbstoffdotierung

Farbstoff	Wasserlöslichkeit [mol/l]	Polymerisation Einsatz [$\mu\text{mol/l}$ MMA]	Diffusion Einsatz [mmol/kg PMMA]
Rhodamin B	34 g/l	8,1	0,4 – 35,4
Coumarin 6	unlöslich	---	0,5 – 48,4
Acridin Orange	28 g/l	1,6 – 8,0	0,4 – 38,7
Fluorescein	unlöslich	1,5 – 7,8	---
DCM	unlöslich	---	0,6 – 55,9

Die Tabelle zeigt, dass nur die gut wasserlöslichen Farbstoffe während der Polymerisation eingebaut werden können. Die weniger wasserlöslichen Farbstoffe werden mit einem Wasser-Aceton-Gemisch in unterschiedlichen Konzentrationen in vernetzte Polymerpartikel eingelagert. In Abbildung 2.88. ist ein Ergebnis der Methode des Eindiffundierens dargestellt. Die Abbildung zeigt Transmissionsspektren von Kolloidkristallfilmen aus vernetzten PMMA-Latizes mit einem Durchmesser von 310 nm. Die Spektrenreihe repräsentiert eine Konzentrationsreihe mit dem Farbstoff Coumarin 6 in Konzentrationen von 1 bis 40 $\mu\text{mol/kg}$ PMMA. Die Bande des Farbstoffs liegt bei 420 bis 480 nm und damit zwischen den Maxima erster und zweiter Ordnung des Kolloidkristalls. Die Spektren sind zur besseren Übersicht bei 550 nm normalisiert. Das eingebettete Diagramm zeigt die Extinktion beim Maximum der Absorptionsbande des Farbstoffs bei 441 nm. Mit zunehmender Konzentration steigt die Extinktion zuerst linear an, bevor die Kurve abflacht. Da es sich hier um Transmissionsspektren handelt, ist die Absorption direkt proportional zur Konzentration des Farbstoffs im Strahlengang. Sie ist jedoch auch proportional zur Länge des Strahlengangs. Bei etwa gleicher Filmdicke ist dies aber zu vernachlässigen. Vielmehr deutet das eingebettete Diagramm auf eine Sättigung der Farbstoffkonzentration in den vernetzten Partikeln hin.

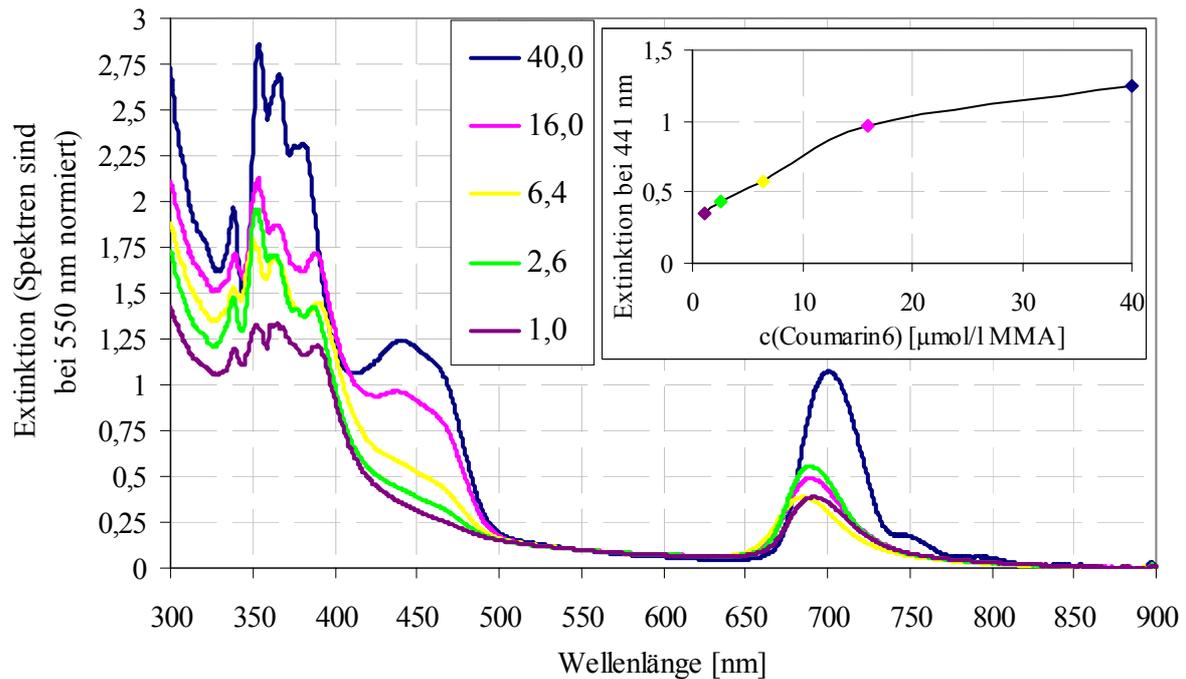


Abbildung 2.88.: Spektrenvergleich von Kolloidkristallfilmen mit unterschiedlicher Farbstoffbeladung (Coumarin 6) in $\mu\text{mol/l}$ MMA

Die beiden vorgestellten Methoden eignen sich zuverlässig für die Dotierung von Polymerlatizes mit unterschiedlichen Fluoreszenzfarbstoffen. Sowohl das Einpolymerisieren, wie auch das Eindiffundieren der Farbstoffe scheint zu einer homogenen Verteilung der Farbstoffmoleküle zu führen, da Quenching, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, erst bei hohen Farbstoffkonzentrationen auftritt. Im Folgenden sollen nun die eingebauten Farbstoffe und ihre Emission in den getrockneten Kolloidkristallen untersucht werden.

2.3.4.3. Emissionskontrolle

Nachdem in den voran gegangenen Abschnitten dieses Kapitels die Herstellung von Farbstoff dotierten Polymerlatizes und den optischen Eigenschaften der Kristalle berichtet wurde, soll nun die Kontrolle der spontanen Emission untersucht werden. Dazu werden Photolumineszenzspektren aufgenommen, die Aussagen über die Emissionsintensität des Farbstoffs machen. Ziel ist es dabei, den Einfluss der Kristallstruktur im Photolumineszenzspektrum sichtbar zu machen. Die auf Glaträgern fixierten Kolloidkristalle werden, wie in Abbildung 2.89. schematisch dargestellt, mit einem Anregungsstrahl beleuchtet. Dabei wird darauf geachtet, dass der Anregungsstrahl nicht in den Detektor zeigt, und gleichzeitig die Anregungsintensität durch die photonische Struktur nicht beeinflusst wird. Für die Untersuchungen wird der Einfluss der Bandlücke erster Ordnung des Kolloidkristalls ausgesucht. Sie ist über einen großen

Wellenlängenbereich durch einfaches Drehen des Kristalls zu verschieben. Die Emission des Farbstoffs ist unabhängig von der Richtung. Erst die Periodizität des Brechungsindex im Kolloidkristall unterbindet die Emission in verschiedene, ausgewählte Richtungen.

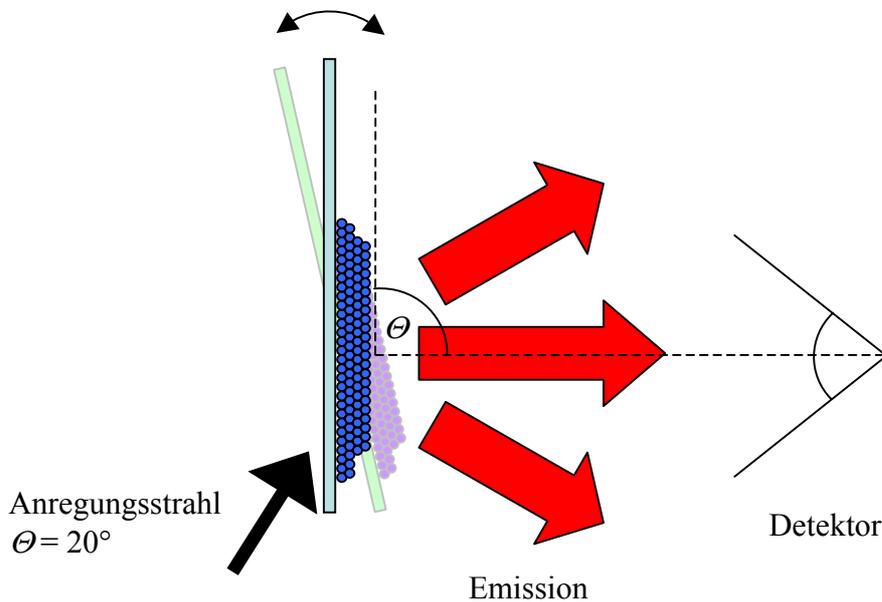


Abbildung 2.89.: Schematische Darstellung des Aufbaus der Photolumineszenzmessung

In Abbildung 2.90. ist erneut eine Schar winkelabhängig aufgenommener Transmissionspektren eines Kolloidkristalls gezeigt. Hier handelt es sich um einen mit Rhodamin B dotierten Kristall. Die Absorptionsbande bei etwa 555 nm ändert ihre Lage im Gegensatz zur Bandlücke erster Ordnung nicht. Mit Abbildung 2.90. soll gezeigt werden, wie die Lichtausbreitung im Kristall in Richtung des Detektors durch Drehung des Kristalls verändert werden kann. Betrachtet man einen Kristall, dessen Bandlücke durch Drehung durch die Emissionsbande des Farbstoffs wandert, so sollte eine Abschwächung der Intensität die Folge sein.

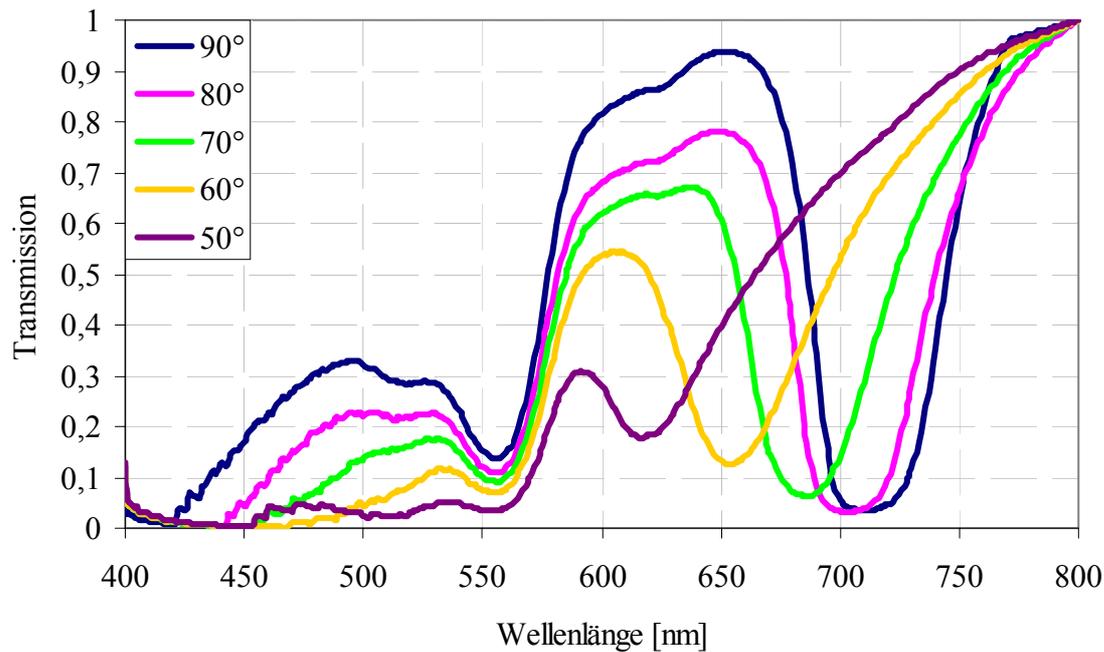


Abbildung 2.90.: Wanderung der Bandlücke erster Ordnung durch Veränderung des Detektorwinkels des Messstrahls

Exakt dieses Verhalten ist in Abbildung 2.91. zu erkennen. Die normierten Emissionsspektren zeigen eine deutliche Unterdrückung der Intensität von über 35 % bei den Wellenlängenbereichen, in denen, winkelabhängig verschoben, die Bandlücke auftritt. Zur besseren Identifikation sind die Transmissionsspektren des Kolloidkristalls bei den entsprechenden Winkeln ebenfalls ins Spektrum eingebettet. Die Photolumineszenz wird auf die Photolumineszenz bei einem Winkel von 20° normiert, da man bei diesem Winkel keinen Einfluss der photonischen Struktur des Kristalls auf die Emission erwarten muss. Die Balken indizieren die exakte Überlappung der abgeschwächten Photolumineszenz mit den Bandlücken.

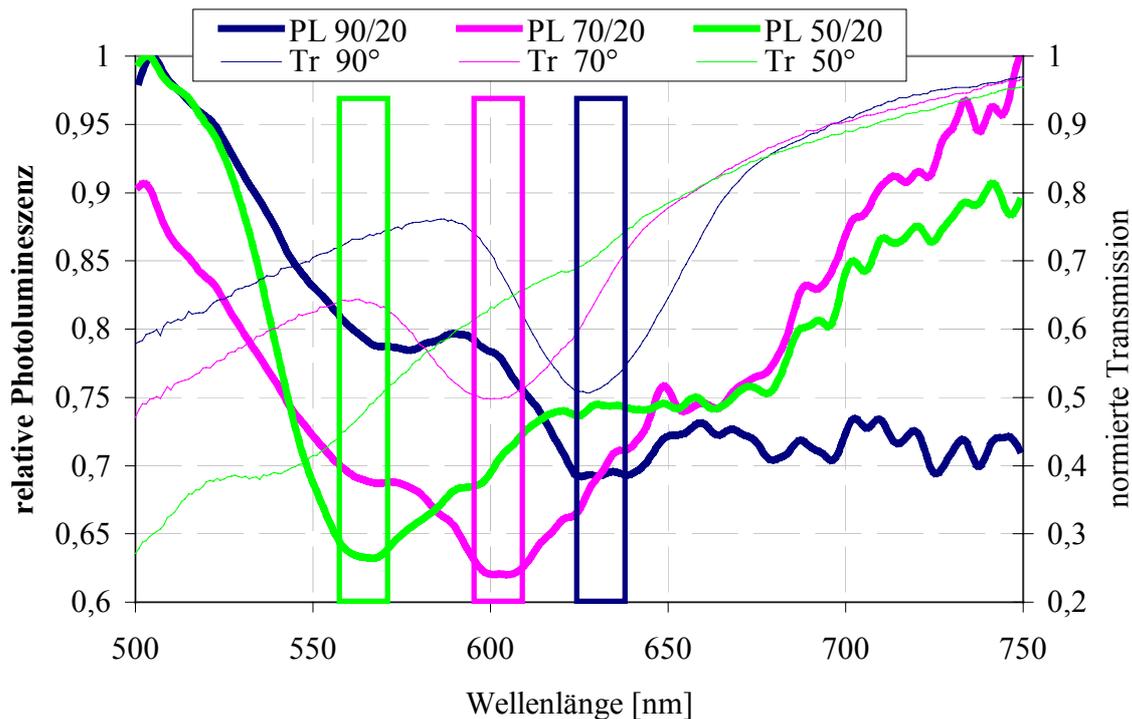


Abbildung 2.91.: Normierte Photolumineszenz (PL (Anregungswinkel/Detektionswinkel) bei verschiedenen Winkelstellungen des Kolloidkristalls (dick) und die winkelabhängigen Transmissionen (Tr Detektionswinkel)(dünn) im Vergleich

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass der Einbau von organischen Fluoreszenzfarbstoffen in Polymerlatizes durch Einpolymerisieren und Eindiffundieren durchgeführt werden kann. Eine Kristallisation der so hergestellten Latizes kann für die Kontrolle der spontanen Emission von Fluoreszenzfarbstoffen benutzt werden.

Auf diese Weise konnte die Unterdrückung der spontanen Emission mithilfe photonischer Kristalle aus Polymerlatizes realisiert werden. Durch den niedrigen Brechungsindexkontrast ist die Unterdrückung nicht vollständig, sondern winkelabhängig. Es konnte eine maximale Unterdrückung der Emission von über 35 % erzielt werden.

Eine weitere Verbesserung dieses Wertes ist wahrscheinlich durch den Einbau von Farbstoffen in anorganische Replikas zu erreichen, da hier eine stärker ausgeprägte Bandlücke zu erwarten ist. Hier besitzen jedoch organische Farbstoffe Nachteile gegenüber fluoreszierenden Komplexen von Metallen der seltenen Erden oder Nanokristallen. Die Quencheffekte an den Grenzflächen der meist aus Halbleitern bestehenden Replikas sind dabei ebenso unkontrollierbar wie unverstanden.

2.4. Künstliche Opale als Effektpigmente

Künstliche Opale aus Polymerlatizes haben große Potentiale als Template für invertierte photonische Kristalle aus hochbrechenden Materialien und als schaltbare Kolloidkristalle. Darüber hinaus eignen sie sich als festes Lösungsmittel für organische Fluoreszenzfarbstoffe. Deren Emission kann durch die photonische Eigenschaft des Kristalls in bestimmte Richtungen unterdrückt werden. Diese Eigenschaften eröffnen den Kolloidkristallen aus Polymerlatizes einen breiten Horizont für Forschungen auf dem Gebiet der optoelektronischen Anwendungen. Eine viel einfachere und naheliegendere Leistung der opalinen Struktur ist dabei ihr winkelabhängiger Farbeindruck. Diesen zu konservieren und industriell zu nutzen ist Gegenstand dieses Kapitels.

Die Konservierung der meist sehr fragilen, getrockneten Kolloidkristallfilme kann, wie schon in Kapitel 2.3.2.2. beschrieben, durch das Invertieren mit PDMS geschehen. Belässt man es bei der Aushärtung des PDMS in und über dem Kristallfilm (ohne Invertierung), erhält man einen zwar weniger brillanten, aber immer noch farbigen, geschützten Film. Eine weitaus elegantere Methode ist jedoch der Einsatz eines Klarlacks als Schutzschicht für den photonischen Kristall. Da nicht nur die Informationstechnologie an konservierten, robusten, photonischen Kristallen interessiert ist, sondern ebenso die Lackindustrie an neuen Farbeffekten, ist die Realisierung des Systems „Photonischer Kristall in Klarlack“ erstrebenswert. Für die Lackindustrie ist die Anwendung der Farbgebung der photonischen Kristalle aber nicht auf großflächig kristallisierte Filme beschränkt. Eine Lackdispersion mit Kristallflocken aus photonischen Kristallen erfüllt ebenso ihren Zweck. Kristallflocken haben ähnliche Eigenschaften der heute schon kommerziell erhältlichen Effektpigmente. Sie erzeugen Farben ohne den Zusatz von Farbstoffen, die dazu winkelabhängig sind.

Im folgenden Kapitel sollen die Anforderungen und die Realisierungen der Polymerpartikel, die für die Entwicklung entscheidend sind, diskutiert werden. Die Systemlösungen werden als Kristalle optisch und mikroskopisch mit und ohne Lackzusatz untersucht.

2.4.1. Anforderungen

Die Anforderungen an die Kolloidkristalle für den Einsatz in Klarlacken sind verschiedener Natur. Da die optischen Eigenschaften der photonischen Struktur von der Größe des Brechungsindexkontrastes abhängig sind, sollte dieser möglichst groß sein. Da jedoch sowohl die Polymerlatizes, als auch der Lack aus einem polymeren Material mit einem Brechungsindex um 1,5 bestehen, muss der Brechungsindex von einer der beiden Komponenten verändert werden. Ein weiteres Problem ist der Einsatz von Lösungsmitteln in Lacken. Diese könnten

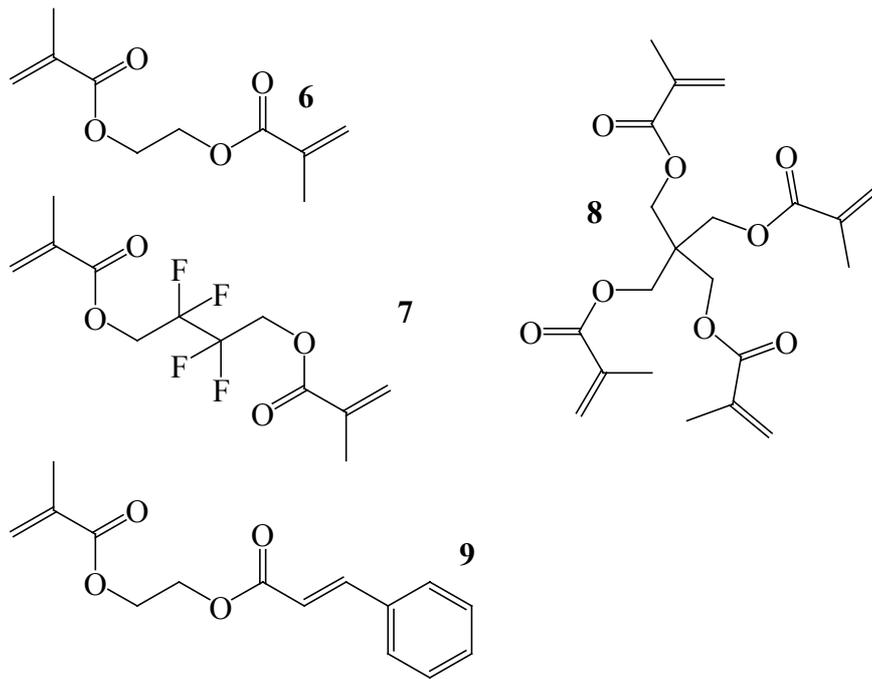
die Polymerlatizes quellen, was den Kristallverband sprengen würde. Darüber hinaus könnte das Polymer vollständig in Lösung gehen. Hier ist somit eine interne Vernetzung der Polymerpartikel erforderlich. Um jedoch auch die Lösemittelbeständigkeit der Kristallflocken zu gewährleisten, ist eine interpartikuläre Vernetzung im Kristall von Nutzen. Zuletzt benötigt ein photonischer Kristall für den Einsatz in Lacksystemen eine gewisse thermische Belastbarkeit. Die Aushärtung eines Lackes benötigt häufig Temperaturen zwischen 80 und 150 °C.

Als Konsequenz aus den Anforderung wurden in dieser Arbeit mehrere Ansätze verfolgt. Allen gemeinsam ist die Verwendung von fluorierten Methacrylaten wie TFEMA und PFPMA (siehe Tabelle 2.1., 2.10., Abbildung 2.2. und 2.92) für die Synthese von monodispersen Polymerlatizes. Sie besitzen einen Brechungsindex von 1,44 und niedriger. Darüber hinaus ist die Kompatibilität von organischen Lösungsmitteln und fluorierten Polymeren üblicherweise gering. Somit ist die Gefahr des Quellens der Polymerpartikel weitgehend unterbunden. Um dennoch die inter- und intrasphärische Vernetzung der Polymerpartikel zu realisieren und die thermische Stabilität zu verbessern, werden verschiedene Vernetzungsstrategien verfolgt. Dafür werden vernetzende Methacrylate sowohl als homogen verteilte Vernetzer, als auch als Kern-Schale-Systeme eingesetzt^[177-182].

2.4.2. Vernetzung

Dieses Kapitel wird für die Vorstellung aller in dieser Arbeit eingesetzten Vernetzer benutzt. Die Vernetzung von Polymerketten innerhalb der Polymerlatizes führt zu einer Verringerung der Quellbarkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln. Desweiteren erhöht sich die Formbeständigkeit als kugelförmiger Körper bei hohen Temperaturen. Da auch vernetzte Polymere noch mobile Ketten besitzen, handelt es sich bei den vernetzten Polymeren oberhalb der Glasübergangstemperatur um Elastomere. Die Form als sphärisches Partikel ist noch vorhanden, aber die Konsistenz des Partikels ist die eines weichen Gummiballs. Einige Vorteile von vernetzten Polymerlatizes sind in dieser Arbeit schon angesprochen worden. So ist zum Beispiel eine thermostabile und -labile Heterostruktur realisiert worden (Kapitel 2.3.3.3.). Weiterhin kann man mit organischen Lösungsmitteln Fluoreszenzfarbstoffe in vernetzte Partikel eindiffundieren lassen.

