

Von Polymerkolloiden zu photonischen Materialien

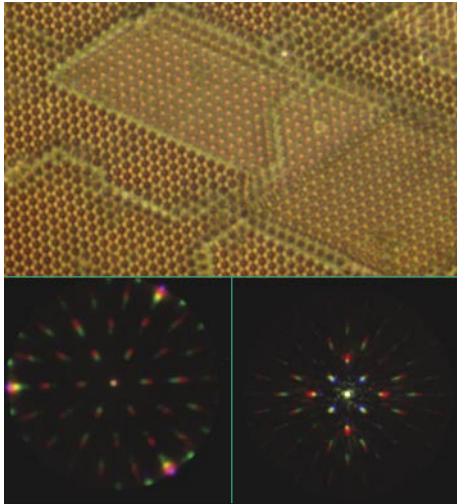


Abb. 1 Kolloidkristalle aus 2,75 µm PS-Partikeln und typische Beugungsbilder einzelner Kristalldomänen

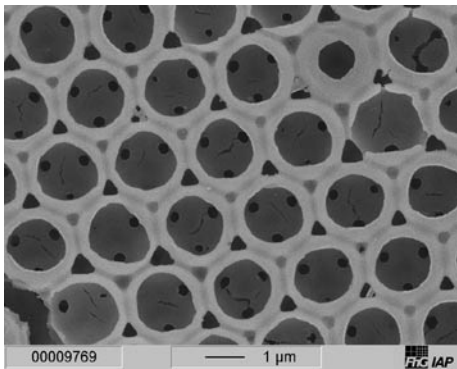


Abb. 2 Inverse Opalstruktur, erzeugt durch Auslösen monodisperser Polystyrolpartikel (2,3 µm Durchmesser) aus einer Silica-Matrix (REM-Bild: Dr. Manfred Pinnow, Fraunhofer IAP)

Strukturen mit beeindruckenden Farbeffekten

Polymere Nano- oder Mikropartikel einheitlicher Form und Größe, wie sie durch Emulsionspolymerisation erhalten werden, lassen sich zu hochgeordneten, kristallähnlichen Strukturen organisieren. Die Eigenschaften so erzeugter selbstorganisierter Funktionsmaterialien sind weniger durch das Material ihrer Bausteine, sondern vielmehr durch ihre Größe, gegenseitige Anordnung und Oberflächenfunktionalität bestimmt. Haben die Strukturbausteine die Größenordnung der Lichtwellenlänge, so führt die Lichtbeugung an den Gitterebenen der Kolloidkristalle zu ausgeprägten Farbeffekten, wie sie aus der Natur vom Opal oder den Strukturfarben bestimmter Insektenflügel bekannt sind. Neben möglichen Anwendungen für dekorative Effekte in Fahrzeuglacken oder der Kosmetik besitzen diese Materialien Potenzial in der Optik und Optoelektronik als Sensorelemente, Wellenleiter, optische Schalter und Lasermaterialien, sowie darüber hinaus in Kompositmaterialien bis hin zu makroporösen Membranen. Prominen-

teste Vertreter sind die aus räumlich-periodischen Brechzahlstrukturen aufgebauten »Photonischen Kristalle«, die eine Lichtausbreitung nur in bestimmten Richtungen und Frequenzbändern zulassen (photonic band gap materials).

Selbstorganisation als Konstruktionsprinzip

Da die Herstellung derartiger 3D-Gitter mit mikrolithographischen oder holographischen Verfahren (»top-down«) extrem aufwendig ist, stellt der »bottom-up«-Aufbau durch Selbstorganisation monodisperser Partikel eine einfache Alternative dar. Dem Nachteil der begrenzten Perfektion dieser »gewachsenen« Kristalle steht der Vorteil gegenüber, dass durch einfache Variation der verwendeten Partikelgröße optische Materialien für Einsatzgebiete vom UV- bis in den IR-Bereich zugänglich werden (Abb. 3).