Die in dieser Arbeit eingesetzten Vernetzer sind in Abbildung 2.92. dargestellt.



(6): Ethylenglykol bismethacrylat (EGBMA)

(7): 2,2,3,3-Tetrafluorobutyl bismethacrylate (TrFBBMA)

(8): Pentaerythritol tetrakismethacrylate (PETrMA)

(9): 2-Cinnamoyl-ethyl methacrylate (CinnEMA)

Abbildung 2.92.: Chemische Strukturformeln der eingesetzten Vernetzer

Die eingesetzten Bis- bzw. Tetrakismethacrylate **6** bis **8** sind so aufgebaut, dass die Verbindungen zwischen den vernetzenden Gruppen innerhalb des Vernetzermoleküls möglichst kurz sind. Der fluorierte Vernetzer **7** trägt dabei noch zu einer Verringerung des Brechungsindex bei. Je kompakter das Molekül, desto höher ist die thermische Stabilität der Polymerlatizes bei gleichem Anteil an Vernetzer. Die Vernetzer werden dabei als Mischung mit den Monomeren der Polymerisation zugeführt. Damit wird eine homogene Vernetzung innerhalb des Latexpartikels gewährleistet. In dieser Arbeit werden Vernetzerkonzentrationen von 2 bis 8 mol% verwendet. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass dieser Bereich ausreicht, um eine befriedigende thermische Stabilität bis 200 °C und mehr zu gewährleisten. Gleichzeitig werden bei diesen Konzentrationen die Bedingungen der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation nicht gestört, so dass man dieselben Reaktionsparameter wie für Homopolymerisationen voraussetzen kann. Der Vernetzer CinnEMA (**9**) wird ausschließlich als Kern-Schale-System eingesetzt, wobei neben der intrasphärischen Vernetzung auch die Möglichkeit zur intersphärischen Vernetzung zwischen den Polymerlatizes ermöglicht werden soll.

In Tabelle 2.10. sind exemplarisch einige Dispersionen mit vernetzten Polymerlatizes aufgelistet. Neben der Bezeichnung des Polymers sind die Größe der Latexpartikel, die Ansatzgröße, bezogen auf das Lösungsmittel Wasser, und die Monomervolumina angegeben.

Tabelle 2.10.: Auflistung repräsentativer Dispersionen von vernetzten Polymerlatizes mit deren Größen und Reaktionsvolumina

Name	Polymer/Vernetzer(mol%)	Ansatzgröße [ml]	Monomervolumen [ml]	Partikelgröße [nm]
P7-01	PMMA/EGBMA(5)	150	10,0	232
P7-02	PMMA/EGBMA(5)	150	10,0	248
P7-03	PMMA/EGBMA(5)	140	15,0	270
P7-04	PMMA/EGBMA(5)	150	10,0	290
P7-05	PMMA/EGBMA(5)	150	20,0	309
P8-01	Pt BMA/EGBMA(5)	6	0,6	261
P8-02	Pt BMA/EGBMA(5)	6	0,6	347
P9-01	PTFEMA/EGBMA(5)	6	0,6	190
P9-02	PTFEMA/EGBMA(5)	6	0,1	204
P9-03	PTFEMA/EGBMA(5)	150	6,0	226
P9-04	PTFEMA/EGBMA(5)	6	0,1	231
P9-05	PTFEMA/EGBMA(5)	6	0,1	247
P10-01 (*)	PPMA/EGBMA(5)	6	0,2	264
P11-01	PMMA/PETrMA(5)	6	0,6	243
P11-02	PMMA/PETrMA(5)	6	0,6	251
P12-01	Pt BMA/PETrMA(2)	6	0,4	369
P13-01	PTFEMA/PETrMA(5)	6	0,1	235
P13-02	PTFEMA/PETrMA(8)	150	3,0	240
P13-03	PTFEMA/PETrMA(2,5)	6	0,1	264
P13-04	PTFEMA/PETrMA(2,5)	6	0,1	343
P14-01	PTFEMA/TrFBBMA(5)	6	0,1	199
P14-02	PTFEMA/TrFBBMA(5)	6	0,1	215
P14-03	PTFEMA/TrFBBMA(5)	6	0,1	229
P14-04	PTFEMA/TrFBBMA(5)	6	0,2	245
P14-05	PTFEMA/TrFBBMA(5)	6	0,2	262
P15-01	PTFEMA-PCinnEMA (**)	150	3,00 + 0,75	204
P15-02	PTFEMA-PCinnEMA (**)	150	4,00 + 1,00	225
P15-03	PTFEMA-PCinnEMA (**)	150	4,00 + 1,00	227
P15-04	PTFEMA-PCinnEMA (**)	6	0,01 + 0,03	229
P15-05	PTFEMA-PCinnEMA (**)	6	0,12 + 0,04	243
P15-06	PTFEMA-PCinnEMA (**)	150	5,00 + 1,25	246
P15-07	PTFEMA-PCinnEMA (**)	150	6,00 + 1,50	266
P15-08	PTFEMA-PCinnEMA (**)	150	7,50 + 1,90	278

(*) Diese Dispersion ist schon in Tabelle 2.1. (Kapitel 2.1.1.) als P5-01 genannt.

(**) Die Latizes dieser Dispersionen sind Kern-Schale-Systeme.

Die Notwendigkeit der Vernetzung, speziell der von fluorierten Polymethacrylaten, wird deutlich, wenn man die Glasübergangstemperaturen der Polymere betrachtet. In Tabelle 2.11. sind die Glasübergangstemperaturen von einigen der hergestellten Polymere aufgelistet. Die Glasübergangstemperaturen werden mittels DSC bestimmt.

Tabelle 2.11.: Vergleich von Glasübergangstemperaturen

Polymer	T_g [° C] (gemessen)
Poly(methyl methacrylat)	106
Poly(<i>tert.</i> -butyl methacrylat)	116
Poly(1-adamantyl methacrylat)	143
Poly(2,2,2-trifluorethyl methacrylat)	74
Poly(1H,1H-pentafluorpropyl methacrylat)	60 – 70

Die, durch die Vernetzung erreichten, Verbesserungen in der thermischen Stabilität der Polymerlatizes lassen sich am besten optisch am Farbeindruck der getrockneten Kristallfilme aus den jeweiligen vernetzten Partikeln ableiten. Wie schon in früheren Arbeiten^[49,175] gezeigt, lässt sich durch den Einsatz von EGBMA die thermische Stabilität von PMMA auf Temperaturen weit jenseits von 200 °C erhöhen. In Abbildung 2.93. ist die Untersuchung der Temperaturbeständigkeit von PTFEMA mit 8 mol% PETrMA (Probe P13-02) graphisch dargestellt.

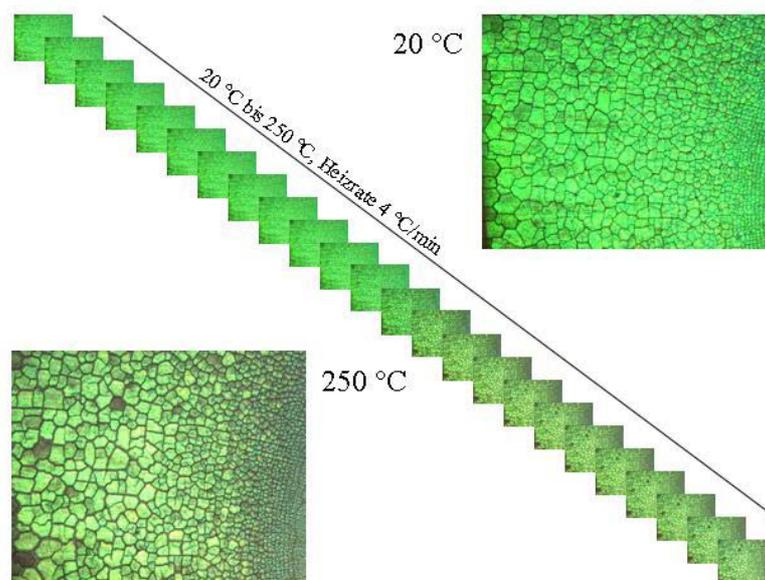


Abbildung 2.93.: Graphische Darstellung der thermischen Stabilität eines Kolloidkristalls aus mit 8 % PETrMA vernetztem PTFEMA (Probe P13-02)

Obwohl die Glasübergangstemperatur von PTFEMA bei nur 74 °C liegt, gelingt es mit dem tetravalenten Vernetzer PETrMA den Farbeindruck mindestens bis zu einer Temperatur von 250 °C zu erhalten. Bei etwa 140 °C verliert der Kolloidkristallfilm leicht an Brillanz, die Farbe jedoch bleibt erhalten. Dies bestätigen auch Transmissionsspektren eines Films aus Polymerlatizes der Probe P13-02. In Abbildung 2.94. sind die Transmissionsspektren bei 20 °C und nach der Erwärmung auf 250 °C gezeigt.

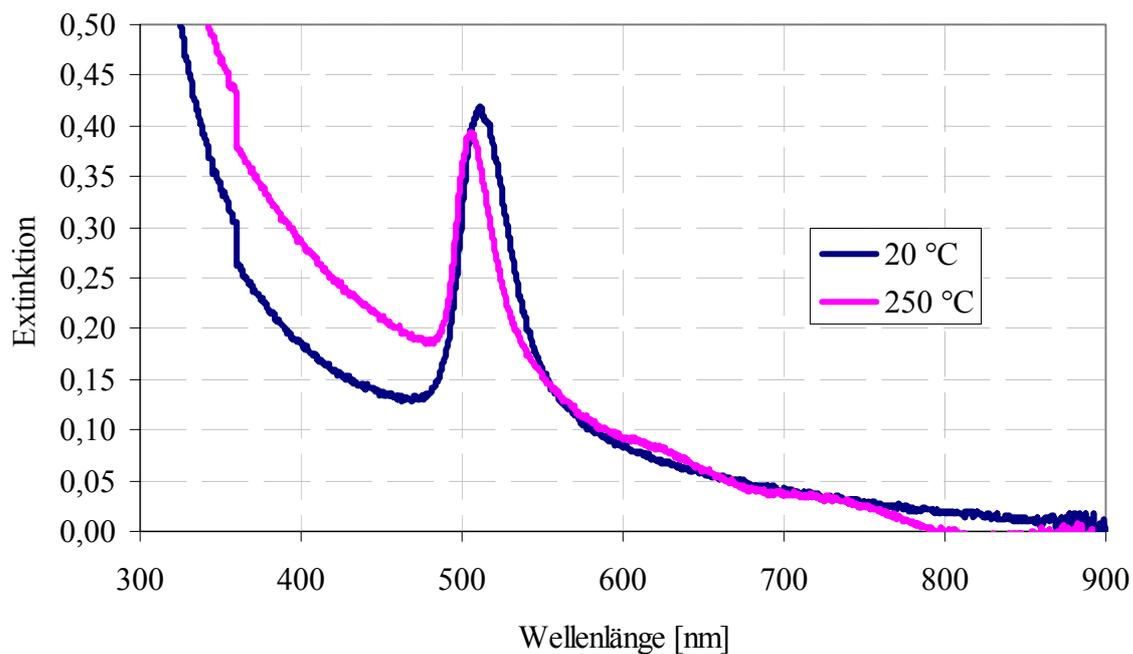


Abbildung 2.94.: Transmissionsspektren eines mit 8 mol% PETrMA vernetzten Kolloidkristallfilms aus PTFEMA (Probe P13-02)

Die Spektren zeigen bis auf eine erhöhte Streuung bei kürzeren Wellenlängen keine Veränderung. Eine Verschiebung von 6 nm zu kürzeren Wellenlängen rührt von der Sinterung der Kolloide im Kristall her.

Die Experimente zur Vernetzung mit homogen verteilten Vernetzern zeigen, dass die thermische Belastbarkeit von Polymeren mit Glasübergangstemperaturen unter 100 °C auf weit über 200 °C angehoben werden kann. Sowohl mit bloßem Auge, als auch spektroskopisch ist die Veränderung des Farbeindrucks von Kolloidkristallen aus vernetzten Polymerlatizes bis auf den geringfügigen Verlust von Brillanz marginal. Damit sind zwei Anforderungen an Kolloidkristalle für den Einsatz in Lack erfüllt.

Die Stabilisierung der Kristalle bzw. der Kristallflocken gegen die eingesetzten Lösungsmittel in Klarlacken soll durch ein Kern-Schale-System erreicht werden. Nach der sukzessiven Po-

lymerisationsmethode, die schon in Kapitel 2.1.3.1. vorgestellt wurde, werden zu diesem Zweck TFEMA als Kern und CinnEMA als Schale polymerisiert. Dabei kommt es zu einer Vernetzung der Schale durch partielle Reaktion der Zimtsäuredoppelbindung. Die resultierende chemische Strukturformel ist in Abbildung 2.95. dargestellt.

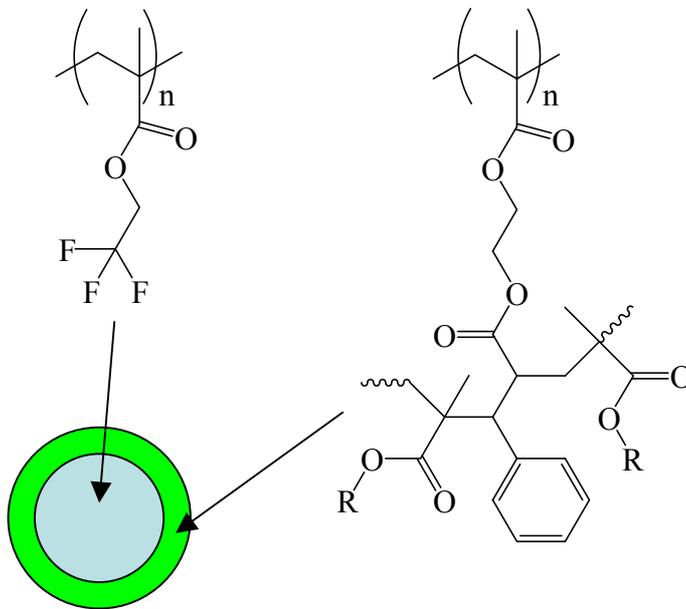


Abbildung 2.95.: Schematische Darstellung eines vernetzten Kern-Schale-Systems mit PCinnEMA als Schale

Dass die Polymerlatizes wie in Abbildung 2.95. aus einem Kern-Schale-System bestehen, wird durch Transmissionsspektren von getrockneten Proben vor (rot) und nach (blau) der Zugabe von CinnEMA bestätigt. Die Spektren in Abbildung 2.96. zeigen eine deutliche Verschiebung des Transmissionsmaximums von fast 70 nm, was einer Zunahme des Durchmessers der Partikel von etwa 30 bis 35 nm entspricht. Durch die schlechte Mischbarkeit der beiden Polymere, ist davon auszugehen, dass das CinnEMA nur als Schale polymerisiert.

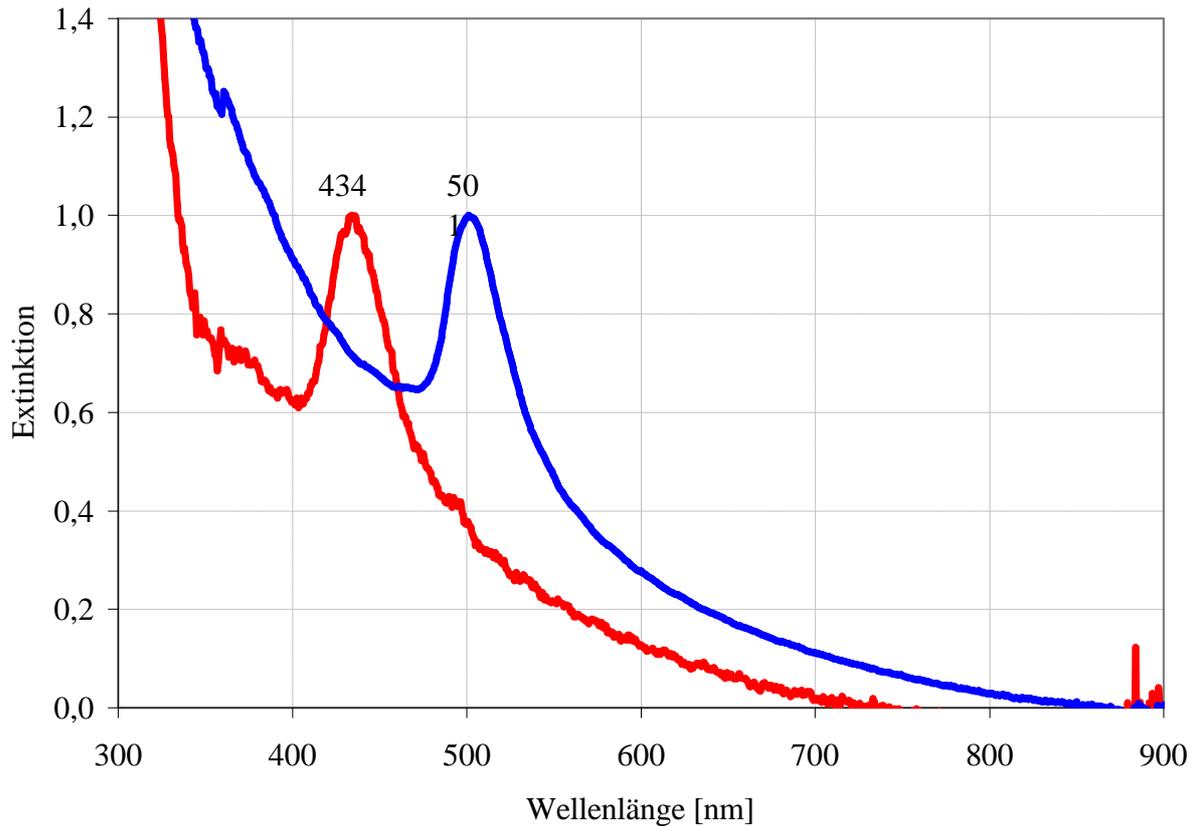


Abbildung 2.96.: Verschiebung der Transmissionsmaxima von getrockneten Proben **vor** und **nach** der Zugabe von CinnEMA bei der Herstellung der Dispersion P15-04

Die Intention der Synthese der Kern-Schale-Latizes mit Zimtsäuregruppen in der Schale ist die intersphärische Vernetzung der Partikel im kristallisierten Film. Durch UV-Bestrahlung sollte es möglich sein, noch vorhandene, nicht polymerisierte Doppelbindungen zu 2+2-Cycloadditionen anzuregen^[183,184]. Im folgenden Kapitel wird darauf hingewiesen, dass sich für die Stabilität hinsichtlich einer Übersichtung mit Klarlack eine Verbesserung erzielen lässt. Die eigentlichen Reaktionsprodukte einer 2+2-Cycloaddition, die Truxilsäurederivate, konnten allerdings IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Das Verhalten eines Kolloidkristallfilms aus mit CinnEMA vernetzten Polymerlatizes in der Hitze führt zu dem Schluss, dass die thermische Belastbarkeit des Films nicht so hoch ist, wie bei den homogen vernetzten Polymerpartikeln. Jedoch zeigt sich, dass ein Farbeindruck erhalten werden kann. In Abbildung 2.97. ist eine Bilderserie von Mikroskopaufnahmen gezeigt, die während des Erwärmens eines getrockneten Kolloidkristallfilms aus PTFEMA (4 Volumenteile) mit einer Schale aus PCinnEMA (1 Volumenteil) (Probe P15-06) gemacht wurden. Die Originalfarbe, orange, ändert sich oberhalb der Glasübergangstemperatur von

PTFEMA. Der Film wird jedoch nicht farblos und transparent, sondern die Reflektionsfarbe verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen und der Film erscheint grün bis blau.

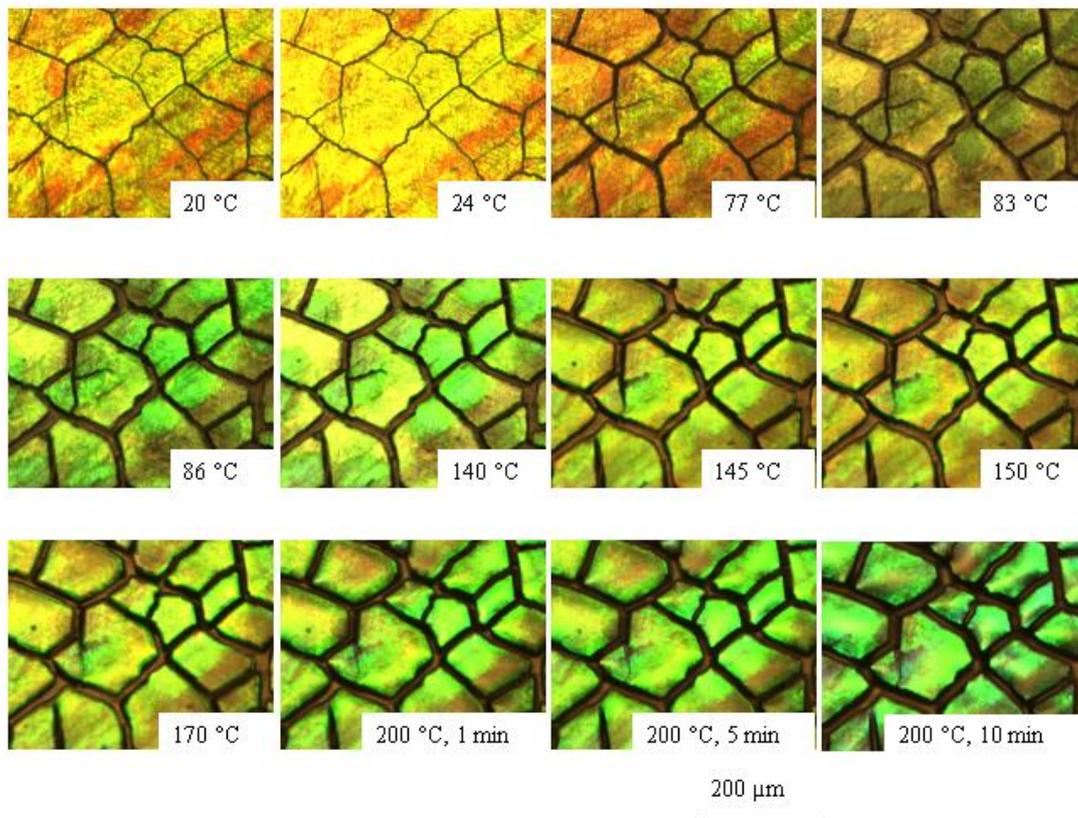


Abbildung 2.97.: Bilderserie von Mikroskopaufnahmen während des Erwärmens eines getrockneten Kolloidkristallfilms aus Probe P15-06 (PTFEMA mit einer Schale aus PCinnEMA (4:1 Volumenanteile))

Dieses Verhalten, vor allem der Erhalt des Farbeindrucks, lässt darauf schließen, dass die Polymerpartikel zusammensintern, wobei eine Phasengrenze im Innern der Partikel erhalten bleibt. Lediglich die Hohlräume des getrockneten Films werden ausgefüllt, was sich im Verlust der Porosität äußert. Obwohl der effektive Brechungsindex des Films bei dieser Prozedur steigt, nimmt die Reflektionswellenlänge ab. Dies ist durch die Verringerung der Gitterkonstanten im Kristall zu erklären. Diese Annahme wird von den breiter werdenden Rissen in Abbildung 2.97. unterstützt. Durch die Füllung der Hohlräume schrumpft der Kristallverband.

Die Stabilisierung der Polymerlatizes bzw. der Kolloidkristallfilme gegen Lösungsmittel soll hier nur kurz behandelt werden. Bei den Untersuchungen wurde klar, dass je höher der Vernetzungsgrad der homogen verteilten Vernetzer im Partikel eingestellt werden kann, desto besser ist die Lösungsmittelbeständigkeit. Mit der Probe P 13-02 stehen erstmals Polymerlati-

zes zur Verfügung, aus denen Kristallflocken kristallisiert werden können, die in nahezu allen gängigen und in der Lackindustrie eingesetzten Lösungsmittel stabil sind. So wurden Kristallflocken in die folgenden Lösungsmittel eingeführt:

Butanol, n-Butylacetat, Polyglycol 300, Petrolether (Siedefraktion 60-95 °C), Xylol.

Die Auswertung erfolgte sowohl nach 2 h, als auch nach 3 Tagen. Die Kristallflocken waren in allen Fällen noch zu erkennen. Lediglich eine Angleichung des Brechungsindex verhinderte bei manchen Lösungsmitteln die sofortige Identifikation.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass mithilfe von Vernetzern unterschiedlicher Art, eine Stabilisierung gegen thermische Belastung der Kolloidkristallfilme erreicht werden kann. So führt der Einsatz von homogen verteilten bis- und tetrakisvalenten Methacrylaten zu möglichen thermischen Belastbarkeiten von 250 °C und mehr. Dabei werden Steigerungen der Formbeständigkeit hinsichtlich der Glasübergangstemperatur von über 180 °C erreicht. Der Einsatz von CinnEMA in Kern-Schale-Systemen führt, wie im nächsten Kapitel beschrieben wird, zu lackbeständigen Kolloidkristallen. Die thermische Belastbarkeit der ursprünglichen Farbe wird aber durch die Glasübergangstemperatur des Kernpolymers bestimmt. Die Polymerisation des CinnEMA als außergewöhnliches Monomer zeigt jedoch auch, dass einmal gebildete Latexpartikel eine große Toleranz gegen ungewöhnliche Monomere aufweisen. Eine Homopolymerisation von CinnEMA ist mit emulgatorfreier Emulsionspolymerisation nicht möglich.

Es wurde in diesem Kapitel weiterhin deutlich, dass durch gezielte Vernetzung der Polymere Latexpartikel mit großer Lösungsmittelbeständigkeit synthetisiert werden können.

Ob diese Polymerlatizes und die aus ihnen hergestellten Kolloidkristalle bzw. Kristallflocken auch als Effektpigmente in Lacken eingesetzt werden können, soll Gegenstand der Untersuchungen im folgenden Abschnitt sein.

2.4.3. Lackexperimente

In diesem Kapitel sollen, die im letzten Abschnitt vorgestellten, Kolloidkristallfilme und Kristallflocken aus vernetzten Polymerlatizes auf ihre Eignung als Pigmente untersucht werden. Dazu werden entweder getrocknete Filme mit einem Klarlack auf verschiedene Weise überschichtet, oder präparierte Kristallflocken werden in einem Klarlack suspendiert. Als Modellklarlack wird das folgende Gemisch verwendet:

66 gew% Ebecryl 600 (UCB Chemicals) ($n_D = 1,5705$) (Klarlack)
31 gew% Ethanol
2 gew% Irgacure 1000 (Ciba SC) (Photoinitiator)

Dieses Gemisch wird im Folgenden Eb600 genannt. Eb600 wird nach Applikation bei 60 °C 10 min geheizt und unter UV-Bestrahlung ausgehärtet.

Wie schon angedeutet, kommen wegen des Brechungsindexkontrastes nur Proben in Frage, deren Hauptbestandteil aus fluorierten Polymethacrylaten besteht. Versuche, auf PMMA basierende Kristallflocken zum Einsatz zu bringen, schlagen fehl. Auch der Ansatz, Kristalle aus unvernetzten Polymerpartikeln zu verwenden, ist nicht erfolgreich. Entweder verschwindet der Farbeffekt der photonischen Struktur oder die Polymerpartikel lösen sich in Eb600 auf.

2.4.3.1. Behandlung von getrockneten Kolloidkristallfilmen

Die Veränderung des Farbeindrucks nach der Überschichtung mit Klarlacken ist die wichtigste Größe, die bei der Entwicklung von Effektpigmenten auf der Basis von Kolloidkristallen betrachtet werden muss. Sie kann sowohl Aussagen über einen ausreichenden Brechungsindexkontrast, als auch über die Stabilität der Kristalle liefern. Für diese Experimente werden vor allem Kristalle aus Polymerlatizes der Probenreihe P15 (Tabelle 2.10.) verwendet. In Abbildung 2.98. sind die Verhältnisse der Extinktionen für Transmissionsexperimente bzw. die der Reflektionen für Reflektionsexperimente für mit Eb600 beschichteten und unbeschichteten Kristallfilme der Probe P15-07 dargestellt. Die Spektren der überschichteten Kristallfilme zeigen deutlich geringere Extinktionen bzw. Reflektionen als die unbehandelten Filme. Darüber hinaus scheint die Applikationsmethode des Eb600 auf die Filme entscheidend zu sein. Eine einfache Überschichtung führt zu schlechteren optischen Eigenschaften (15 und 29 %) als ein Aufschleudern des Klarlacks (33 und 52 %). Dies hängt wahrscheinlich mit der Dicke des resultierenden Lackfilms zusammen. Obwohl der Klarlack im sichtbaren Bereich nicht absorbiert, wird die Transmission verringert. Dies wird auch durch die niedrigen Verhältnisse von 15 und 33 % zwischen behandeltem und unbehandeltem Kristallfilm bei den Transmissionsexperimenten deutlich. Bessere Ergebnisse werden bei den Vergleichen der Reflektionen erzielt. Hier kann ein Erhalt des Farbeffekts von 52 % in Reflektion durch Aufschleudern erreicht werden.

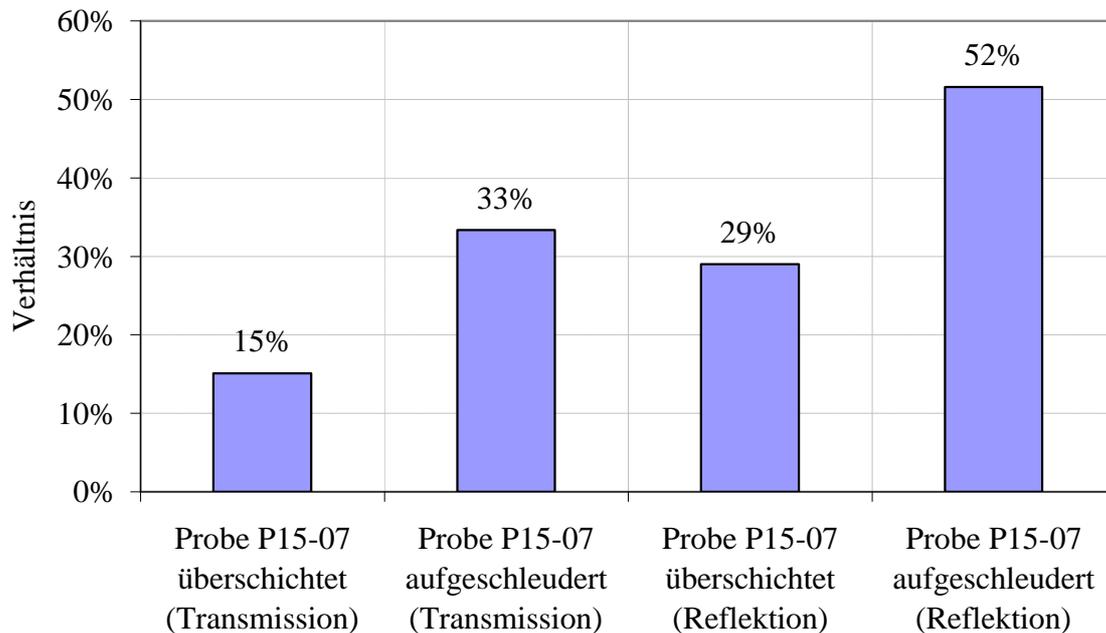


Abbildung 2.98.: Vergleich der Verhältnisse von Extinktion und Reflektion zwischen mit Klarlack behandelten und unbehandelten Kolloidkristallfilmen der Probe P15-07

Durch die Veränderung des effektiven Brechungsindex bei der Überschichtung mit Klarlack, verschiebt sich die Wellenlänge des Reflektionsmaximums zu längeren Wellenlängen. Auch hier treten Unterschiede zwischen den Applikationsmethoden auf. In Abbildung 2.99. sind die Reflektionsspektren eines unbehandelten Kristallfilms der Probe P15-07 und von zwei behandelten Filmen gezeigt. Es zeigt sich, dass die Verschiebung der Farbe bei den Überschichtungen mit Klarlack stärker ausfällt als durch Aufschleudern. Der Grund liegt dabei nicht in der ungenügenden Ausfüllung der Hohlräume des Kristalls. Dies würde zur Verbreiterung des Peaks oder zu zwei Maxima führen. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass in einem dickeren Film, der bei einer einfachen Überschichtung entsteht, Lösungsmittel im Film zurückbleibt. Entweder führt der erhöhte Anteil an Ethanol im Film selbst zu der Erhöhung des effektiven Brechungsindex, oder die Polymerlatizes sind geringfügig gequollen. Dies führt zu einem größeren Gitterparameter. Dieser Effekt ist auch durch längeres Erwärmen auf 60 °C nicht zu eliminieren.

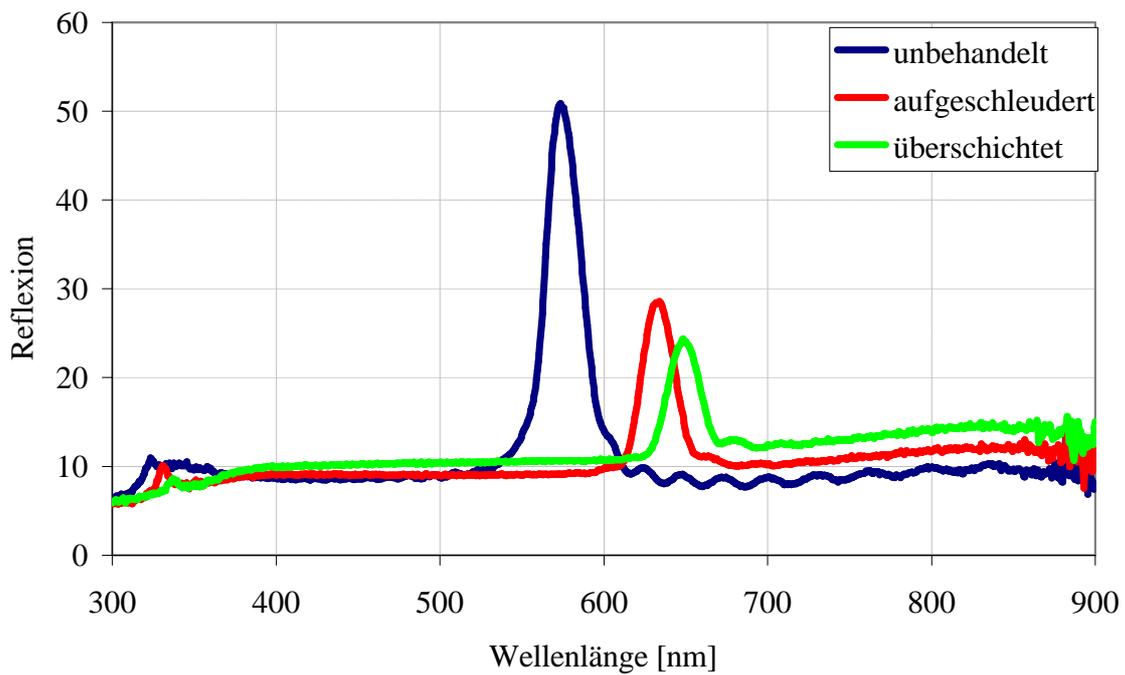


Abbildung 2.99.: Vergleich der Reflektionsspektren eines unbehandelten, und zweier unterschiedlich behandelter Filme der Probe P15-07

Die mikroskopische Auswertung in Abbildung 2.100. zeigt die Verschiebung der Wellenlänge als Änderung der Farbe. Durch Überschichten ändert sich die Farbe eines Kristallfilms aus Partikeln der Probe P15-04 von blau nach grün im Auflicht und von rosa nach lila im Durchlicht des Mikroskops.

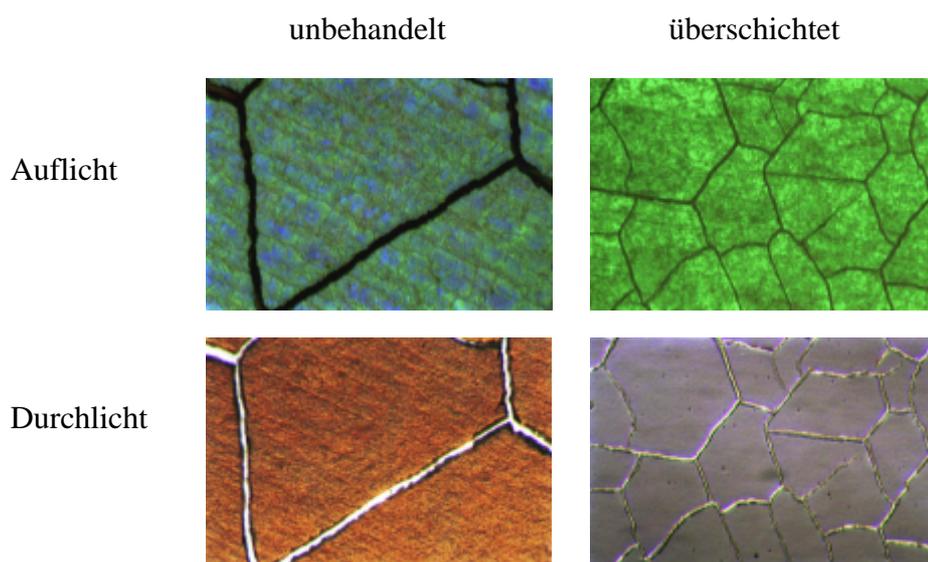


Abbildung 2.100.: Auf- und Durchlichtaufnahmen eines unbehandelten und überschichteten Films aus Polymerlatizes der Probe P15-04 (Bildbreite 370 μm)

Als Ergebnisse der optischen Untersuchungen der mit Klarlack behandelten Kolloidkristallfilme gilt folgendes festzuhalten:

Die Überschichtungen sind nur bei Kolloidkristallen aus niedrig brechenden Polymerlatizes wie PTFEMA oder PPFMA sinnvoll. Darüber hinaus ist eine Vernetzung der Partikel entweder durch homogen verteilte Vernetzer oder durch eine Kern-Schale-Struktur unerlässlich. Je dünner die Lackschicht ist, desto besser bleibt der Farbeffekt erhalten. Ein Aufschleudern ist also einer einfachen Überschichtung vorzuziehen. Die Extinktionen in Transmission werden durch die Behandlung mit Klarlack stärker abgeschwächt als die Reflektionen der behandelten Kristallfilme. Für den Einsatz als farbgebendes Medium in Klarlacken ist dieses Ergebnis jedoch positiv, da ein eventueller Einsatz der Kristalle als Effektpigment im Automobilack auf Reflektion beruhen wird.

2.4.3.2. Dispersion von Kristallflocken in Klarlacken

Für große Flächen, wie zum Beispiel Karosserien, ist eine Kristallisation von Kolloidkristallfilmen mit anschließender Überschichtung eines Klarlacks sehr zeitaufwendig und nicht in den industriellen Maßstab zu überführen. Daher ist der Ansatz des Einsatzes von Kristallflocken als Effektpigmente vielversprechender. Da sich durch die Risse, die während der Trocknung im Kristall auftreten, die Kristallflocken von selbst bilden, sind diese durch Abkratzen eines getrockneten Films von einem Substrat der Wahl auf einfache Weise zu erhalten. In Abbildung 2.101. sind Kristallflocken der Probe P13-02 im Rasterelektronenmikroskop visualisiert. Die Kristallflocken zeichnen sich durch eine homogene Dicke und ein großes Seitenverhältnis aus. Dies ist bei der Ausrichtung der Flocken im Klarlack nach der Applikation von Bedeutung.

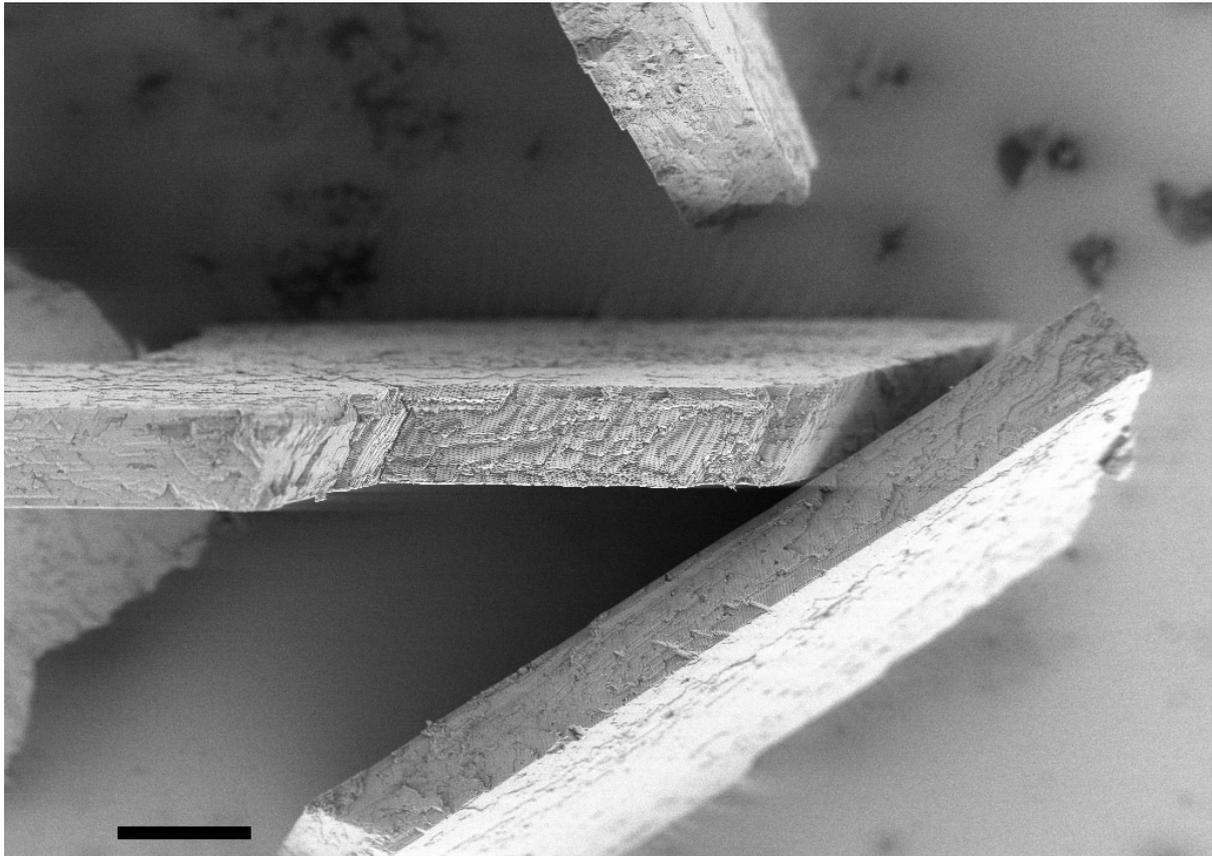


Abbildung 2.101.: Kristallflocken der Probe P13-02 unter dem Rasterelektronenmikroskop (Messbalken entspricht 40 μm)

Die Kristallflocken können dann je nach Wunsch in unterschiedlichen Konzentrationen von 1 bis 20 gew% in einen Klarlack eingerührt werden. In Abbildung 2.102. sind in Eb600 dispergierte Kristallflocken der Probe P15-07 abgebildet.^[78]



Abbildung 2.102.: In Eb600 dispergierte Kristallflocken der Probe P15-07^[78]

Das Farbspiel der Kristallflocken ist nicht einfarbig, da nicht alle die gleiche Ausrichtung haben. Ihre Ausmaße betragen bis zu 20 μm in der Dicke und bis zu 200 μm in der Breite. Um das Redispergieren einzelner Polymerlatizes vom Verband innerhalb einer Flocke zu verhindern, werden die Kolloidkristalle vor dem Abkratzen gesintert. Im Fall der homogen vernetzten Partikel erfolgt die Stabilisierung durch physikalische Vernetzung an den Partikelkontakten, die durch Erhitzen auf Temperaturen um die Glasübergangstemperatur erreicht wird. Die Proben der Reihe P15 sollen durch UV-Bestrahlung zu 2+2-Cycloadditionen der Zimtsäurereste an der Partikeloberfläche angeregt werden. Leider konnte nie geklärt werden, ob die Stabilisierung der Kristallflocken wirklich durch eine chemische Vernetzung oder durch physikalische Vernetzung durch die Hitze der UV-Lampe erfolgte.

Die hergestellten Suspensionen werden zur besseren Ansicht auf Bleche mit einer schwarzen kathodischen Tauchlacklackierung gerakelt. Dabei richten sich die Kristallflocken durch das hohe Seitenverhältnis mit der 111-Ebene wieder parallel zur Oberfläche aus.

In den Abbildungen 2.103. und 2.104. sind Beispiele von ausgehärteten Lacksuspensionen auf der Basis von Eb600 dargestellt.

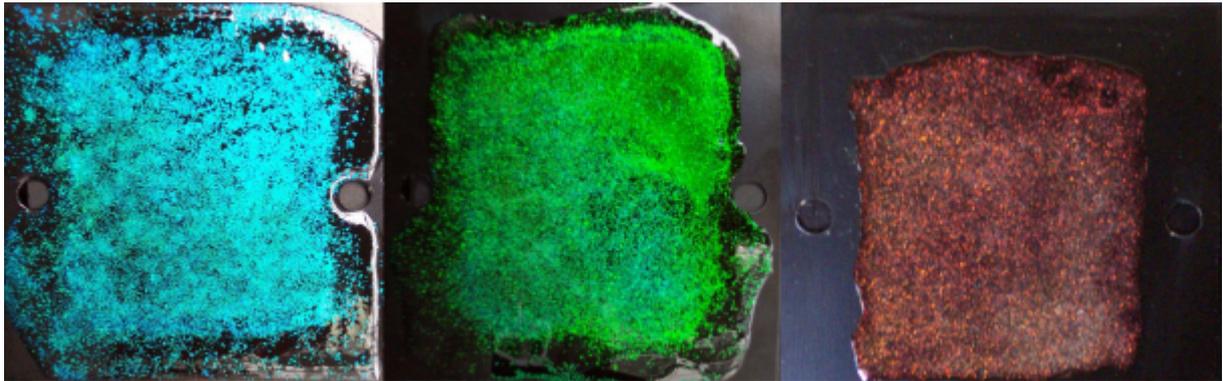


Abbildung 2.103.: Gehärtete Klarlackfilme mit Kristallflocken aus den Proben P15-01 bis 03
Die Filme haben jeweils eine Seitenlänge von 5 cm.^[78]

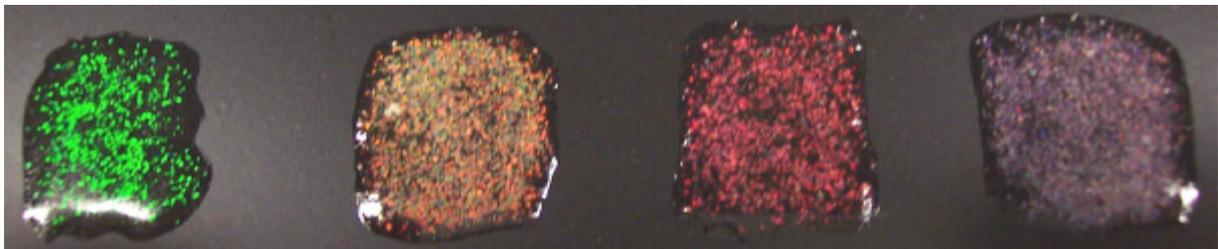


Abbildung 2.104.: Gehärtete Klarlackfilme mit Kristallflocken aus den Proben P15-02, 06, 07
und 08^[78]

Die Filme haben jeweils eine Seitenlänge von 1 cm.