Die Selbstorganisation von Latexpartikeln zu optischen Funktionsmaterialien wurde in den letzten Jahren innerhalb von zwei BMBF-geförderten Projekten untersucht. Im Verbundvorhaben »Maßgeschneiderte Polymerlatices und ihre Selbstorganisation zu Partikelarrays für Anwendungen in der optischen Informationsverarbeitung und Sensorik« wurde die bottom-up-Strategie zum Aufbau dreidimensionaler optischer Gitter mit definierter Gitterkonstante und Schichtstruktur verfolgt, während das Projekt »Thermisch schaltbare Kern-Schale-Latexteilchen in gelixierten kolloidalen Kristallen« auf die Implementierung von Schaltfunktionen durch den Einbau von thermoreversiblen Gelmaterialien in Kolloidkristalle zielte.

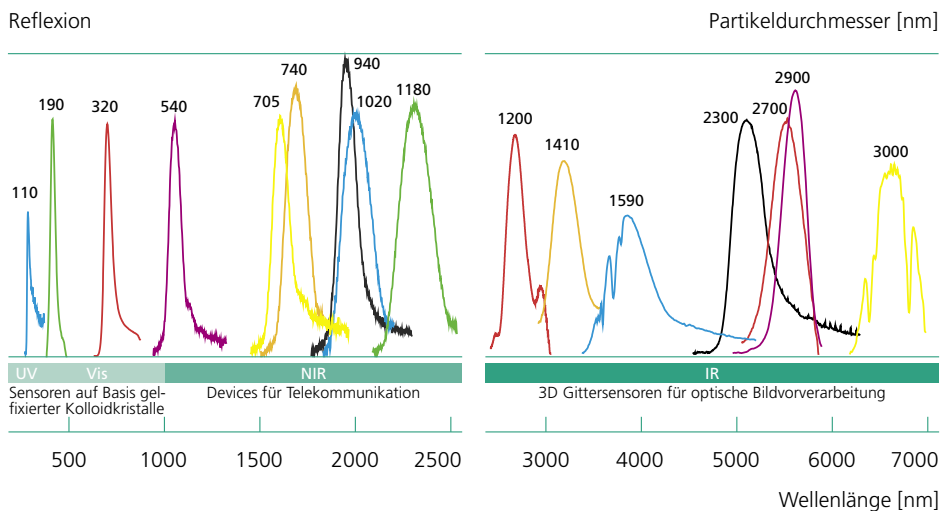


Abb. 3 (links) Die Größe der Polymerpartikel bestimmt die Lage des Bragg-Peaks im Spektrum und damit das potentielle Anwendungsgebiet des optischen Funktionsmaterials

Latexpartikel maßgeschneidert

Voraussetzung war jeweils die Bereitstellung von Polymerpartikeln der geforderten Größe und Qualität. Letzteres betrifft nicht nur die Monodispersität der Teilchen, sondern auch die Kontrolle der elektrischen Ladung und chemischen Funktionalität der Partikeloberfläche, welche den Mechanismus der Selbstorganisation deutlich beeinflussen. Durch unterschiedliche Verfahren der Emulsions- und Dispersionspolymerisation in wässrigen und organischen Medien wurden monodisperse Partikel (Polydispersität <2 % bis <10 %) auf Basis von Styren und Acrylaten im Größenbereich zwischen ca. 50 und 5000 nm mit gezielt eingestellter Oberflächenladung und -funktionalität synthetisiert. Die Bandbreite der Modifizierungen reicht von der Funktionalisierung mit unterschiedlich hydrophilen (Hydroxy-, Carboxyl, Amino-, Thiol-) oder reaktiven (Epoxy-, Aldehyd-) Gruppen, über Kern-Schale-Aufbauten bis zur Pfropfung von stabilisierenden wasserlöslichen Makromolekülen. Ein Schwerpunkt war die Entwicklung von Synthesestrategien für monodisperse Partikel im oberen Größenbereich ($>1\mu\text{m}$), welche für die Herstellung von Multischicht-Partikelarrays als 3D-Transmissionsgitter von besonderem Interesse waren. Wir konnten zeigen, dass die sterische Stabilisierung mit hydrophilen Polymerketten die Selbstorganisation dieser »großen« Polymerkugeln unterstützt, da so die laterale Mobilität der von Natur aus wenig beweglichen Teilchen bis zur Abscheidung in ihrer endgültigen Kristallgitterposition gewährleistet wird.