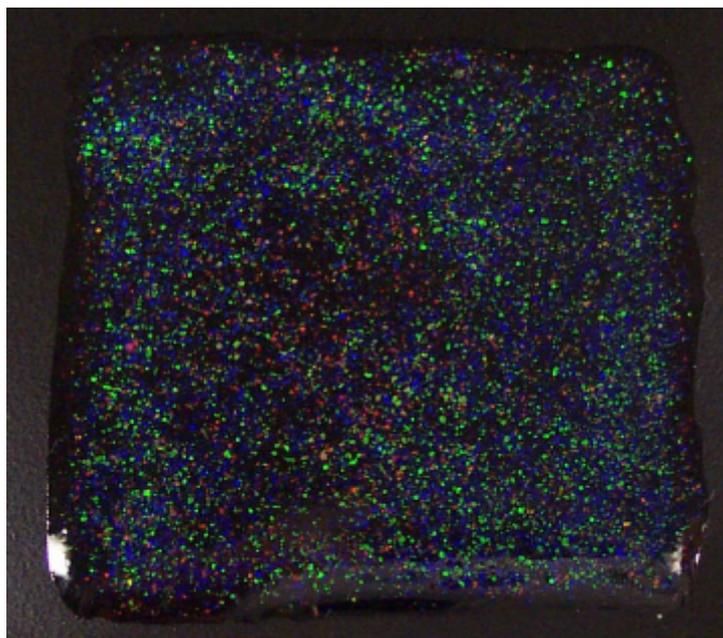


Abbildung 2.105.: Gehärteter Klarlackfilm mit Kristallflocken aus den Proben P14-01, 03, 04
und 05

Der Film hat eine Seitenlänge von 5 cm.^[78]

In Abbildung 2.105. ist eine koloristische Variante der Lackfilme in den Abbildungen 2.103. und 2.104. gezeigt. Hier wurde eine Mischung aus Kristallflocken verschiedener Proben dispergiert. Auf diese Weise kann man alle Farben der Wahl auf einer lackierten Fläche sichtbar machen.

Das Modellsystem Eb600, enthält mit Ethanol ein nicht aggressives Lösungsmittel für die hergestellten Polymerlatizes. Industrielle Klarlacke haben in der Regel die Lösungsmittel als Additiv, die im letzten Abschnitt beschrieben worden sind. Darüber hinaus stellen auch die Aushärtbedingungen besondere Anforderungen an die Lacksysteme und die darin suspendierten Kristallflocken. Mit den Kristallflocken der Probe P13-02 konnten jedoch Effektpigmente synthetisiert werden, die allen üblichen Bedingungen standhalten.

In Tabelle 2.12. sind einige industriell verwendete Klarlacke mit den Bedingungen der Aushärtung beschrieben. Bei allen Bedingungen waren die Kristallflocken der Probe P13-02 stabil und zeigten im ausgehärteten Klarlack einen brillanten Farbeffekt.

Tabelle 2.12.: Einige Bedingungen zur Aushärtung industrieller Klarlacke

Lacksystem	Aushärtung
1 K-System Supermar II Rezeptur-Nr. RK-69226	10 min 20 °C, 20 min 145 °C
2 K-System Protect 80 Rezept-Nr. 40407.1	10 min 20 °C, 30 min 130 °C
UV-Versiegelung Rezeptur-Nr. 40600.7 (FK=40%)	10 min 20 °C, UV(*)

Die UV-Behandlung wird einige Minuten mit einer Leistung von 1,5 W/cm² und einer Dosis von etwa 1,8 J/cm² durchgeführt.

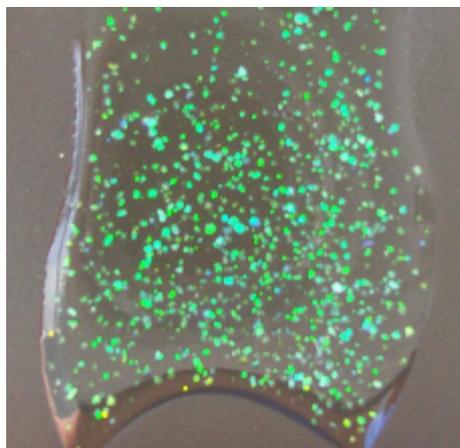


Abbildung 2.106.: Fotografie von Kristallflocken der Probe P13-02 im Klarlack Protect 80
Die Kantenlänge der Aufnahme beträgt etwa 2 cm.

In Abbildung 2.106. ist eine Fotografie von Kristallflocken der Probe P13-02 im Klarlack Protect 80 abgebildet.

Die Fotografien der ausgehärteten Klarlacksuspensionen mit Kristallflocken aus unterschiedlich vernetzten Polymerlatizes zeigen, dass Effektpigmente auf der Basis von photonischen Strukturen realisiert werden konnten. Mit homogen eingebauten Vernetzern mit 2 bis 8 mol% und Kern-Schale-Strukturen wurden niedrigbrechende Polymerlatizes auf der Basis von fluorierten Polymethacrylaten erhalten. Diese zeichnen sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit von bis zu 250 °C und einer Lösungsmittelbeständigkeit gegen alle in industriellen Klarlacken eingesetzten Lösungsmittel aus.

Durch den Einsatz dreidimensionaler photonischer Kristalle aus Polymerlatizes ist es gelungen, Farben ohne Farbstoff in Klarlacken einzuführen. Die auf Interferenzeffekten beruhende Erscheinung ist zudem winkelabhängig und daher als Effekt für eine Reihe von Anwendungen wie Automobilserienlackierungen außerordentlich interessant^[78,185].

2.4.4. Kristallflocken in Poly(dimethyl siloxan)

Kristallflocken aus vernetzten Polymerlatizes sind nicht nur für den Einsatz in Klarlacken denkbar. Das Farbspiel kann auch für dekorative Accessoires wie Körper- oder Raumschmuckstücke eingesetzt werden. Um diese Anwendung zu demonstrieren, werden Kristallflocken der Probe P13-02 in PDMS dispergiert. Das Aushärten des PDMS kann in allen erdenklichen Formen geschehen, so dass durchsichtige, mit schillernden Kristallflocken dotierte Körper herstellbar sind. In Abbildung 2.107. ist ein Block mit einpolymerisierten Kristallflocken gezeigt.

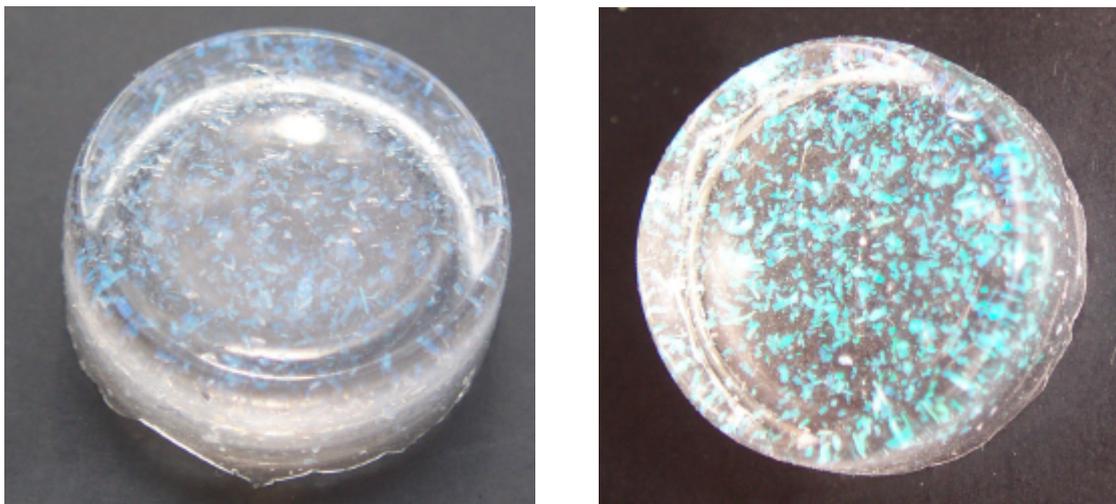


Abbildung 2.107.: Kristallflocken der Probe P13-02 in PDMS (Dicke: 5 mm, Durchmesser: 1 cm)). Die Form des Körpers ist frei wählbar.

2.5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, dreidimensionale, funktionale photonische Kristalle aus monodispersen, getrockneten Polymerlatizes herzustellen. Diese sollten photonische Bandlücken im Sichtbaren aufweisen, wofür die Polymerlatizes mit Größen von 200 bis 2000 nm synthetisiert werden sollten. Durch die Wahl der chemischen Eigenschaften der Polymere sollten die Voraussetzungen für die physikalischen Eigenschaften und die Funktionalitäten der photonischen Kristalle geschaffen werden. Für die Synthese der monodispersen Polymerpartikel aus zum Teil ungewöhnlichen Monomeren mussten verschiedene Polymerisationsmethoden angewandt werden. Darüber hinaus bestand, die Notwendigkeit, die vorhandenen Methoden für die Kristallisation der Polymerlatizes zu erweitern und zu verbessern.

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels werden die einzelnen Motivationen und Zielsetzungen betrachtet und diskutiert.

Polymersynthese

Für die Realisierung der Ziele war die Herstellung der monodispersen Polymerlatizes von entscheidender Bedeutung. Ihre Synthese wurde in dieser Arbeit sowohl mit der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation, als auch mit der Dispersionspolymerisation durchgeführt. Mit der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation wurden elektrostatisch stabilisierte Partikel mit Durchmessern von 180 bis 700 nm erzeugt. Die Dispersionspolymerisation wurde für die Herstellung von sterisch stabilisierten Partikeln mit Durchmessern von 500 bis 2300 nm verwendet.

Der Hauptteil der Polymersynthese fiel auf die Herstellung von Polymerlatizes durch emulgatorfreie Emulsionspolymerisation. Hier wurden verschiedenste Polymethacrylate hergestellt, die sich in Eigenschaften wie Temperaturstabilität, Brechungsindex und Lösemittelbeständigkeit unterschieden. Um eine Größenkontrolle der Partikel durch die Polymerisationsparameter zu erhalten, wurden im Verlauf der Arbeit systematische Studien unternommen. Dadurch wurde es möglich, die Partikelgröße über eine, für die untersuchten Polymethacrylate gültige, universelle Gerade durch die Polymerisationsparameter im Voraus einzustellen. Die Parameter, die bei der Synthese hauptsächlich variiert wurden, waren das Monomer-Wasser-Verhältnis und die Ionenstärke des Wassers während der Polymerisation. Daneben wurden die Parameter Initiatorkonzentration und Temperatur qualitativ betrachtet.

Die Homopolymerisation von Methacrylaten wies eine Grenze der Partikelgröße bei etwa 500 nm auf. Partikel, die größer wuchsen, koagulierten während der Synthese. Durch eine Fütterungspolymerisationen, einer Abwandlung der emulgatorfreien Emulsionspolymerisati-

on, wurde eine Vergrößerung des Durchmessers der Partikel ermöglicht. Durch sukzessive Addition von Monomer wurde die Grenze der Partikelgröße durch die Herstellung von Kern-Schale-Systemen und dem Einsatz geladener Monomere bei gleichzeitiger Beibehaltung der Polymerisationsmethode nach oben verschoben.

Die Dispersionspolymerisation wurde dazu verwendet, den Größenbereich der Partikel nach oben hin zu erweitern. Mit ihr gelang es, mit 2-Hydroxypropylcellulose sterisch stabilisierte Polystyrol-Latizes zu synthetisieren, die monodispers bis zu einem Durchmesser von 2,3 μm erhalten werden konnten.

Mit den kristallisationsfähigen Polymerlatizes konnte damit der Bereich elektromagnetischer Strahlung von 400 bis 1500 nm mit Absorptionsmaxima erster und zweiter Ordnung ausgefüllt werden.

Die Eigenschaften aller Polymerlatizes wurden bis auf einige Ausnahmen (Rheologie, Lichtstreuexperimente) im Kristallverband untersucht. Die Größe der Latexpartikel wurde durch Bragg-Streuung im UV-VIS-Spektrometer oder mikroskopisch bestimmt.

Kristallisation

Für die Kristallisation der Partikel wurden mehrere Verfahren untersucht. Hierzu gehörten die Kristallisation auf horizontalem Substrat, die Kristallisation im vertikalen Meniskus und die Kristallisation zu Monolagen. Jede Kristallisationsmethode hat ihre Vorzüge und Nachteile. Es stellte sich jedoch heraus, dass Kolloidkristallfilme aus der Kristallisation im vertikalen Meniskus die beste Qualität aufweisen. Mit dieser Methode konnten eine weitreichende Ordnung der Kristallstruktur und eine Homogenität der Dicke des Kristalls in der hervorragenden Weise erhalten werden. So konnten qualitativ hochwertige, dreidimensionale Kristalle aus kubisch dichtest gepackten Polymerlatizes erzeugt werden. Dies wurde durch optische Charakterisierungen der Kolloidkristalle bestätigt, die sowohl in Transmission bzw. Reflektion, als auch winkelabhängig, die Qualität der Kristallordnung repräsentieren.

Funktionale photonische Kristalle

Für die Herstellung funktionaler photonischer Kristalle mit unterschiedlichen Architekturen wurden in dieser Arbeit mehrere Wege aufgezeigt. Die erste Möglichkeit besteht darin, Kolloidkristalle aus Polymethacrylaten zu strukturieren. Dies kann während der Kristallisation erfolgen, wobei in strukturierten Siliziumsubstraten kristallisiert wird. Die Strukturierung kann jedoch wegen der Eigenschaft von PMMA als Elektronenstrahlresist auch nach der Kristallisation durchgeführt werden. Durch die Kristallisation in strukturierten Substraten im ver-

tikalen Meniskus und der erfolgreichen Ablösung des Kristalls aus dem Substrat, konnten Linien aus Kolloidkristallen erhalten werden. Diese könnten als Vorläufer für optoelektronische Bauteile Verwendung finden. Die Strukturierung der Kristalle durch Elektronenstrahlithographie resultierte in flachen und tiefen Oberflächenstrukturen mit einer Auflösung von weniger als einem Partikeldurchmesser.

Als weitere Strukturierungsmöglichkeit wurde die Kristallisation zu Heterostrukturen untersucht. Es konnten mehrschichtige Kristalle aus unterschiedlichen Kolloidkristalllagen hergestellt werden. Sowohl einfache Doppelschichten, als auch Dreifachschichten mit einer Monolage konnten erzeugt werden. Diese weisen denselben hohen Standard wie die in dieser Arbeit vorgestellten Kolloidkristallfilme auf.

Durch die thermische Behandlung einer Doppelschicht aus thermostabilen und -labilen Kolloidkristallschichten konnten selektiv die optischen Signale einer Kolloidkristallschicht eliminiert werden. Hier wird deutlich, dass photonische Kristalle auf der Basis von Polymeren durch den großen Schatz an Variationsmöglichkeiten für den Einsatz als schaltbare Bauteile prädestiniert sind.

Ein weiterer Weg, um Grundlagen für Funktionalität im photonischen Kristall zu schaffen, ist die Invertierung der Kristallstruktur. Durch das Füllen der Hohlräume der kubisch dichtesten Kugelpackung und anschließendem Herauslösen der Polymerpartikel werden photonische Kristalle mit höherem Brechungsindexkontrast erhalten. Durch den Einsatz des hochbrechenden, anorganischen Titandioxids ($n = 2,6$) entstanden hochwertige invertierte Kristallstrukturen, deren Bandlücken signifikant verbreitert sind. Durch den Einsatz von Kolloidkristallen aus großen Polymerlatizes war es möglich, die Maxima zweiter Ordnung in den sichtbaren Bereich zu verschieben. Bei hohen Brechungsindexkontrasten ($n > 2,8$) ist für diese Absorptionsmaxima die vollständige Bandlücke und damit die Unterdrückung der Lichtausbreitung für alle Richtungen des Raumes postuliert. Eine weitere Möglichkeit der Realisierung von invertierten Kolloidkristallen besteht in der Invertierung mit elastomeren Polymeren. Nach der Entfernung der Templatkolloide entsteht ein inverser Kolloidkristall mit elastomeren Eigenschaften. Bei diesem kann durch Druckvariation die Gitterkonstante in eine Richtung verändert werden. Dies resultiert in einer Veränderung der Farbe, die druckabhängig ist. Die hier vorgestellten Arbeiten zu Invertierungen sind nur eine Möglichkeit, schaltbare photonische Kristalle zu erzeugen. Allerdings verwundern die Einfachheit der Herstellung und die erzielbaren Ergebnisse.

Eine letzte Möglichkeit, photonischen Kristallen aus Polymerlatizes eine Funktion zu geben, ist der Einbau von organischen Fluoreszenzfarbstoffen in Polymerlatizes. Dieser kann durch

Einpolymerisieren und Eindiffundieren durchgeführt werden. Es war möglich, verschiedene Fluoreszenzfarbstoffe in die Polymerlatizes einzubauen und ihre optischen Eigenschaften untersuchen. Eine Kristallisation der so hergestellten Latizes kann für die Kontrolle der spontanen Emission der Fluoreszenzfarbstoffe benutzt werden. Auf diese Weise konnte die Unterdrückung der spontanen Emission mithilfe photonischer Kristalle aus Polymerlatizes realisiert werden. Durch den niedrigen Brechungsindexkontrast ist die Unterdrückung nicht vollständig, sondern winkelabhängig. Es konnte eine maximale Unterdrückung der Emission von über 35 % erzielt werden.

Photonische Kristalle als Effektpigmente

Neben den Einsatzmöglichkeiten der photonischen Kristalle als Bausteine in optoelektronischen Apparaturen, ist auch die winkelabhängige Farberscheinung der Kolloidkristalle von Nutzen. Durch den Einsatz unterschiedlicher Vernetzer und fluorierter Seitenketten konnten Polymerpartikel aus Polymethacrylaten synthetisiert werden, die thermisch bis zur Zersetzungstemperatur stabil und gleichzeitig lösungsmittelresistent sind. Die Kolloidkristalle aus diesen Partikeln sind aufgrund dieser Eigenschaften für den Einsatz in industriellen Klarlacken geeignet. Umfangreiche Untersuchungen zur Farberscheinung der Kolloidkristalle in Lacken rechtfertigen den Einsatz von fluorierten Polymethacrylaten mit niedrigem Brechungsindex. Durch sie konnte der Brechungsindexkontrast hoch gehalten werden. Sowohl überschichtete Kolloidkristalle, als auch in Lacken dispergierte Kristallflocken zeigen ein winkelabhängiges Farbspiel. Dieses ist kommerziell erhältlichen Effektpigmenten mindestens ebenbürtig.

Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Kolloidkristallen als photonische Kristalle oder Vorläufern von invertierten und funktionalen Strukturen versprechen diesen eine große Zukunft. Zum einen besteht im Bereich der Telekommunikation außerordentliches Interesse, da photonische Kristalle die auf Elektronen beruhende Informationsverarbeitung durch optische Datenverarbeitung ersetzen sollen. Zum anderen sind die Bemühungen groß, die Verbesserung der Kristalleigenschaften und die Vereinfachung der Herstellung zu meistern. Damit ließe sich der winkelanhängige Farbeffekt der künstlichen Opale auch auf dem Dekorationsmarkt vom Schmuckstück bis hin zum Automobilserienlack kommerzialisieren.

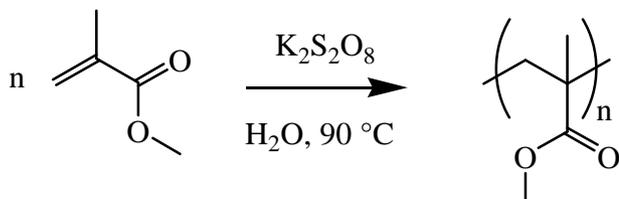
3. Experimenteller Teil

3.1. Polymerisationen als emulgatorfreie Emulsionspolymerisation

Die Durchführungen der Polymerisationen als emulgatorfreie Emulsionspolymerisationen sind für die Homopolymerisationen identisch. Daher wird exemplarisch die Polymerisation von Methyl methacrylat beschrieben, wobei die Arbeitsweisen für große und kleine Ansätze beschrieben werden. Die Polymerisationen mit anderen Seitengruppen verlaufen analog und sind in Tabelle 2.1. extra aufgeführt.

3.1.1. Homopolymerisation von Methacrylaten am Beispiel Methyl methacrylat

3.1.1.1. Polymerisation von Methyl methacrylat (Ansatz im 10 ml-Kolben)



In einen 10 ml-Kolben werden 20 mg (74 μ mol) Kaliumperoxodisulfat und 6 ml Reinstwasser vorgelegt. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und bei 90 °C für 20 min mit Stickstoff begast. Danach werden 0,6 ml (5,6 mmol) undestilliertes Methyl methacrylat mit einer Spritze durch das Septum addiert. Die Reaktion wird durch gelegentliches Ziehen von Proben überwacht. Dabei wird die Suspension auf hydrophilisierten Glaträgern ausgestrichen und getrocknet. Wenn sich die Reflektionsfarbe der getrockneten Suspensionen nicht mehr ändert (Reaktionszeit etwa 2 h), wird nach weiteren 30 min mit Luftsauerstoff abgebrochen. Danach wird noch 10 min gerührt.

Zur groben Reinigung der Polymerlatizes wird die warme Reaktionslösung filtriert und zentrifugiert. Dazu werden zunächst mindestens zweimal je etwa 5 min bei 4000 Umin^{-1} zentrifugiert, wobei farbloser Bodensatz abgetrennt wird. Danach wird 30 bis 60 min zentrifugiert, bis sich eine klare Lösung über dem schillernden Bodensatz gebildet hat. Die flüssige Phase wird abdekantiert und der Bodensatz in 10 ml destilliertem Wasser redispergiert. Dieser Vorgang wird drei bis viermal wiederholt, um das Polymer vollständig von niedermolekularen Reaktionsrückständen zu reinigen. Die Aufbewahrung erfolgt als 5 bis 20 %ige wässrige Suspension.

Die Ausbeute liegt je nach abgetrenntem Koagulat und Zentrifugat zwischen 50 und 90 %.

3.1.1.2. Polymerisation von Methyl methacrylat (Ansatz im 250 ml-Kolben)

In einen 250 ml-Dreihalskolben werden 150 ml Reinstwasser vorgelegt. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen, und der Inhalt wird unter Stickstoffbegasung auf 90 °C erhitzt. Nach 45 min wird der Stickstoffstrom abgestellt und es werden 15 ml (141 mmol) undestilliertes Methyl methacrylat durch das Septum addiert. Um die Polymerisation zu starten, werden nach weiteren 30 min bei 90 °C 5 ml (1,8 mmol) einer 10 %-igen Kaliumperoxodisulfat-Lösung als Initiator addiert. Diese Lösung wird vorher ebenfalls für 10 min bei 90 °C mit Stickstoff begast.

Die Reaktionslösung wird mit einem KPG-Rührer bei bis zu 400 Umin⁻¹ gerührt, so dass vertikale und horizontale Durchmischung gewährleistet ist.

Auch hier werden zur Überwachung der Reaktion alle 30 min je 0,1 ml Reaktionslösung durch das Septum entnommen und auf einem hydrophilisiertem Glaträger an der Luft getrocknet. Wenn sich die Reflektionsfarbe des getrockneten Films nicht mehr ändert, wird noch 30 min bei 90 °C gerührt. Um die Reaktion zu beenden, wird das Septum entfernt, und die Suspension noch etwa 20 min an der Luft gerührt.

Um die Polymerlatizes von groben Verunreinigungen zu reinigen, wird die noch warme Reaktionslösung filtriert, und das Filtrat zentrifugiert. Zu Beginn wird mindestens zweimal 5 bis 10 min bei 4000 Umin⁻¹ zentrifugiert, um farblosen Bodensatz abzutrennen. Danach wird 30 bis 90 min zentrifugiert, bis sich eine klare Lösung über dem schillernden Bodensatz gebildet hat. Die flüssige Phase wird abdekantiert und der Bodensatz erneut in 60 ml destilliertem Wasser redispergiert. Dieser Vorgang wird drei bis viermal wiederholt, um das Polymer vollständig von niedermolekularen Reaktionsrückständen zu reinigen.

Die Aufbewahrung erfolgt als 5 bis 20 %-ige wässrige Suspension.

Die Ausbeute liegt je nach abgetrenntem Koagulat und Zentrifugat zwischen 50 und 90 %.

3.1.1.3. Polymerisation von Methyl methacrylat (Ansatz im 2000 ml-Kolben)

In einen 2000 ml-Dreihalskolben werden 1200 ml Reinstwasser vorgelegt. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen, und der Inhalt wird unter Stickstoffbegasung auf 90 °C erhitzt. Nach 1 h wird der Stickstoffstrom abgestellt und es werden 120 ml (1,12 mol) undestilliertes Methyl methacrylat durch das Septum addiert. Um die Polymerisation zu starten, werden nach weiteren 10 min 40 ml (14,8 mmol) einer 10 %-igen Kaliumperoxodisulfat-Lösung als Initiator addiert. Diese Lösung wird vorher ebenfalls für 20 min bei 90 °C mit Stickstoff begast.

Die Reaktionslösung wird mit einem KPG-Rührer bei bis zu 400 Umin^{-1} gerührt, so dass vertikale und horizontale Durchmischung gewährleistet ist.

Auch hier werden zur Überwachung der Reaktion alle 60 min je 0,1 ml Reaktionslösung entnommen und auf einem hydrophilisiertem Glaträger an der Luft getrocknet. Bleibt die Reflektionsfarbe des getrockneten Films gleich, wird noch 30 min bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Um die Reaktion zu beenden, wird das Septum entfernt, und die Suspension noch etwa 20 min an der Luft gerührt.

Nach Filtration und Zentrifugation (siehe 3.1.1.2) erfolgt die Aufbewahrung des Reaktionsprodukts als 20 bis 30 %-ige wässrige Suspension.

3.1.1.4. Polymerisation von großen Latizes aus Homopolymeren

Die Synthese von großen Latizes erfordert die Zugabe von größeren Mengen an Monomer bei gleichen Anfangsbedingungen. Die Zugabe kann deshalb nicht mehr auf einmal erfolgen, sondern wird entweder kontinuierlich oder sukzessiv durchgeführt. Darüber hinaus kann als weitere Möglichkeit die Partikelkonzentration verringert werden.

Exemplarisch werden im Folgenden die Reaktionsbedingungen für die drei Methoden anhand der Polymerisation von Methyl methacrylat beschrieben.

a) Kontinuierliche Addition des Monomers

Analog zu Punkt 3.1.1.2 werden initial 10 ml (92,9 mmol) Methyl methacrylat mit Kaliumperoxodisulfat polymerisiert. Sobald eine Farbkonstanz der getrockneten Probenfilme erreicht ist, wird mit einer Spritzenpumpe weiteres Monomer addiert. Dabei werden Flüsse von 5 bis 15 ml/h benutzt. Die Gesamtmenge an Monomer kann je nach Seitengruppe bis zu 70 ml betragen. Bei größeren Volumina bricht das Reaktionssystem zusammen und die Polymerlatizes koagulieren.

Da die synthetisierten Polymerlatizes nicht mehr normales Standardfilterpapier passieren können, wird für die Abtrennung größerer Agglomerate eine Glasfritte (G-2) benutzt. Die Zentrifugation erfolgt in der oben beschriebenen Weise.

b) Sukzessive Addition des Monomers

Analog zu Punkt 3.1.1.2 werden initial 10 ml (92,9 mmol) Methyl methacrylat mit Kaliumperoxodisulfat polymerisiert. Sobald eine Farbkonstanz der getrockneten Probenfilme erreicht ist, werden alle 30 min 5 ml Monomer addiert. Auch hier gilt, dass ein

seitengruppenabhängiges Maximalvolumen nicht überschritten werden darf, da sonst Koagulation der Polymerlatizes eintritt.

c) Verringerung der Koagulationskonzentration

Die Zugabe von Salzen zur Reaktionslösung ändert die Ionenstärke und damit die Konzentration der initial gebildeten Koagulate aus Oligomeren. Dadurch bilden sich zu Beginn der Reaktion weniger Latizes. Damit wird die Gesamtzahl der Latizes im Reaktionssystem verringert und es werden bei gleicher Monomermenge weniger, aber größere Polymerlatizes gebildet. Dieses Verhalten wird dazu genutzt, auch schon bei niedrigeren Feststoffgehalten größere Latizes zu generieren.

Analog zu Punkt 3.1.1.2. werden 5 ml (46,4 mmol) Methyl methacrylat in 150 ml Reinstwasser mit einem Gehalt von 1 bis 500 mg (8,6 mmol, 57 mmol/l) NaCl polymerisiert. Die Polymerisationsparameter und Reinigungsschritte werden dabei übernommen. Auch die oben beschriebenen Methoden zur Synthese von großen Polymerlatizes können hier angewendet werden.

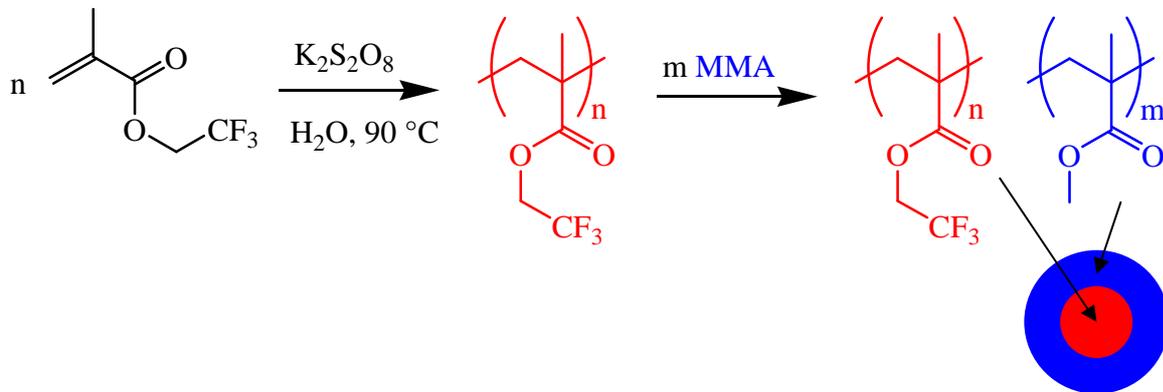
3.1.1.5. Einlagerung von Farbstoffen

Die Einlagerung von organischen Fluoreszenzfarbstoffen erfolgt aus einem Aceton-Wasser-Gemisch. Für diese Prozedur ist der Einsatz von vernetzten Polymerlatizes unerlässlich. Durch den Einsatz des Acetons quellen die Polymerlatizes, so dass ein gelöster Farbstoff in die Latexpartikel eindiffundieren kann. Nach Austausch des Lösungsmittelgemisches gegen reines Wasser entquellen die Partikel, wobei der Farbstoff in den Partikeln homogen verteilt sein sollte. Während der Verarbeitung in Wasser (Kristallisation, etc.) bleibt der organische Fluoreszenzfarbstoff in den Partikeln eingebettet.

Zu 0,5 ml 10 vol% Polymersuspension wird 1 ml Aceton mit 1 mg Farbstoff addiert. Die Konzentration des Farbstoffs wird in einer Reihe von 5 Proben auf eine Konzentration von 10 µm/ml abgesenkt. Die Lösungen werden bei Raumtemperatur 2 Tage geschüttelt. Danach werden die Polymerlatizes durch Zentrifugation wieder in eine reine, wässrige Phase überführt, aus der sie weiter verarbeitet werden können.

3.1.2. Polymerisation von Methacrylaten zu Kern-Schale-Latizes

3.1.2.1. Polymerisation zu Kern-Schale-Latizes mit Homopolymeren



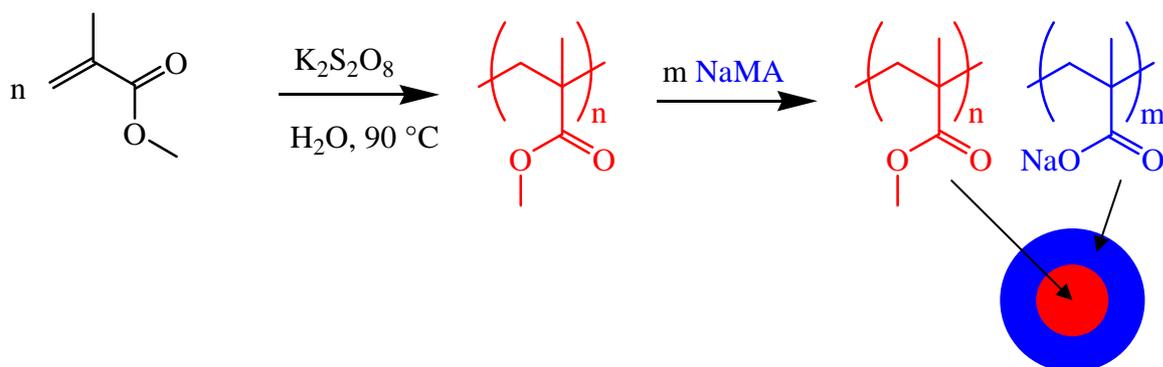
Durch eine niedrigere Koagulationskonzentration von Oligomethacrylaten mit hydrophoben Seitenketten, bilden sich zu Beginn der Reaktion weniger Latizes. Dadurch ist die Gesamtzahl der Latizes im Reaktionssystem verringert. Die zu Beginn gebildeten Latizes aus hydrophoben Methacrylaten dienen nun als Saat für die Polymerisation von Methyl methacrylat.

Analog zu Punkt 3.1.1.1. werden initial 0,4 ml (2,8 mmol) 2,2,2-Trifluorethyl methacrylat polymerisiert. Nach Farbkonstanz der Probenfilme werden zweimal jeweils 0,5 ml (4,6 mmol) Methyl methacrylat durch die Methode der sukzessiven Addition zugegeben.

Die Reinigung erfolgt nach Punkt 3.1.1.4..

3.1.2.2. Polymerisation von Methacrylaten und geladenen Monomeren

a) Methyl methacrylat und Natrium methacrylat

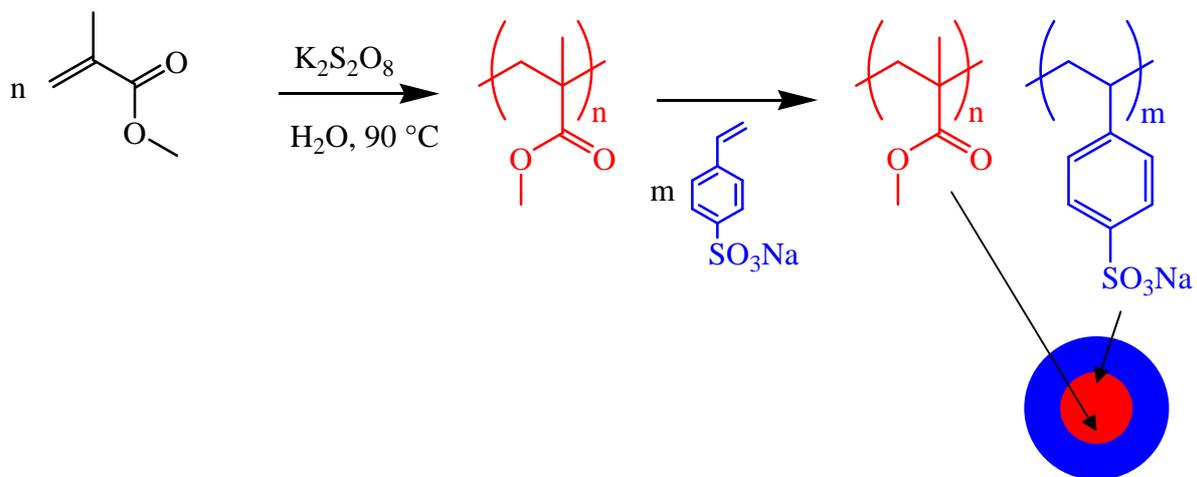


Um ein Koagulieren größerer Latizes zu unterdrücken, werden für die Schale geladene Methacrylate oder Styrolerivate verwendet. Exemplarisch wird hier wieder die Polymerisation von Methyl methacrylat beschrieben.

Analog zu Punkt 3.1.1.1. werden initial 0,6 ml (5,6 mmol) Methyl methacrylat polymerisiert. Nach 30 min werden im Abstand von 30 min zweimal jeweils 0,8 ml (7,4 mmol) Methyl methacrylat addiert. Nach weiteren 30 min werden 0,65 ml (1,89 mmol) einer 31 %-igen wässrigen Natrium methacrylat-Lösung (vorher 30 min mit Stickstoff begast) addiert. Nach weiteren 45 min wird die Reaktion durch Entfernen des Septums abgebrochen.

Die Reinigung erfolgt analog Punkt 3.1.1.4..

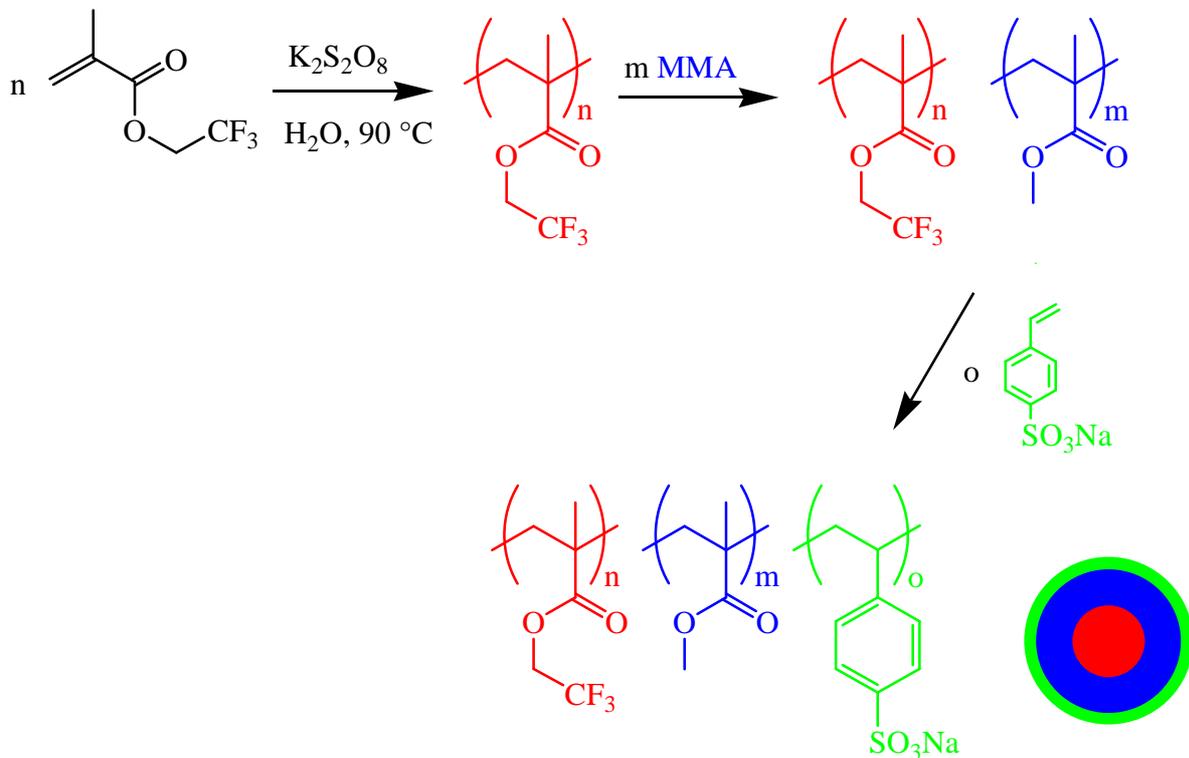
b) Methyl methacrylat und para-Styrolsulfonsäure Natriumsalz



Analog zu Punkt 3.1.1.1. werden initial 0,6 ml (5,6 mmol) Methyl methacrylat polymerisiert. Nach 30 min werden im Abstand von 30 min zweimal jeweils 0,8 ml (7,6 mmol) Methyl methacrylat addiert. Nach weiteren 30 min wird 1 ml (970 μmol) einer 20 %-igen wässrigen para-Styrolsulfonsäure Natriumsalz-Lösung zugegeben. Auch diese Lösung wird vorher etwa 50 min mit Stickstoff begast. Nach weiteren 45 min bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Reaktion durch Öffnen des Kolbens beendet und analog zu Punkt 3.1.1.4. aufgearbeitet.

3.1.2.3. Polymerisation von Methacrylaten zu mehrschaligen Systemen

Zur Herstellung großer Polymerlatizes wird hier die Kombination von verringerter Koagulationskonzentration mit erhöhter Teilchenladung durch geladene Monomere beschrieben.



Analog zu Punkt 3.1.2.1. werden 0,4 ml (2,8 mmol) 2,2,2-Trifluorethyl methacrylat und je zweimal 0,5 ml (4,6 mmol) Methyl methacrylat polymerisiert. Nach 30 min werden 4 ml (485 μmol) einer 2,5 %-igen wässrigen para-Styrolsulfonsäure Natriumsalz-Lösung (30 min mit Stickstoff begast) addiert. Nach Farbkonstanz werden erneut 2 mal 5 ml (4,6 mmol) Methyl methacrylat und 4 ml (485 μmol) para-Styrolsulfonsäure Natriumsalz-Lösung zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt nach Punkt 3.1.1.4..

3.1.2.4. Polymerisation zu Kern-Schale-Latizes aus Homopolymeren mit zusätzlichem Initiator

Eine weitere Möglichkeit, die Ladung der Polymerlatizes zu erhöhen besteht darin, mehr Initiatorsalz einzusetzen. Analog zu Punkt 3.1.2.1. werden 0,4 ml (2,8 mmol) 2,2,2-Trifluorethyl methacrylat und je zweimal 0,5 ml (4,6 mmol) Methyl methacrylat polymerisiert. Nach 30 min werden 0,15 ml (55 μmol) 10 %-ige wässrige Kaliumperoxodisulfat-Lösung (vorher 30 min mit Stickstoff begast) addiert. 5 min später werden 0,5 ml (4,6 mmol)

Methyl methacrylat zugegeben. Die Prozedur der Zugabe von Kaliumperoxodisulfat und Monomer kann bis zu dreimal wiederholt werden.

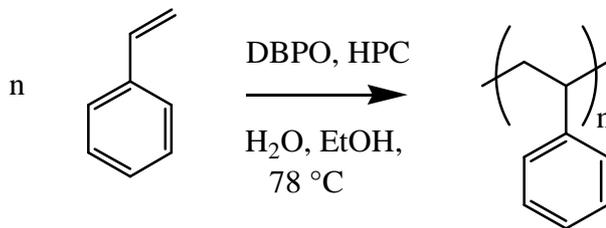
Die Aufarbeitung erfolgt nach Punkt 3.1.1.4..

Dieses Verfahren funktioniert auch mit Polymerlatizes ohne Kern-Schale-Struktur.

3.2. Polymerisation von Styrol als Dispersionspolymerisation

3.2.1. Polymerisation von unvernetztem Styrol

3.2.1.1. Polymerisation



In einen 250 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührwerk werden 120 ml Ethanol (p.a.), 80 ml Reinstwasser und 1,0 g 2-Hydroxypropylcellulose (verschiedene Molekulargewichte) gefüllt. Diese Lösung wird bei 78 °C mit Stickstoff begast, wobei die verdunstende Lösung in einer Spritze ohne Stempel als Auslass rekondensiert und der Lösung bei Bedarf wieder zugeführt wird.

Nach 60 min werden 250 mg (1,1 mmol) Dibenzoylperoxid gegen den Stickstoffstrom addiert und es wird 20 min gerührt, wobei die ersten 10 min noch mit Stickstoff begast wird. Danach werden 10 ml (87 mmol) Styrol zugegeben. Nachdem die Polymerisation gestartet ist, trübt die Reaktionslösung nach spätestens 2 h ein. Die Reaktion wird für mindestens 16 h durchgeführt.

Danach wird der Kolben geöffnet, wobei die Reaktion durch den Sauerstoff der Luft beendet wird. Nach kurzer Abkühlung wird die Reaktionslösung filtriert und zentrifugiert (mindestens 3 Zyklen). Während der Zentrifugationszyklen wird das Ethanol-Wasser-Verhältnis sukzessive auf 1:2 verändert.

Die Aufbewahrung erfolgt als 20 bis 30 %-ige Ethanol-Wasser-Suspension (1:2).

3.2.1.2. Fraktionierung der 2-Hydroxypropylcellulose^[186]

Für eine Verbesserung der Größeneinheitlichkeit der Polystyrollatizes wird die 2-Hydroxypropylcellulose mit breiter Molekulargewichtsverteilung fraktioniert. Dazu werden 10,08 g 2-Hydroxypropylcellulose ($M_w = 1 \cdot 10^5$ g/mol) in einen 500 ml-Kolben eingewogen und in 125 ml Ethanol (p.a.) gelöst. Nachdem 60 min gerührt wurde, werden tropfenweise 375 ml Heptan addiert. Diese Lösung wird für 24 h gerührt, danach zentrifugiert und abdekantiert. Der Rückstand wird erneut mit 50 ml Lösung desselben Ethanol-Heptan-Verhältnisses für 10 min gerührt, erneut zentrifugiert und abdekantiert. Die vereinigten Dekantate werden im Vakuum bei 40 °C zur Trockne eingeengt und in 10 ml Ethanol wieder

aufgenommen. Das gelöste Polymer wird aus 70 ml Heptan gefällt und zentrifugiert. Das Zentrifugat wird danach im Hochvakuum für 2 bis 3 h getrocknet.

Der Dekantatrückstand wird im Ethanol-Heptan-Gemisch der nächsten Fraktion gelöst und wie die erste Fraktion 24 h gerührt und aufgearbeitet. In Tabelle 3.1. sind die Lösemittelmengen und Ausbeuten der Fraktionen angegeben.

Tabelle 3.1.: Fraktionierung der 2-Hydroxypropylcellulose

Fraktion	Ethanol [ml]	Heptan [ml]	Ausbeute [g]
1	125	375	0,07
2	150	350	0,35
3	175	325	1,16
4	200	300	3,92
5	225	275	3,11
6	40	40	~ 1
7	27,5	22,5	0,01

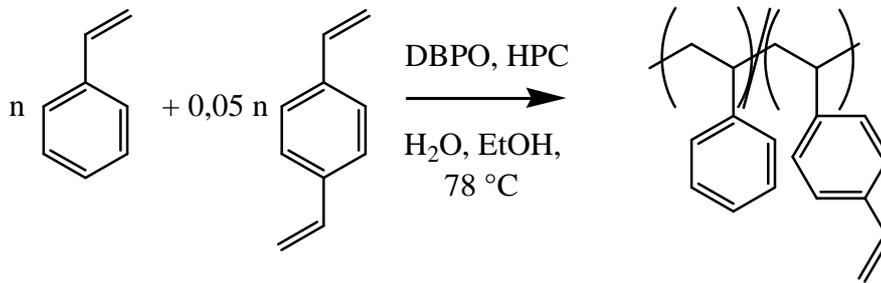
Ab Fraktion 4 wird der gelöste Anteil so groß, dass 50 ml Ethanol zum Aufnehmen der zentrifugierten Dekantate benötigt werden. Entsprechend muss auch die Heptanmenge vergrößert werden. Nach dem Waschen des ersten Dekantierungsrückstands von Fraktion 5 bleibt nur sehr wenig Rückstand. Daher wird das Gesamtvolumen des Lösemittelgemisches auf 80 ml für Fraktion 6 bzw. auf 40 ml für Fraktion 7 reduziert.

Die Molekulargewichte M_w der einzelnen Fraktionen werden mittels GPC gegen Polystyrol als Standard bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2. aufgelistet.