Zur Herstellung der Partikelarrays wurden unterschiedliche Abscheidetechniken entwickelt, wie Sedimentation, hydrodynamischer Fluss unter eingeschränkter Geometrie und Vertikalabscheidung beim Verdunsten des Dispersionsmittels. Es

wurden bis zu einige cm^2 -große und 1 bis 50 Partikelschichten dicke hochgeordnete Filme mit außergewöhnlichen optischen Eigenschaften erzeugt. Strukturuntersuchungen mittels Mikroskopie, Lichtbeugung und Spektroskopie ergaben, dass diese aus bis zu $10^4 \mu\text{m}^2$ -großen monokristallinen Domänen aufgebaut sind, welche vorzugsweise Stapel aus hexagonal dicht gepackten Partikelebenen darstellen (fcc, hcp oder rhcp-Kristallstrukturen).

Anhand der charakteristischen Beugungsbilder in Transmission wurde insbesondere die Wirkung der dritten Gitterkonstante (z-Richtung) herausgearbeitet. Mit zunehmender Anzahl der Schichten erfolgt eine Umverteilung der Lichtintensität auf bevorzugte Beugungsspot und Wellenlängen, in Analogie zur von Laue-Diffraktion von weißem Röntgenlicht an atomaren Kristallen. Auf diesem Effekt basieren Sensorikkonzepte zur diffraktiv-optischen Farbverarbeitung sowie zur Klassifizierung globaler Bildinformationen in der Bildvorverarbeitung.

Inverse Opale

Kolloidkristalle lassen sich durch Auffüllen der Partikelzwischenräume mit geeigneten Materialien (Flüssigkeiten, Gele, vernetzende Polymere) vielfältig modifizieren sowie mechanisch stabilisieren. Nach Herauslösen der Polymerkugeln aus der ausgehärteten Matrix, die wir auf einfache Weise durch Co-Abscheidung von monodispersen Polystyrolkugeln mit Silica-Nanopartikeln abgestimmter Größe und Konzentration realisieren konnten, entsteht eine offenporige inverse Opalstruktur (Abb. 2). Durch Füllen der Poren mit unterschiedlich lichtbrechenden Materialien lassen sich die photonischen Eigenschaften dieser Gitter einstellen. Solche »makroporösen Materialien« sind wegen ihrer sehr definierten Porenstruktur auch als Trenn- und Trägermaterialien von Interesse.

Kontakt



Dr. Eckhard Görnitz
Dr. Bernd-Reiner Paulke
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 02
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00
E-Mail: eckhard.goernitz@iap.fraunhofer.de

Interne Zusammenarbeit

Forschungsbereich Funktionale Polymersysteme
AG Polymerphotochemie
PD Dr. habil. Joachim Stumpe
Dr. Leonid M. Goldenberg
Dr. Jürgen Wagner
Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 12 59
Fax: +49 (0) 331 / 568 - 32 59
E-Mail: joachim.stumpe@iap.fraunhofer.de

Förderung

Bundesministerium für Bildung und Forschung
Förderkennzeichen 03N8613 u. 03C0300A/B

Kooperation

CORRSYS-DATRON Sensorsysteme GmbH, Wetzlar
Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik e.V., Teltow

Literatur

- [1] M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz:
Optical properties of ordered arrays of large latex particles, *Physica E*, 17 (2003) 433–435
[2] M. Goldenberg, Byung Duk Jung, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz:
Preparation of ordered arrays of layer-by-layer modified latex particles, *Langmuir*, 19 (2003) 205–207