Tabelle 3.2.: Molekulargewichte der Fraktionen 1 bis 5

Fraktion	Molekulargewicht M_w [g/mol]	PDI
1	18 770	2,00
2	30 090	1,68
3	59 020	1,43
4	138 000	1,25
5	235 800	1,91

3.2.2. Polymerisation von vernetztem Styrol

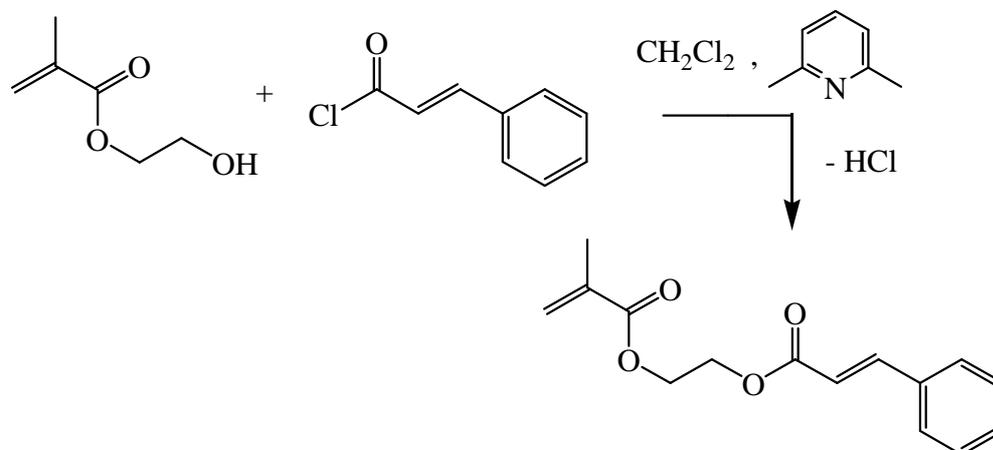


Analog zu Punkt 3.2.1.1. werden 2-Hydroxypropylcellulose und Dibenzoylperoxid in einem Wasser-Ethanol-Gemisch gelöst und erhitzt. Anstelle von reinem Styrol werden nun 4 ml eines Gemisches aus 19 Teilen (33,3 mmol) Styrol und einem Teil (1,7 mmol) Divinylbenzol addiert. Die Reaktionslösung wird für 24 h gerührt.

Das Produkt wird in Form von Polymerlatizes isoliert und wie unter Punkt 3.2.1.1. beschrieben gereinigt und aufgehoben.

3.3. Synthese von Vernetzern auf Basis von Methacrylaten

3.3.1. Synthese von 2-Cinnamoyl-ethyl methacrylat



In einen 100 ml-Dreihalskolben werden 6,5 ml (52,2 mmol) 2-Hydroxyethyl methacrylat und 7,3 ml (62,6 mmol) 2,6-Lutidin in 20 ml getrocknetem Dichlormethan vorgelegt. Nachdem die Apparatur mit Stickstoff begast wurde, werden bei 0 °C 8,9 ml (52,2 mmol) trans-Zimtsäurechlorid in 40 ml Dichlormethan innerhalb 1 h tropfenweise addiert. Bei der Zugabe wird das Gemisch der beiden farblosen Lösungen gelb. Während der Zugabe fällt ein farbloser bis gelber Feststoff aus. Danach wird weitere 23 h bei Raumtemperatur nachgerührt.

Die Lösung wird in 150 ml kalte 1 N Salzsäure gegossen und die organische Phase wird 4 bis 5 mal gegen gesättigte NaCl-Lösung gewaschen. Zum Schluss wird die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und bei 40 °C im Vakuum eingengt.

Ausbeute:

Nach säulenchromatographischer Trennung (PE:EE = 6:1; R_f (4:1) = 0,67) erhält man 11,0 g (81 % der Theoretischen Ausbeute) farbloses viskoses Öl. Zur Aufbewahrung wird das Produkt mit 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol stabilisiert und bei -18 °C gelagert.

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C: 69,22 % H: 6,20 %

Gefunden: C: 68,90 % H: 6,20 %

Massenspektrometrie (FD)

Berechnet: $M = 260,29 \text{ g/mol}$ Gefunden: $M^+ = 260,6 \text{ g/mol}$ Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,5524$

IR-Spektroskopie (Film auf NaCl):

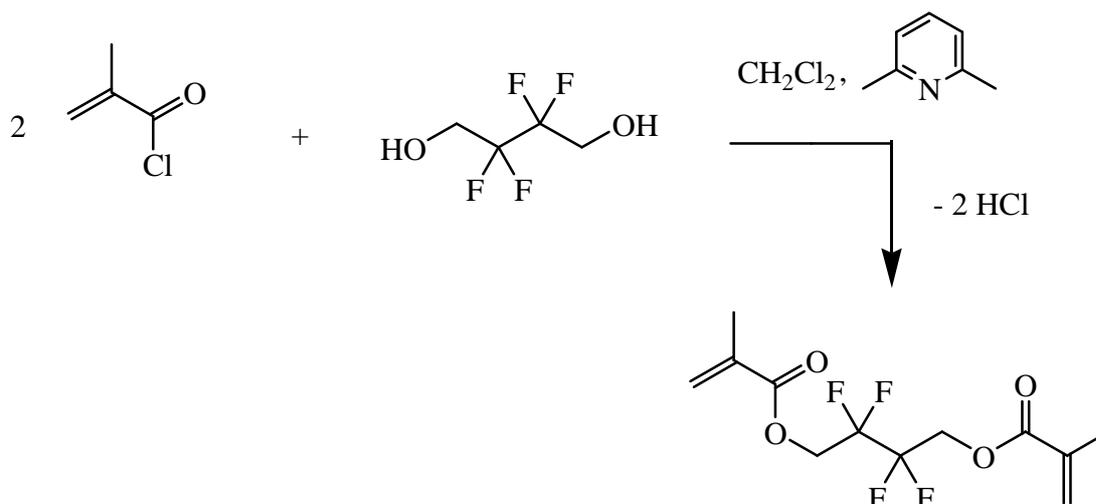
 $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1718$ C=O-Valenzschwingungen (s) $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1638$ C=C-Valenzschwingungen (m) $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1200 - 1150$ CO-Valenzschwingung (s) $\nu[\text{cm}^{-1}] = 768$ CH-Rockingschwingung (m) $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

$\delta[\text{ppm}]$: 7,70 (d, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}\text{-Ar}$, $^3J = 16,1 \text{ Hz}$, 1 H); 7,50 + 7,38 (m, Ar, 5 H); 6,44 (d, $\underline{\text{CH}}=\text{CH-Ar}$, $^3J = 16,1 \text{ Hz}$, 1 H); 6,13 (s, $\text{C}=\underline{\text{CH}}_2$, 1 H); 5,58 (m, $\text{C}=\underline{\text{CH}}_2$, $^2J = 1,5 \text{ Hz}$, 1 H); 4,42 (m, $\underline{\text{CH}}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2$, 4 H); 1,94 (s, vinyl. $\underline{\text{CH}}_3$, 3 H)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

$\delta[\text{ppm}]$: 167,1 + 166,6 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$); 145,4 + 117,6 ($\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}$); 136,0 + 126,1 ($\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$); 128 - 135 (Ar); 62,5 + 62,2 ($\underline{\text{CH}}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2$); 18,3 ($\text{C}=\text{C-}\underline{\text{CH}}_3$)

3.3.2. Synthese von 2,2,3,3-Tetrafluorbutyl bismethacrylat



In einem 50 ml-Dreihalskolben werden 1 g (6,2 mmol) 2,2,3,3-Tetrafluor-1,4-butandiol und 1,7 ml (14,8 mmol) 2,6-Lutidin in 12 ml getrocknetem Dichlormethan gelöst. Unter Stickstoffatmosphäre wird innerhalb 1 h bei 0 °C eine Lösung aus 1,2 ml (12,3 mmol) Methacrylsäurechlorid in 8 ml Dichlormethan addiert. Die gelbliche Lösung wird nach beendeter Zugabe noch 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die trübe Lösung auf kalte 1 N Salzsäure gegeben und dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und eingengt.

Ausbeute:

Nach säulenchromatographischer Trennung (PE:EE = 1:1, $R_f = 0,5 - 0,7$) erhält man 1,32 g (72 % der theoretischen Ausbeute) farblose klare Flüssigkeit. Zur Aufbewahrung wird das Produkt mit 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol stabilisiert und bei -18 °C gelagert.

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C: 48,33 % H: 4,73 %

Gefunden: C: 48,04 % H: 4,75 %

Massenspektrometrie (FD)

Berechnet: $M = 298,23\text{ g/mol}$

Gefunden: $M^+ = 299\text{ g/mol}$ (402,9 + 506,8 g/mol: 1 und 2 Äquivalente Methacrylsäurechlorid-Addukt)

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,4304$

IR-Spektroskopie (Film auf NaCl):

$\nu[\text{cm}^{-1}] = 1737$ C=O-Valenzschwingung (s)

$\nu[\text{cm}^{-1}] = 1636$ C=C-Valenzschwingung (m)

$\nu[\text{cm}^{-1}] = 1141$ CO-Valenzschwingung (s)

$\nu[\text{cm}^{-1}] = 950, 812$ CH-Beugungsschwingung (m)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

$\delta[\text{ppm}]$: 6,19 (s, $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$, 2 H); 5,66 (m, $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$, $^2\text{J} = 1,6$ Hz, 2 H); 4,60 (m, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CF}_2$, 4 H); 1,95 (s, vinyl. $\underline{\text{C}}\text{H}_3$, 6 H)

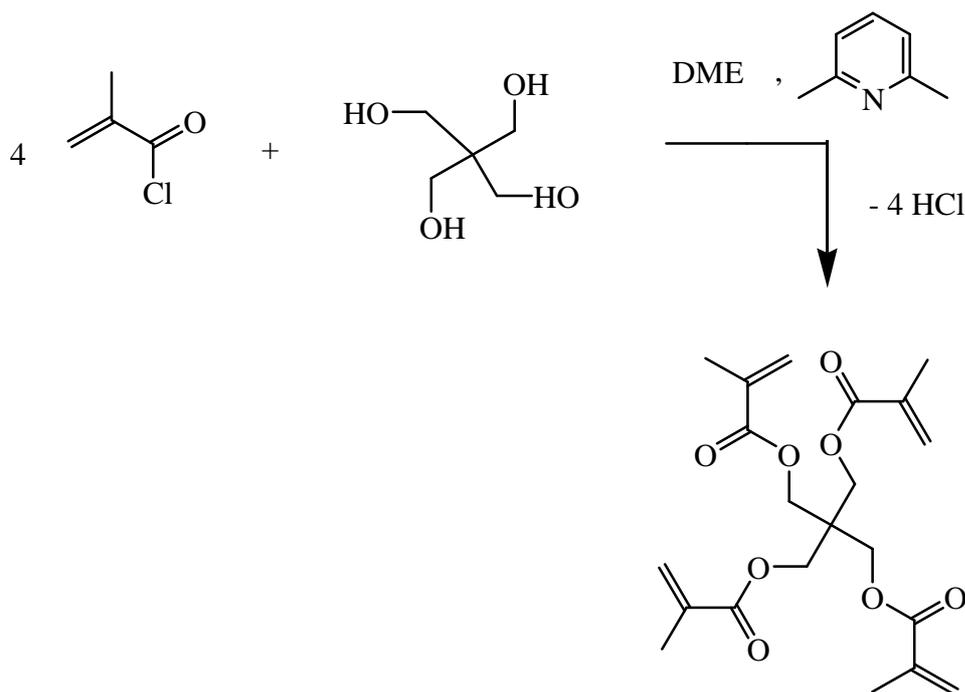
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

$\delta[\text{ppm}]$: 165,9 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$); 135,0 + 127,5 ($\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$); 59,8 (t, $\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CF}_2$, $^3\text{J} = 210$ Hz); 25,0 (d, $\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{F}_2$, $^2\text{J} = 29,2$ Hz); 18,1 ($\text{C}=\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3)

$\delta[\text{ppm}]$: 121,4 (m, $\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{F}_2$, 4 F)

3.3.3. Synthese von Pentaerythrit tetrakismethacrylat



In einem 250 ml-Dreihalskolben werden 2 g (14,69 mmol) Pentaerythrit und 7,5 ml (64,63 mmol) 2,6-Lutidin in 80 ml Dimethoxyethan (p.a.) vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre werden bei 0°C innerhalb 1 h 8 ml (105,8 mmol) Methacrylsäurechlorid in 20 ml Dimethoxyethan addiert. Nach beendeter Zugabe ist die Lösung gelb und es ist ein Feststoff ausgefallen. Es wird 48 h bei Raumtemperatur und 6 h bei 70 °C nachgerührt.

Danach wird der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat bei 40 °C im Vakuum zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen, auf Eiswasser gegeben, dreimal gegen 1 N Salzsäure und 4 mal gegen gesättigte NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum bei 40 °C im Vakuum eingengt.

Ausbeute:

Nach säulenchromatographischer Trennung (PE:EE = 4:1, R_f (6:1) = 0,48) erhält man 3,6 g (70 % der theoretischen Ausbeute) gelbe, klare Flüssigkeit. Zur Aufbewahrung wird das Produkt mit 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol stabilisiert und bei -18 °C gelagert, wobei es fest wird.

Charakterisierung:

Elementaranalyse

Berechnet: C: 61,76 % H: 6,91 %

Produkt: C: 61,79 % H: 6,93 %

Massenspektrometrie (FD)

Berechnet: M = 408,45 g/mol

Produkt: M⁺ = 409,1 g/mol

IR-Spektroskopie (Film auf NaCl):

$\nu[\text{cm}^{-1}] = 2961, 2929$ C-H-Valenzschwingung (m)

$\nu[\text{cm}^{-1}] = 1719$ C=O-Valenzschwingung (s)

$\nu[\text{cm}^{-1}] = 1638$ C=C-Valenzschwingung (m)

$\nu[\text{cm}^{-1}] = 1159$ CO-Valenzschwingung (s)

$\nu[\text{cm}^{-1}] = 942, 813$ Fingerprintbereich

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)

$\delta[\text{ppm}]$: 6,07 (s, C=CH₂, 4 H); 5,57 (m, C=CH₂, ²J = 1,6 Hz, 4 H); 4,26 (m, O-CH₂-C, 8 H); 1,91 (s, vinyl. CH₃, 12 H)

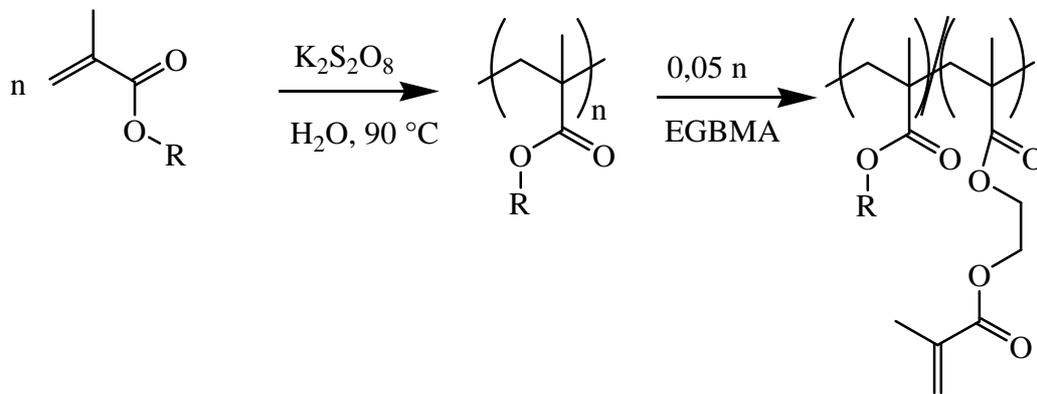
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃)

$\delta[\text{ppm}]$: 166,7 (C=O); 135,6 + 126,4 (C=C-CH₃); 62,8 (O-CH₂-C); 42,5 (O-CH₂-C); 18,2 (C=C-CH₃)

3.4. Polymerisation von vernetzten Methacrylaten

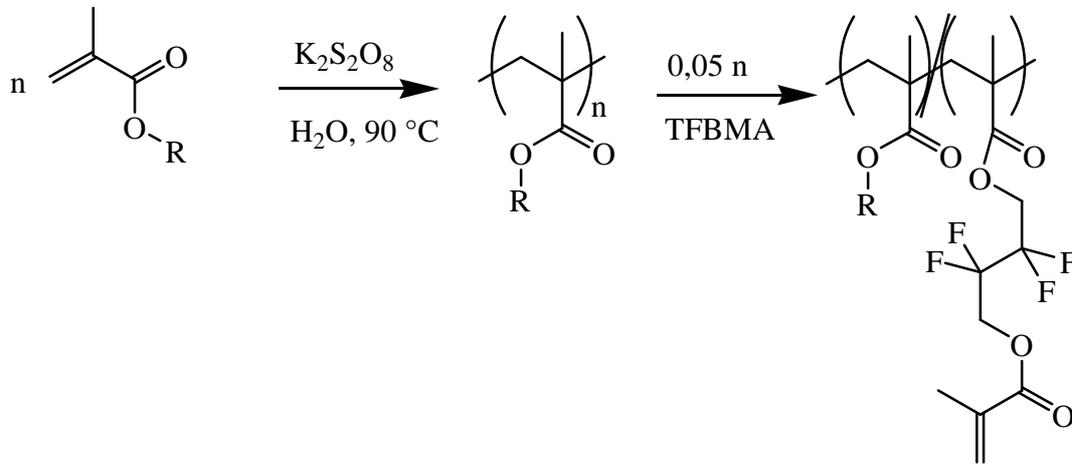
Es werden in dieser Arbeit zwei verschiedene Vernetzungsarten innerhalb der Polymerlatizes durchgeführt. Zum einen wird das vernetzende Monomer zusammen mit dem zu vernetzenden Monomer gemischt und zusammen addiert. Dabei kommt es zu einer isotropen Vernetzung innerhalb des gesamten Latexpartikels. Zum anderen kann das zu vernetzende Monomer als Schale auf das Latexpartikel aufpolymerisiert werden.

3.4.1. Synthese von Polymerlatizes aus mit Ethylenglykol bismethacrylat (EGBMA) vernetzten Polymethacrylaten



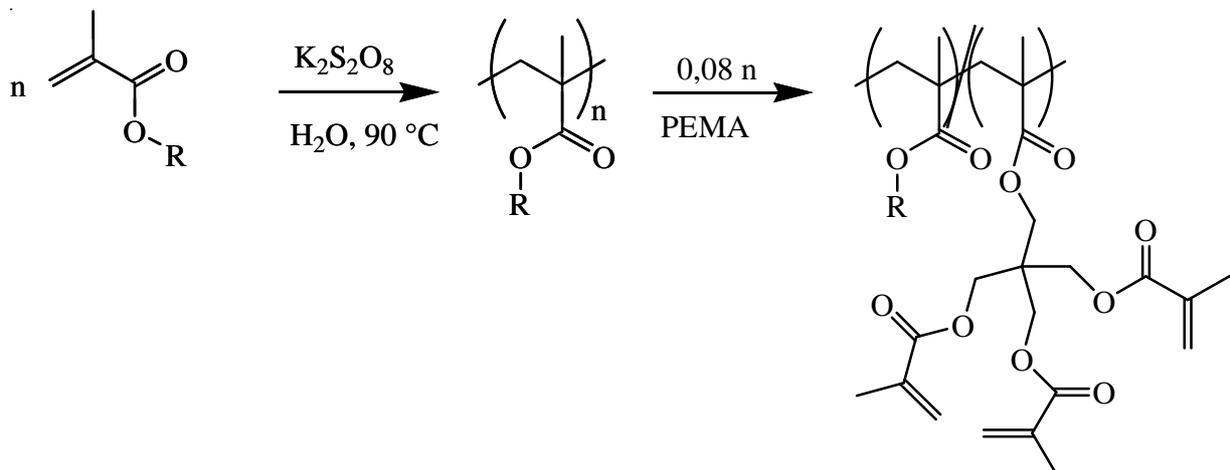
Analog zu Punkt 3.1.1. werden vernetzte Polymerlatizes durch die Zugabe von Mischungen des zu vernetzenden Monomers und Ethylenglykol bismethacrylat hergestellt. Übliche Mischungen bestehen aus 5 mol% Vernetzer und 95 mol% Monomer (Änderungen sind in 2.4.2. beschrieben). Dabei wird auch hier mit Kaliumperoxodisulfat initiiert und die erhaltenen Polymerlatizes werden durch Zentrifugation gereinigt.

3.4.2. Synthese von Polymerlatizes aus mit 2,2,3,3-Tetrafluorbutyl bismethacrylat (TrFBBMA) vernetzten Polymethacrylaten



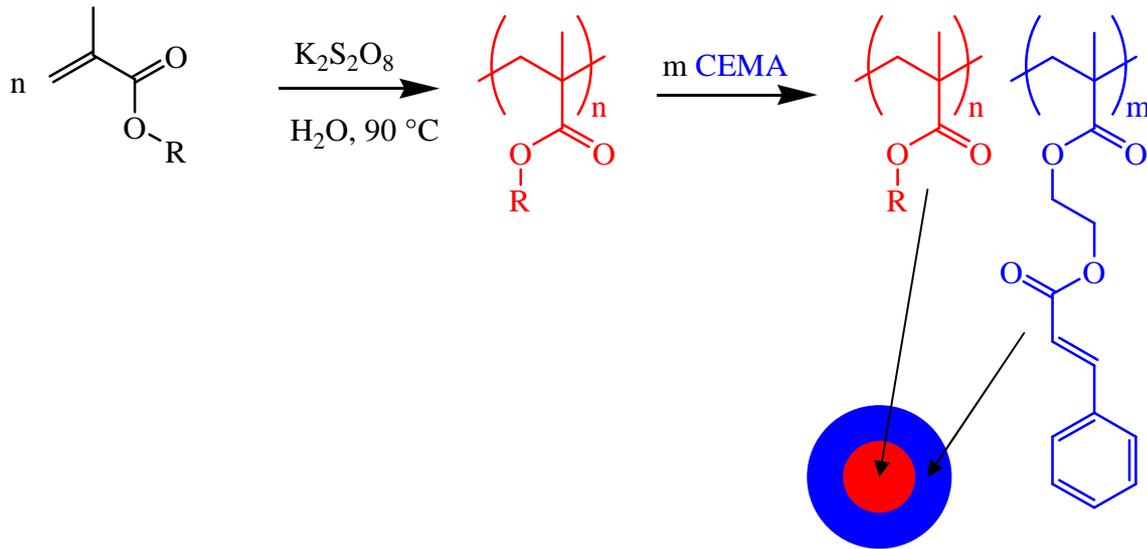
Wie unter Punkt 3.4.1. beschrieben, kann auch hier eine Mischung aus Monomer und Vernetzer polymerisiert werden.

3.4.3. Synthese von Polymerlatizes aus mit Pentaerythrit tetrakismethacrylat (PETrMA) vernetzten Polymethacrylaten



Wie unter Punkt 3.4.1. beschrieben, kann auch hier eine Mischung aus Monomer und Vernetzer polymerisiert werden.

3.4.4. Synthese von Polymerlatizes aus mit 2-Cinnamoyl-ethyl methacrylat (CinnEMA) vernetzten Polymethacrylaten



Analog zu Punkt 3.1.1.2. werden 5 ml (3,5 mmol) 2,2,2-Trifluorethyl methacrylat mit Kaliumperoxodisulfat polymerisiert. Nach 1 h werden 1,25 ml 2-Cinnamoyl-ethyl methacrylat addiert und für 45 min weitergerührt. Nach Farbkonstanz getrockneter Proben, die aus der Reaktionslösung gezogen werden, wird der Kolben geöffnet und die Suspension filtriert und zentrifugiert.

Die Aufbewahrung des Reaktionsprodukts erfolgt als 20 bis 30 %-ige wässrige Suspension.

Die Vernetzung erfolgt in diesem Fall durch die an der Polymerisation teilnehmende Zimtsäuredoppelbindung.

3.5. Präparation der Kolloidkristallfilme

3.5.1. Hydrophilisierung der Substrate

Gläserne Objektträger werden für 2 h in ein Bad mit 7,5 M Natriumhydroxid-Lösung getaucht, um die Oberfläche anzuätzen und zu hydrophilisieren. Damit wird erreicht, dass die gesamte mit Suspension ausgestrichene Fläche benetzt werden kann und sich am Rand ein niedriger Kontaktwinkel ausbildet. Dadurch kristallisieren die Polymerlatizes zu dünnen Filmen.

Zur Hydrophilisierung von Siliziumoberflächen werden 4 cm² große, einseitig polierte Siliziumwafer 12 h in ein Bad mit einer Lösung aus einem Teil 25 %-iger Ammoniumhydroxid-Lösung, einem Teil 30 %-iger Wasserstoffperoxid-Lösung und fünf Teilen Wasser gelegt.

Beide Substrate werden mit destilliertem Wasser nachgewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

3.5.2. Präparation der Kolloidkristalle

3.5.2.1. Horizontale Kristallisation

Die Präparation der Polymerlatizes zu photonischen Kristallen durch Trocknung auf einem horizontalen Substrat erfolgt aus allen Polymersuspensionen auf gleiche Weise. Das gilt sowohl für Polymere mit unterschiedlichen Seitengruppen, als auch für vernetzte Polymere.

Aus den 5 bis 20 %-igen wässrigen Suspensionen werden zwei bis drei Tropfen auf gläserne hydrophilisierte Objektträger gegeben und auf einer Fläche von 2 cm² verteilt. Die mit Suspension benetzten Glasträger werden in eine Kammer gelegt, in der eine kontrollierte Luftfeuchtigkeit von 98 % eingestellt ist. Dies bewirkt eine gesättigte Kaliumnitrat-Lösung, über der die Objektträger gelagert werden^[169]. Unter Normaldruck und bei Raumtemperatur trocknen die Filme innerhalb von 12 Stunden bis 7 Tagen.

3.5.2.2. Vertikale Kristallisation

Die Kristallisation im vertikalen Meniskus wird mit einem speziell für diese Anwendung gebauten Gerät durchgeführt^[170]. Ein hydrophilisierter Glasträger wird vertikal aus einer Polymersuspension gezogen, wobei die Kristallisation im Meniskus zwischen Suspensionsoberfläche und dem Glasträger erfolgt. Die Konzentrationen der Polymersuspensionen liegen im Bereich von 3 bis 6 vol%. Um die Kristallisation wie im Falle der horizontalen Kristallisation zu verlangsamen, wird ein Drehmotor (6 oder 12 V) mit 6

Getriebeeinheiten (1:3 bis 1:5) untersetzt (bis zu etwa 1:1200), so dass eine Ziehgeschwindigkeit im Bereich von mehreren 100 nm/s eingestellt werden kann. Erschütterungen während der Kristallisation werden vermieden, indem die gesamte Apparatur auf einem Schaumstoffkissen gelagert ist. Zusätzlich umschließt ein Glaskasten die Apparatur, damit Luftbewegungen ausgeschlossen werden können.

3.5.2.3. Kristallisation auf fluiden Substraten

Die Kristallisation auf fluiden Substraten erfolgt analog zu Punkt 3.5.2.1. wie auf festem horizontalem Substrat. Einige Tropfen einer Polymersuspension werden auf die Oberfläche von Gallium oder Perfluor-2-methyldecalin gegeben und unter hoher Luftfeuchtigkeit über Stunden getrocknet.

Die Isolierung der getrockneten Filme erfolgt beim Gallium mit einem mit Teflonband umwickelten Spatel. Beim Perfluor-2-methyldecalin nutzt man den Dampfdruck des Lösemittels. Dieser ist kleiner als Wasser, aber immer noch so groß, dass das fluide Substrat nach einigen Tagen verdunstet ist. Auf diese Weise wird der getrocknete Kolloidkristall automatisch auf ein festes Substrat überführt.

3.5.3. Monolagen

3.5.3.1. Kristallisation auf schiefer Ebene

Analog zu Punkt 3.5.2.1. können Filme erzeugt werden, in denen größere Bereiche (0,1 bis 0,5 cm²) als Monolage von Polymerlatizes zu zweidimensionalen Kolloidkristallen kristallisieren. Dabei wird das Substrat um etwa 10° geneigt und einige Tropfen einer Polymersuspension werden langsam unter hoher Luftfeuchtigkeit getrocknet.

3.5.3.2. Aufschleudern

Monolagen aus Polymerlatizes können auch durch Aufschleudern realisiert werden. Dabei wird ein festes Substrat der Wahl auf einem Drehteller fixiert und mit einer eingestellten Geschwindigkeit rotiert. Während der Rotation werden nun von oben einige Tropfen einer Polymersuspension auf das Substrat getropft. Alternativ kann das Substrat auch schon vor dem Start der Drehung mit Polymersuspension belegt werden. Durch Zentripetalkräfte wird die Lösung bei der Drehung nach außen weggeschleudert und es bildet sich noch während der Drehung ein trockener Film aus einer Schicht Polymerlatizes.

Exemplarisch sind in Tabelle 3.3. die Bedingungen für die Präparation einer Monoschicht für Polymerlatizes aus Poly(methyl methacrylat) mit einem Durchmesser von 392 nm beschrieben. Hier wird das Substrat schon vor Drehbeginn mit der Polymersuspension belegt.

Tabelle 3.3.: Schleuderparameter

Konzentration [vol%]	Drehgeschwindigkeit [Umin^{-1}]
5	1400
10	3000

3.5.3.3. Monoschichten durch Langmuir-Blodgett-Transfer

Für sterisch stabilisierte Polymerlatizes bietet sich aufgrund Ihrer Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln der Transfer einer Monolage an einer Wasser-Luft-Grenzschicht. Der Transfer kann per Hand, mit dem Dipper eines Langmuir-Blodgett-Troges oder mit der Zugmaschine für den vertikalen Meniskus erfolgen. Das Substrat der Wahl ist auch hier wieder hydrophilisiertes Glas. Das Substrat wird unter Winkeln von 90 bis 60 ° Neigung in die Grenzschicht gehalten. Danach werden einige Tropfen verdünnter Polymersuspension (< 3 vol%) auf die Wasseroberfläche gegeben, wobei ein schillernder Film entsteht. Alternativ kann die Suspension auch in die Grenzschicht einer Heptan-Wasser-Phasengrenze appliziert werden. Nun wird das Glassubstrat je nach Methode schnell oder langsam aus der Grenzschicht gezogen. Nach Trocknung erhält man eine Monolage aus Polymerlatizes, die im Mikroskop auf ihre Qualität untersucht werden kann.

3.6. Präparation von Strukturen basierend auf Kolloidkristallen

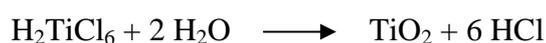
Neben der Kristallisation von Polymerlatizes zu Kolloidkristallen und deren Verwendung als photonische Kristalle ist es darüber hinaus möglich, Kolloidkristalle als Template für spezialisiertere Systeme zu verwenden. Neben der Invertierung der Kolloidkristalle zu Replika aus hochbrechenden anorganischen Materialien werden im Folgenden die Herstellung von Heterostrukturen aus Kolloidkristallschichten und einer Kombination dieser mit dem Invertierungsprozess erklärt. Zuletzt wird die Behandlung der Kolloidkristalle als Farbpigmente beschrieben.

3.6.1. Invertierungen

3.6.1.1. Invertierung mit TiO₂

Die Invertierung mit Titandioxid erfordert mehrere Schritte. Der erste Schritt besteht aus dem Befüllen der Lufthohlräume eines Kolloidkristalls mit einem Sol aus Titan-tetrachlorid und konzentrierter Salzsäure. Im zweiten Schritt wird die Lösung an Luft eingetrocknet, und die Titandioxidmatrix wird bei erhöhter Temperatur ausgeheizt. In einem letzten Schritt werden die Polymerlatizes mit organischen Lösemitteln aus der Matrix entfernt.

In dieser Arbeit werden verschiedene Lösungszusammensetzungen untersucht (siehe Punkt 2.3.2.1.). Daneben werden mehrere Mechanismen der Füllung angewendet, die ebenfalls genauer in Punkt 2.3.2. beschrieben werden. Hier soll exemplarisch eine Lösungszubereitung und deren Einfüllen in die Zwischenräume des Kolloidkristalls beschrieben werden.



In einem kleinen Exsikkator wird eine 20 ml-Schale mit konzentrierter Salzsäure gestellt und der Exsikkator wird verschlossen. Durch ein Ventil wird der Innenraum mit Stickstoff geflutet und die Apparatur wird für mindestens eine Stunde stehen gelassen, damit sich eine Salzsäureatmosphäre bildet. Nun wird schnell ein Glasträger mit einem Kolloidkristall (2 x 2 cm²) in einem Neigungswinkel von etwa 5 bis 10° auf ein Gestell über die Salzsäurelösung gelegt. An den niedriger liegenden Rand des Kolloidkristallfilms werden nun einige Tropfen einer Lösung aus Titan-tetrachlorid, halbkonzentrierter Salzsäure und Ethanol (1:2:2) so ausgestrichen, dass die Lösung in den Kristall einziehen kann.

Das Eindringen der Lösung in die Kristallzwischenräume dauert etwa 6 bis 24 h. Danach wird der gefüllte Kristall aus dem Exsikkator genommen, an der Luft getrocknet und bis zu 6 h bei 90 bis 160 °C ausgeheizt.

Zum Herauslösen der Polymerlatizes wird THF als Thetalösungsmittel für MMA benutzt. Dazu wird der präparierte Glasträger in THF gelegt und die Lösung wird langsam gerührt. Innerhalb von 30 min wird der Träger mehrmals mit THF gewaschen.

Dieses Verfahren ist auf dünne Kristallfilme beschränkt, da zu dicke Filme sich entweder während der Behandlung vom Substrat lösen, oder durch gequollenes Polymer zerstört werden.

3.6.1.2. Invertierung mit Poly(dimethyl siloxan)

Bei Invertierungen mit vernetztem Poly(dimethyl siloxan) entstehen elastomere, invertierte Strukturen. Dazu wird ein Kolloidkristall auf Glas vollständig in ein Gemisch aus teilhydriertem Poly(dimethyl siloxan) und 15 % Dimethyloligosiloxan mit Vinylendgruppen getaucht. Durch Anlegen eines Vakuums werden die luftgefüllten Zwischenräume des Kolloidkristalls mit Polymer gefüllt, das bei 80 °C über Nacht ausgehärtet wird. Überflüssiges Elastomer kann durch einfaches Abziehen vom Glassubstrat isoliert werden. Der gefüllte Kristall bleibt auf dem Glassubstrat und die Polymerlatizes können nun wie bei den anorganischen Analoga mit THF herausgelöst werden. Da vernetztes Poly(dimethyl siloxan) ebenfalls in THF quillt, bietet es sich an, nach der Entfernung der Polymerlatizes das Lösemittel durch Aceton oder auch Dichlorbenzol auszutauschen, was wiederum zur Strukturschrumpfung führt. Der Kristall darf zu keiner Zeit eintrocknen, da sonst die elastomeren Replika irreversibel verkleben.

Mit dieser Methode können wegen der Quellbarkeit des Poly(dimethyl siloxans) beim Lösungsprozess auch dickere Kristalle (~ 2 bis 5 mm³) invertiert werden.

3.6.2. Heterostrukturen

3.6.2.1. Präparation von Kolloidkristalldoppelschichten

Das Verfahren der Kristallisation im vertikalen Meniskus eignet sich zur Herstellung gleichmäßig dicker Kolloidkristallfilme und Kolloidkristallmehrfachschichten.

Dazu werden die Kolloidkristallfilmschichten nach der Methode der vertikalen Kristallisation (Punkt 3.5.2.2.) sukzessive hergestellt. Um ein Redispergieren der Polymerlatizes des Kristalls in den Polymersuspensionen zu verhindern, wird ein Film mindestens 2 h bei etwa 10 bis 20 °C unterhalb der Glasübergangstemperatur getempert. Bei vernetzten Systemen sind auch Temperaturen darüber möglich. Danach ist es möglich, einen Film in eine zweite Polymersuspension zu halten und erneut über den schon vorhandenen Film zu kristallisieren.

Da die Tendenz zur Redispersion mit der Dicke der Gesamtstruktur zunimmt, sind mehrere Schichten nur möglich, wenn die einzelnen Kolloidkristallschichten dünn sind.

3.6.2.2. Präparation von Heterostrukturen aus TiO₂-Replika und Kolloidkristallen

Eine Variation der unter Punkt 3.6.2.1. beschriebenen Kolloidkristalldoppelschichten ist der Aufbau von Heterostrukturen. Dabei wird nach der obigen Methode nicht über einen Kolloidkristallfilm kristallisiert, sondern über eine invertierte Struktur aus Titandioxid. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Replika so dünn ist, dass sie sich beim Eintauchen in die Polymersuspension nicht vom Substrat ablöst (siehe Punkt 3.6.1.1.).

3.6.3. Verwendung von Kolloidkristallen als Pigment

3.6.3.1. Pigmentherstellung

Die unter 3.4.2. bis 3.4.4. hergestellten Polymerlatizes können nach ihrer Kristallisation als Pigmente in lösemittelhaltigen Lacksystemen eingesetzt werden. Dazu werden wenige 100 µl Polymersuspension auf Flächen von etwa 10 bis 20 cm² ausgestrichen und langsam getrocknet. Die erhaltenen Kolloidkristalle werden bei etwa 70 °C mindestens 2 h getempert und durch Abkratzen vom Glassubstrat entfernt. Durch Rissbildung im Kristall während der Kristallisation haben die Kristallstückchen eine Größe von 50 bis 500 µm. Eine erste Homogenisierung kann durch Selektion in Normsieben erreicht werden.

3.6.3.2. Dispergierung der Pigmente in Lacken

Die Kristallstückchen werden im Masseverhältnis 1:100 bis 1:5 mit dem jeweiligen Lacksystem gemischt. Dabei wird im kleinen Maßstab durch Verrühren eine homogene Verteilung in der Lackphase zu erreichen.

3.7. Charakterisierung

Zur Charakterisierung und Identifizierung der Monomere, der Polymere und der photonischen Strukturen wurden folgende Methoden und Geräte verwendet.

3.7.1. Infrarot-Spektroskopie

Infrarotspektren der dargestellten Verbindungen wurden mit dem FT-IR-Spektrometer Vector 22 von Bruker im Wellenzahlbereich von 600 bis 4000 cm^{-1} gemacht. Ausgewertet wurden die Messungen mit der Software OPUS 3.1.

3.7.2. Kernresonanzspektroskopie

^1H - und ^{13}C -Spektren wurden bei 300 MHz mit einem FT-Spektrometer der Firma Bruker gemessen und mit der Software WinNMR 6.1.0.0. bearbeitet.

3.7.3. UV-VIS-Spektroskopie

Die UV-VIS-Spektren der photonischen Strukturen wurden mit dem Scanning Spectrometer UV-2102 PC der Firma Shimadzu aufgenommen und mit der Software UV 2102/3102 PC 3.0 ausgewertet.

3.7.4. Gel-Permeations-Chromatographie

Die Molekulargewichtsbestimmung der Polymere erfolgte in einer chromatographischen Anlage von Jasco. Die Trennung erfolgte in einer PSS SDV Vorsäule und in zwei PSS SDV Hauptsäulen (8 mm x 300 mm) der Firma Polymer Standards Service Mainz, die mit einem Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol gepackt sind. Für jede Messung wurden 100 μl Lösung des Polymers in Tetrahydrofuran p.a. (2 mg/ml) eingespritzt.

Die Detektion wurde mit Brechungsindex- und Ultraviolett-Detektoren der Firma Jasco und mit einem viskosimetrischen und einem Lichtstreu-Detektor der Firma Viskotek durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit der Software Viskotek TriSEC ausgewertet.

3.7.5. Differentialkalorimetrische Messungen

DSC-Charakterisierungen wurden mit einer DSC 7 von Perkin Elmer durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Software Pyris.

Bei angegebenen Werten für den Wärmefluss sind diese immer auf 1 mg Substanzeinwaage bezogen.

3.7.6. Optische Mikroskopie

Die optischen Mikroskop-Messungen wurden am Mikroskop SL 100 von Zeiss gemacht.

3.7.7. Raster-Elektronen-Mikroskopie

Die elektromikroskopischen Aufnahmen der Kolloidkristalle wurden in Wuppertal (Arbeitskreis Prof. Sotomayor Torres) an einem SEM XL 30 TMP der Firma Philipps und am MPI für Polymerforschung mit einem SEM 1530 „Gemini“ der Firma LEO gemacht. Die Beschleunigungsspannung lag dabei zwischen 1 und 10 kV.

3.7.8. Fotografie

Die Photographien unter dem optischen Mikroskop wurden mit der Spiegelreflexkamera Colorview 12 gemacht.

Die Realfotographien wurden mit einer Digitalkamera DX3900 der Firma Kodak gemacht.

3.7.9. Temperexperimente

Die Temperexperimente wurden in einer Heizapparatur der Firma Linkam mit einer Steuerungseinheit TMS 93 durchgeführt. Des weiteren wurde auch ein Heiztisch der Firma Newtronic verwendet.

3.7.10. Spincoating

Die Präparation Monolagen erfolgte mit einem Spincoater ST 146 der Firma Convac.

4. Literaturverzeichnis

- [1] Yablonovitch, E.; *Phys. Rev. Lett.*; **1987** (58), 2059
- [2] John, S.; *Phys. Rev. Lett.*, **1987** (58), 2486
- [3] Luck, W.; Klier, M.; Wesslau, H.; *Ber. Bunsen Ges.*; **1963** (67), 75
- [4] Bykov, V.P.; *JETP*; **1972** (62), p 505
- [5] Doosje, M.; Hoenders, B.J.; *J. Opt. Soc. Am. B*; **2000** (17), 600
- [6] Datta, S.; Chan, C.T.; Ho, K.M.; Soukoulis, C.M.; *Phys. Rev. B*; **1993** (48), 14936
- [7] Datta, S.; Chan, C.T.; Ho, K.M.; Soukoulis, C.M.; *Phys. Rev. B*; **1992** (46), 10650
- [8] Chan, C.T.; Ho, K.M.; Soukoulis, C.M.; *Phys. Rev. Lett*; **1990** (65), 3152
- [9] Busch, K.; John, S.; *Phys. Rev. E*; **1998** (58), 3896
- [10] Sözüer, H.S.; Haus, J.W.; Inguva, R.; *Phys. Rev. B*; **1992** (45), 13962
- [11] Inanc, I; Watson, G.H.; *Phys. Rev. Lett*; **1996** (76), 315
- [12] Martorell, J.; Lawandy, N.M.; *Phys. Rev. Lett*; **1990** (65), 1877
- [13] John, W.; Wang, J.; *Phys. Rev. Lett.*; **1990** (64), 2418
- [14] Moroz, A.; *Phys. Rev. Lett.*; **1999** (83), 5274
- [15] Lin, S.Y.; Chow, E.; Hietala, V.; Villeneuve, P.R.; Joannopoulos; *Science*; **1998** (282), 274
- [16] Kaliteevski, M.A.; Manazares Martinez, J.; Cassagne, D.; Albert, J.P.; *Phys. Rev. B*; **2002** (66), 113101
- [17] Barra, A.; Cassagne, D.; Jouanin, C.; *Appl. Phys. Lett*; **1998** (72), 627
- [18] Yablonovitch, E.; *Nature*; **1999** (401), 539
- [19] Special Issue *Adv. Mater.*; **2002** (13) No.: 6
- [20] Birner, A.; Busch, K.; Müller, F.; *Phys. Blätter*; **1999** (55), 27
- [21] Sharp, D.N.; Campbell, M.; Dedman, E.R.; Harrison, M.T.; Denning, R.G.; Turberfield, A.J.; *Optical Quantum Electronics*; **2002** (34), 3
- [22] Campbell, M.; Sharp, D.N.; Harrison, M.T.; Denning, R.G.; Turberfield, A.J.; *Nature*; **2000** (404), 53
- [23] Vogelaar, L.; Nijdam, W.; van Wolferen, H.A.G.M.; de Ridder, R.M.; Segerink, F.B.; Flück, E.; Kuipers, L.; van Hulst, N.F.; *Adv. Mater.*; **2001** (13), 1551
- [24] Zhou, W.; Kuebler, S.M.; Braun, K.L.; Yu, T.; Cammack, J.K.; Ober, C.K.; Perry, J.W.; Marder, S.R.; *Science*; **2002** (296), 1106
- [25] Benisty, H.; Labilloy, D.; Weissbuch, C.; Smith, C.J.M.; Kraus, T.F.; Cassagne, D.; Beraud, A.; Jouanin, C.; *Appl. Phys. Lett*; **2000** (76), 532

- [26] Lin, S.Y.; Fleming, J.G.; Hetherington, D.L.; Smith, B.K.; Biswas, R.; Ho, K.M.; Sigalas, M.M.; Zubrzycki, W.; Kurtz, S.R.; Bur, J.; *Nature*; **1998** (394), 251
- [27] Noda, S.; Tomoka, K.; Yamamoto, N.; Chutinan, A.; *Science*; **2000** (289), 604
- [28] Lin, S.Y.; Fleming, J.G.; *Opt. Lett.*; **1999** (24), 49
- [29] Özbay, E.; *Phys. Rev. B*; **1995** (51), 13961
- [30] Yablonovitch, E.; *J. Mod. Optics*; **1994** (41), 173
- [31] Shoji, S.; Kawata, S.; *Appl. Phys. Lett*; **2000** (76), 2668
- [32] Kramper, P.; Birner, A.; Agio, M.; Soukoulis, C.M.; Müller, F.; Gösele, U.; Mlynek, J.; Sandoghar, V.; *Phys. Rev. B*; **2001** (64), 233102
- [33] Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, L.; *Adv. Mater.*; **2000** (12), 693
- [34] Joannopoulos, J.D.; *Nature*; **2001** (414), 257
- [35] Joannopoulos, J.D.; “*Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*”; Princeton University Press **1995**, Princeton, NJ
- [36] Wang, T.C.; Cohen, R.E.; Rubner, M.F.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 1534
- [37] Birner, A.; Wehrspohn, R.B.; Gösele, U.; Busch, K.; *Adv. Mater.*; **2001** (13), 377
- [38] Steinhart, M.; Wendorff, J.H.; Greiner, A.; Wehrspohn, R.B.; *Science*; **2002** (296), 1997
- [39] Russell, P.; *Science*; **2003** (299), 358
- [40] Temelkuran, B.; Hart, S.D.; Benoit, G.; Joannopoulos, J.D.; Fink, J.; *Nature*; **2002** (420), 650
- [41] Loncar, M.; Nadeljkovic, D.; Doll, T.; Vuckovic, J.; Scherer, A.; Pearsall, T.P.; *Appl. Phys. Lett*; **2000** (77), 1937
- [42] Bozhevolnyi, S.I.; Volkov, V.S.; Arentoft, J.; Boltasseva, A.; Sondergaard, T.; Kristensen, M.; *Opt. Commun.*; **2002** (212), 51
- [43] Li, F.; Xu, W.; Zhou, W.L.; He, J.; Baughman, R.H.; Zakhidov, A.A.; Wiley, J.B.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 1528
- [44] Feiertag, G.; Ehrfeld, W.; Freimuth, H.; Kolle, H.; Lehr, H.; Schmidt, M.; Sigalas, M.M.; Soukoulis, C.M.; Kuhl, J.; Koenig, W.; *Appl. Phys. Lett*; **1997** (71), 1441
- [45] Serbin, J.; Egbert, A.; Ostendorf, A.; Chichkov, B.N.; Houbertz, R.; Domann, G.; Schulz, J.; Cronauer, C.; Fröhlich, L. Popall, M.; *Optics Lett.*; **2003** (28), 301
- [46] Miklyaev, Y.V.; Meisel, D.C.; Blanco, A.; von Freymann, G.; Busch, K.; Koch, W.; Enkrich, C.; Deubel, M.; Wegener, M.; *Appl. Phys. Lett*; **2003** (82), 1284
- [47] Goldberg-Gist, A.; *C&EN*; **2003** (81), 59

- [48] Müller, M.; Zentel, R.; Maka, T.; Romanov, S.G.; Sotomayor Torres, C.M.; *Chem. Mater.*; **2000** (12), 2508
- [49] Egen, M.; Zentel, R.; *Chem. Mater.*; **2002** (14), 2176
- [50] Müller, M.; Zentel, R.; Maka, T.; Romanov, S.G.; Sotomayor Torres, C.M.; *Adv. Mater.*; **2000** (12), 1499
- [51] Lopez, C.; Vazquez, L.; Meseguer, F.; Mayoral, R.; Ocana, M.; *Superl. Microstruct.*; **1997** (22), 399
- [52] Rengarajan, R.; Jiang, P.; Larrabee, D.C.; Colvin, V.; Mittleman, D.M.; *Phys. Rev. B*; **2001** (64), 205103
- [53] Zhao, Y.; Wostyn, K.; De Schaetzen, G.; Clays, K.; Hellemans, L.; Szekeres, M.; Schoonheydt, R.A.; *Appl. Phys. Lett*; **2003** (82), 3764
- [54] Egen, M.; Voß, R.; Griesebock, B.; Zentel, R.; *Chem. Mater.* im Druck
- [55] Miguez, H.; Meseguer, F.; Lopez, C.; Blanco, A.; Moya, J.S.; Requena, J.; Mifsud, A.; Fornes, V.; *Adv. Mater.*; **1998** (10), 480
- [56] Gu, Z.Z.; Fujishima, A.; Sato, O.; *Chem. Mater.*; **2002** (14), 760
- [57] Lopez, J.F.G.; Vos, W.L.; *Phys. Rev. E*; **2002** (66), 36616
- [58] Gerthsen, C.; Kneser, H.O.; “*Physik*”; Springer Verlag **1971**, Berlin
- [59] Mayoral, R.; Requena, J.; Moya, J.S.; Lopez, C.; Cintas, A.; Miguez, H.; Meseguer, F.; Vazquez, L.; Holgado, M.; Blanco, A.; *Adv. Mater.*; **1997** (9), 257
- [60] Gu, Z.Z.; Meng, Q.B.; Hayama, S.; Fujishima, A.; Sato, O.; *J. Appl. Phys.*; **2001** (90), 2042
- [61] Xu, X.; Friedman, G.; Humfeld, K.D.; Majettich, S.A.; Asher, S.A.; *Adv. Mater.*; **2001** (13), 1681
- [62] Goldenberg, L.M.; Wagner, J.; Stumpe, J.; Paulke, B.R.; Görnitz, E.; *Langmuir*; **2002** (18), 5627
- [63] Holgado, M.; Garcia-Santamaria, F.; Blanco, A.; Ibisate, M.; Cintas, A.; Miguez, H.; Serna, C.J.; Molperes, C.; Requena, J.; Mifsud, A.; Meseguer, F.; Lopez, C.; *Langmuir*; **1999** (15), 4701
- [64] Park, S.H.; Qin, D.; Xia, Y.; *Adv. Mater.*; **2001** (13), 1028
- [65] Kralchevsky, P.A.; Denkov, N.D.; Paunov, V.N.; Velev, O.D.; Ivanov, I.B.; Yoshimura, H.; Nagayama, K.; *J. Phys.: Condens. Matter*; **1994** (6), A395
- [66] Garcia-Santamaria,; Miyazaki, H.T.; Urquia, A.; Ibisate, M.; Belmonte, M.; Shinya, N.; Meseguer, F.; Lopez, C.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 1144
- [67] Göltner, C.G.; *Angew. Chem.*; **1999** (111), 3347

- [68] Stein, A.; *Microporous and Mesoporous Mat.*; **2001** (44-45), 227
- [69] Miguez, H.; Chomski, E.; Garcia-Santamaria, I.; Ibasate, M.; John, S.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Mondia, J.P.; Ozin, G.A.; Toader, O.; van Driel, H.M.; *Adv. Mater.*; **2001** (13), 1634
- [70] Blanco, A.; Chomski, E.; Grabtchak, S.; Ibasate, M.; John, S.; Leonard, S.W.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Miguez, H.; Mondia, J.P.; Ozin, G.A.; Toader, O.; van Driel, H.M.; *Nature*; **2000** (405), 437
- [71] Miguez, H.; Yang, S.M.; Tetreault, N.; Ozin, G.A.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 1805
- [72] Holland, B.T.; Blanford, C.F.; Stein, A.; *Science*; **1998** (281), 538
- [73] Schroeden, R.C.; Al-Dous, M.; Blanford, C.F.; Stein, A.; *Chem. Mater.*; **2002** (14), 3305
- [74] Wijnhoven, J.E.G.J.; Bechger, L.; Vos, W.L.; *Chem. Mater.*; **2001** (13), 4486
- [75] Vos, W.L.; van Driel, H.M.; *Phys. Lett. A*; **2000** (272), 101
- [76] Dong, W.; Bongard, H.; Tesche, B.; Marlow, F.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 1457
- [77] Wang, D.; Caruso, F.; *Adv. Mater.*; **2001** (13), 350
- [78] Egen, M.; Braun, L.; Zentel, R.; Tännert, K.; Frese, P.; Reis, O.; Wulf, M.; *Macromol. Mat. & Eng.* eingereicht
- [79] Braun, P.V.; Zehner, R.W.; White, C.A.; Weldon, M.K.; Kloc, C.; Patel, S.S.; Wiltzius, P.; *Adv. Mater.*; **2001** (13), 721
- [80] Juarez, B.H.; Rubio, S.; Sanchez-Dehesa, J.; Lopet, C.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 1486
- [81] Liang, Z.; Susha, A.S.; Caruso, F.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 1160
- [82] Subramanian, G.; Manoharan, V.N.; Thorne, J.D.; Pine, D.J.; *Adv. Mater.*; **1999** (11), 1261
- [83] Subramanian, G.; Constant, K.; Biswas, R.; Sigalas, M.M.; Ho, K.M.; *Appl. Phys. Lett.*; **1999** (74), 3933
- [84] Joannopoulos, J.D.; <http://ab-initio.mit.edu/photons/micropolis.html>
- [85] Foresi, J. S.; Villeneuve, P. R.; Ferrara, J.; Thoen, E. R.; Steinmeyer, G.; Fan, S.; Joannopoulos, J. D.; Kimerling, L. C.; Smith, H. I.; Ippen, E. P.; *Nature*; **1997** (390), 143
- [86] Joannopoulos J. D.; Johnson, S.G.; Mekis, A.; Fan, S.; *Computing in science & engineering*; **2001**, 38
- [87] Okubo, T.; Okuda, S.; Kimura, H.; *Coll. Polym. Sci.*; **2002** (280), 1001
- [88] Henderson, S.I.; Mortensen, T.C.; Underwood, S.M.; van Megen, W.; *Physica A*; **1996**, 102

- [89] Kegel, W.K.; Dhont, J.G.K.; *J. Chem. Phys.*; **2000** (112), 3431
- [90] van Blaaderen, A.; Ruel, R.; Wiltzius, P.; *Nature*; **1997** (385), 321
- [91] Ozin, A.G.; Yang, S.M.; *Adv. Funct. Mater.*; **2001** (11), 95
- [92] Yang, S.M.; Miguez, H.; Ozin, A.G.; *Adv. Funct. Mater.*; **2002** (12), 425
- [93] Lu, G.; Chen, X.; Yao, J.; Li, W.; Zhang, G.; Zhao, D.; Yang, B.; Shen, J.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 1799
- [94] Smay, J.E.; Gratson, G.M.; Shepherd, R.F.; Ceserano III, J.; Lewis, J.A.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 1279
- [95] Yin, Y.; Lu, Y.; Gates, B.; Xia, J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2001** (123), 8718
- [96] Yin, Y.; Xia, J.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 605
- [97] Kumacheva, E.; Golding, R.K.; Allard, M.; Sargent, E.H.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 221
- [98] Zheng, H.; Lee, I.; Rubner, M.F.; Hammond, P.T.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 569
- [99] Fustin, C.A.; Glasser, G.; Spiess, H.W.; Jonas, U.; *Adv. Mater.*; **2003** (15), 1025
- [100] Ferrand, P.; Egen, M.; Griesebock, B.; Ahopelto, J.; Müller, M.; Zentel, R.; Romanov, S. G.; Sotomayor Torres, C. M.; *Appl. Phys. Letters*; **2002** (81), 2689
- [101] Ferrand, P.; Egen, M.; Zentel, R.; Seekamp, J.; Romanov, S. G.; Sotomayor Torres, C.M.; *Adv. Mater.* (eingereicht)
- [102] Lee, W.; Pruzinsky, S.A.; Braun, P.V.; *Polym. Preprints*; **2002** (43), 31
- [103] Pruzinsky, S.A.; Lee, W.; Lee, Y.J.; Braun, P.V.; *Polym. Preprints*; **2002** (43), 15
- [104] Lee, W.; Pruzinsky, S.A.; Braun, P.V.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 271
- [105] Taton, T.A.; Norris, D.J.; *Nature*; **2002** (416), 685
- [106] Gates, B.; Xia, J.; *Adv. Mater.*; **2001** (13), 1605
- [107] Ballato, J.; *J. Opt. Soc. Am. B*; **2000** (17), 219
- [108] Mach, P.; Wiltzius, P.; Megens, M.; Weitz, D.A.; Lin, K.H.; Lubensky, T.C.; Yodh, A.G.; *Polym. Preprints*; **2002** (43), 23
- [109] Lyon, L.A.; Kong, S.B.; Eustis, S.; Debord, J.D.; *Polym. Preprints*; **2002** (43), 24
- [110] Hu, Z.; Lu, X.; Gao, J.; *Adv. Mater.*; **2001** (13), 1708
- [111] Pan, G.; Kesavamoorthy, R.; Asher, S.A.; *Phys. Rev. Lett.*; **1997** (78), 3860
- [112] Lyon, L.A.; Debord, J.D.; *J. Phys. Chem.*; **2000** (104), 6327
- [113] Lee, K.; Asher, S.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2000** (122), 9534
- [114] Gates, B.; Park, S.H.; Xia, J.; *Adv. Mater.*; **2000** (12), 653
- [115] Holtz, J.H.; Asher, S.A.; *Nature*; **1997** (389), 829
- [116] Leonard, S.W.; Mondia, J.P.; van Driel, H.M.; Toader, O.; John, S.; *Phys. Rev. B*; **2000** (61), 2389

- [117] Luther, B.J.; Springer, G.H.; Higgins, D.A.; *Chem. Mater.*; **2001** (13), 2281
- [118] Chao, C.; Ober, C.K.; Osuji, C.; Thomas, E.L.; *Polym. Preprints*; **2002** (43),13
- [119] Mertens, G.; Röder, T.; Schweins, R.; Huber, K.; Kitzerow, H.S.; *Appl. Phys. Lett.*; **2002** (80), 1885
- [120] Ruhl, T.; Hellmann, G.P.; *Macromol. Chem. Phys.*; **2001** (202), 3502
- [121] Iwayama, Y.; Yamanaka, J.; Takiguchi, Y.; Takasaka, M.; Ito, K.; Shinohara, T.; Sawada, T.; Yonese, M.; *Langmuir*; **2003** (19), 977
- [122] Sumioka, K.; Kayashima, H.; Tsutsui, T.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 1284
- [123] Foulger, S.H.; Jiang, P.; Lattam, A.; Smith, Jr., D.W.; Ballato, J.; Dausch, D.E.; Grego, S.; Stoner, B.R.; *Adv. Mater.*; **2003** (15), 685
- [124] Müller, M.; Zentel, R.; Maka, T.; Romanov, S. G.; Sotomayor Torres, C. M.; *Chem. Mater.*; **2000** (12), 2508
- [125] Megens, M.; Wijnhoven, J.E.G.J.; Lagendijk, A.; Vos, W.L.; *J. Opt. Soc. Am. B*; **1999** (16), 1403
- [126] Romanov, S. G.; Maka, T.; Sotomayor Torres, C. M.; Müller, M.; Zentel, R.; *Appl. Phys. Lett*; **1999** (75), 1057
- [127] Yoshino, K.; Lee, S.B.; Tatsuhara, S.; Kawagishi, Y.; Ozaki, M.; Zakhidov, A.A.; *Appl. Phys. Lett*; **1998** (73), 3506
- [128] Shkunov, M.N.; Vardeny, Z.V.; DeLong, M.C.; Polson, R.C.; Zakhidov, A.A.; Baughman, R.H.; *Adv. Funct. Mater.*; **2002** (12), 21
- [129] Ozaki, M.; Kasano, M.; Ganzke, D.; Haase, W.; Yoshino, K.; *Adv. Mater.*; **2002** (14), 306
- [130] Yoshino, K.; Tatsuhara, S.; Kawagishi, Y.; Ozaki, M.; Zakhidov, A.A.; Vardeny, Z.V.; *Jpn. J. Appl. Phys.*; **1998** (37), 1187
- [131] Sandoghar, V.; Treussart, F, Hare, J.; Lefevre-Seguin, V.; Raimond, J.M.; Haroche, S.; *Phys. Rev. A*; **1996** (54), 1777
- [132] Petrov, E.P.; Bogomolov, V.N.; Kalosha, I.I.; Gaponenko, S.V.; *Phys. Rev. Lett.*; **1998** (81), 77
- [133] Lemmer, U.; Kallinger, C.; Feldmann, J.; *Phys. Blätter*; **2000** (56), 25
- [134] Noda, S.; Baba, T.; “*Roadmap on Photonic Crystals*”; Kluwer **2003**, Boston
- [135] Stöber, W.; Fink, A.; *J. Coll. Interf. Sci.*; **1968** (26), 62
- [136] van Blaaderen, A.; Vrij, A.; *J. Coll. Interf. Sci.*; **1993** (156), 1
- [137] Lechner, M.D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E.H.; “*Makromolekulare Chemie*”, Birkhäuser Verlag **1993**; 1. Auflage, Basel

- [138] Harkins, W.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1947** (69), 1428
- [139] Smith, W.V.; Ewart, R.H.; *J. Chem. Phys.*; **1948** (16), 592
- [140] Goodwin, J.W.; Hearn, J.; Ottewill, R.H.; *Coll. Polym. Sci*; **1974** (252), 464
- [141] Goodwin, J.W.; Ottewill, R.H.; Pelton, R.; Vianello, G.; Yates, D.E.; *Brit. Polym. J.*; **1978** (10), 173
- [142] Miller, C.M.; Clay, P.A.; Gilbert, R.G.; El-Aasser, M.S.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*; **1997** (35), 989
- [143] Lovell, P.A.; El-Aasser, M.S.; “*Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*”, John Wiley & Sons **1997**; New York
- [144] Feeney, P.J.; Napper, D.H.; Gilbert, R.G.; *J. Coll. Interf. Sci.*; **1987** (118), 493
- [145] Casey, B.S.; Morrison, B.R.; Gilbert, R.G.; *Prog. Polym. Sci.*; **1993** (18), 1041
- [146] Fitch, R.M.; Tsai, C.; *Polym. Lett.*; **1970** (8), 703
- [147] Feeney, P.J.; Napper, D.H.; Gilbert, R.G.; *Macromol.*; **1987** (20), 2922
- [148] Kühn, I.; Tauer, K.; *Macromol.*; **1995** (28), 8122
- [149] Tauer, K.; Kühn, I.; *Macromol.*; **1995** (28), 2236
- [150] Peach, S.; *Macromol.*; **1998** (31), 3372
- [151] Lok, K.P.; Ober, C.K.; *Can. J. Chem.*; **1985** (63), 209
- [152] Ober, C.K.; Lok, K.P.; *Macromol.*; **1987** (20), 268
- [153] Almog, Y.; Reich, S.; Levy, M.; *Brit. Polym. J.*; **1982** (14), 131
- [154] Barrett, K.E.J.; Thomas, H.R.; *J. Polym. Sci.*; **1969** (7), 2621
- [155] Lu, Y.Y.; El-Aasser, M.S.; Vanderhoff, J.W.; *J. Polym. Sci.*; **1988** (26), 1187
- [156] Barrett, K.E.J.; *Brit. Polym. J.*; **1973** (5), 259
- [157] „*Polymer Handbook*”; Wiley Interscience **1998**, 3rd edition, New
- [158] Berend, K.; Richtering, W.; *Coll. Surf. A*; **1995** (99), 101
- [159] Senff, H.; Richtering, W.; *J. Chem. Phys.*; **1999** (111), 1705
- [160] Paulsson, M.; Singh, S.K.; *J. Pharmaceutical Sci.*; **1999** (88), 406
- [161] Schöpe, H.J.; Palberg, T.; *J. Coll. Interf. Sci.*; **2001** (234), 149
- [162] Rodriguez, B.E.; Kaler, E.W.; Wolfe, M.S.; *Langmuir*; **1992** (8), 2382
- [163] Laun, H.M.; *Angew. Makromol. Chem.*; **1984** (123/124), 335
- [164] Richtering, W.; Müller, H.; *Langmuir*; **1995** (11), 3699
- [165] Schärfl, W.; *Adv. Mater.*; **2000** (12), 1899
- [166] Saunders, B.R.; Vincent, B.; *Adv. Coll. Interf. Sci.*; **1999** (80), 1
- [167] Li, W.H.; Stöver, D.H.; *Makromol.*; **2000** (33), 4360
- [168] Sütterlin, N.; *Makromol. Chem. Suppl.*; **1985** (10/11), 403

- [169] Theato, P.; Dissertation, Mainz **2001**
- [170] Griesebock, B.; Diplomarbeit, Wuppertal, **2001**
- [171] Griesebock, B.; Egen, M.; Zentel, R.; *Chem. Mater.*; **2002** (14), 4023
- [172] Voß, R.; Diplomarbeit, Mainz **2002**
- [173] Ferrand, P.; Minty, M.J.; Egen, M.; Ahopelto, J.; Zentel, R.; Romanov, S.G.; Sotomayor Torres, C.M.; *Nanotech.*; **2003** (14), 323
- [174] Xia, Y.; Tien, J.; Whitesides, G.M.; *Langmuir*; **1996** (12), 4033
- [175] Romanov, S. G.; Maka, T.; Solovyev, V. G.; Ferrand, P.; Sotomayor Torres, C. M.; Müller, M.; Egen, M.; Zentel, R.; Gaponik, N.; Eychmüller, A.; Rogach, A.L.; Manzanares-Martinez, J.; Cassagne, D.; “*Materials and Devices for Optoelectronics and Microphotonics*”, Eds: R.B. Wehrspohn, S. Noda, C. Soukoulis, R. März, *MRS Proc.* **2002**, 722, L7.7.1-6
- [176] Egen, M.; Diplomarbeit, Wuppertal **2000**
- [177] Orthegraven, J.; Piazza, R.; Bartsch, E.; *Macromol. Symp.*; **2000** (151), 515
- [178] Chiantore, O.; Lazzari, M.; Aglietto, M.; Castelvetro, V.; Ciardelli, F.; *Polym. Degradation & Stability*; **2000** (67), 461
- [179] Lazzari, M.; Chiantore, O.; Castelvetro, V.; *Polym. Int.*; **2001** (50), 863
- [180] Pan, G.; Tse, A.S.; Kesavamoorthy, R.; Asher, A.S.; *J Am. Chem. Soc.*; **1998** (120), 6518
- [181] Koenderink, G.H.; Sacanna, S.; Pathmamanoharan, C.; Rasa, M.; Philipse, A.P.; *Langmuir*; **2001** (17), 6086
- [182] Härtl, W.; Zhang-Heider, X.; *J. Coll. Interf. Sci.*; **1997** (185), 398
- [183] Nakamura, Y.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1988**, 477
- [184] Müller, H.; Müller, I.; Nuyken, O.; Strohrriegel, P.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; **1992** (13), 289
- [185] Frese, P.; Tännert, K.; Wulf, M.; Zentel, R.; Egen, M.; Patent US 10/441,371, eingereicht in den USA am 19.05.2003
- [186] Wirick, M.G.; Waldman, M.H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **1970** (14), 579

Publikationsliste

Veröffentlichungen

- [1] Tuning the properties of photonic films from polymer beads by chemistry
M. Egen, R. Zentel
Chem. Mater 14, 2176 - 2183 (2002)

- [2] Photonic crystals based on two-layer opaline heterostructures
S.G. Romanov, T. Maka, V.G. Solovyev, P. Ferrand, C.M. Sotomayor Torres
B. Griesebock, **M. Egen**, M. Müller, R. Zentel, N. Gaponik, A. Eychmüller, A.L.
Rogach, J. Manzanares-Martinez, D. Cassagne
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 722, L7.7.1 -L7.7.6 (2002)

- [3] Self-assembly of three-dimensional photonic crystals on structured silicon wafers
P. Ferrand, **M. Egen**, B. Griesebock, J. Ahopelto, M. Müller, R. Zentel,
S. G. Romanov, and C. M. Sotomayor Torres
Appl. Phys. Letters 81(15), 2689-2691 (2002)

- [4] Large photonic films by crystallization on fluid substrates
B. Griesebock, **M. Egen**, R. Zentel
Chem. Mater. 14, 4023 - 4025 (2002)

- [5] Micromoulding of three-dimensional photonic crystals on silicon substrates
P. Ferrand, M.J. Minty, **M. Egen**, J. Ahopelto, R. Zentel, S.G. Romanov,
C.M. Sotomayor Torres
Nanotech. 14, 323 – 326 (2003)

- [6] Heterostructure of polymer photonic crystal films
M. Egen, R. Voß, B. Griesebock, R. Zentel, S. Romanov, C.M. Sotomayor Torres
Chem. Mater. (im Druck)

- [7] Artificial opals as effect pigments
M. Egen, L. Braun, R. Zentel, K. Tännert, P. Frese, O. Reis, M. Wulf
Macromolecular Materials & Engineering (eingereicht)
- [8] Defect engineering in three-dimensional photonic crystals by direct electron-beam writing on opal films
P. Ferrand, **M. Egen**, R. Zentel, J. Seekamp, S. G. Romanov and C.M. Sotomayor Torres
Adv. Mater. (eingereicht)

Patent

Mehrschicht-Lackierung mit Effektpigmenten (in Zusammenarbeit mit Du Pont Performance Coatings)

P. Frese, K. Tännert, M. Wulf, R. Zentel, **M. Egen**

Eingereicht in den USA am 19.05.2003

US 10/441,371

Buchbeitrag

Photonic Crystals – Advances in Design, Fabrication and Characterization

Preparation of Opaline Materials

M. Egen, R. Zentel, P. Ferrand, S. Eiden, G. Maret, F. Caruso

Busch et al. (Eds.), Wiley-VCH

Veröffentlichung: Frühjahr 2004

Lebenslauf

Name Marc Egen
Anschrift Gustav-Adolf-Strasse 16
65195 Wiesbaden
Telefon 0611/5325312
E-Mail egen@mail.uni-mainz.de
Geburtsdatum 25.09.1974
Geburtsort Wuppertal
Familienstand ledig, keine Kinder
Eltern Vater: Heinz-Günter Egen, Rentner
Mutter: Ursel Egen, Heimtextilien-Verkäuferin

Ausbildung

09/1981 – 07/1985 Besuch der Grundschule in Wuppertal-Beyenburg
09/1985 – 06/1994 Besuch des Gymnasiums in Wuppertal-Oberbarmen
Allgemeine Hochschulreife

07/1994 – 09/1995 Zivildienst bei der Johanniter Unfallhilfe e.V.
Wuppertal-Unterbarmen
Ausbildung zum Rettungssanitäter

10/1995 – 09/2000 Studium der Chemie an der
Universität/Gesamthochschule Wuppertal
Diplom
07/1998 – 12/1998 Auslandssemester an der
Cornell University, Ithaca, NY, USA bei Prof. Dr. C.K. Ober
als Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes

seit 10/2000 Promotionsstudent am Institut für Organische Chemie
(Arbeitskreis Prof. Dr. Zentel) an der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

02/2002 - 03/2002 Forschungsaufenthalt an der Cornell University, NY, USA
Promotion September 2003