

Untersuchungen zu superhydrophobem und elastischem Verhalten von Poly(*para*-xylylen)en aus der Gasphase

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und
Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Tobias Moss

aus Nordhorn

Bayreuth, 2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2013 bis Juni 2017 in Bayreuth am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Andreas Greiner angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 03.04.2018

Zulassung durch das Leitungsgremium: 16.05.2018

Wissenschaftliches Kolloquium: 28.01.2019

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Dirk Schüler

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Andreas Greiner (Erstgutachter)

Prof. Dr. Georg Papastavrou (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Birgit Weber (Vorsitz)

Prof. Dr. Peter Strohriegl

„Was wir wissen, ist ein Tropfen – was wir nicht wissen, ein Ozean“

Sir Isaac Newton (1643 – 1727)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abkürzungsverzeichnis.....	V
Liste der Publikationen.....	VIII
1. Einleitung und Ziel der Arbeit	1
2. Theoretischer Hintergrund	4
2.1. Poly(<i>para</i> -xylylen).....	4
2.1.1. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von PPX.....	4
2.1.2. Funktionalisierung von PPX.....	12
2.1.3. Copolymerisation von PPX	15
2.1.4. Oberflächenmodifizierung von PPX	17
2.2. Benetzungsverhalten von Oberflächen.....	19
2.2.1. Grundlagen zu superhydrophoben Oberflächen	19
2.2.2. Benetzungsverhalten bei PPX	26
2.3. Grundlagen des Elektrosinnens.....	28
2.4. Polymerschäume	30
2.5. Elastisches Verhalten von Polymeren	32
2.5.1. Mechanische Eigenschaften von PPX.....	32
3. Ergebnisse und Diskussion	35
3.1. Superhydrophobe PPX-Oberflächen	35
3.1.1. Strukturierte Poly(<i>p</i> -xylylen) Oberflächen	36
3.1.2. Strukturierte Poly(alkyl- <i>p</i> -xylylen) Faservliese.....	67
3.1.3. Fazit	71
3.2. PPX-Beschichtung von porösen Strukturen.....	72
3.2.1. Untersuchungen von Partikelschäumen mittels CVD von PPX	72
3.2.2. Ultraleichte Schäume aus PPX mittels templat-unterstützter CVD	82

3.2.3.	PPX-Beschichtungen von offenzelligen Schäumen	86
3.2.4.	Fazit	99
3.3.	Elastisches Poly(<i>para</i> -xylylen)	101
3.3.1.	Motivation und Konzept.....	101
3.3.2.	Quervernetztes Poly(<i>butyl-p</i> -xylylen)	102
3.3.3.	Quervernetztes Poly(<i>propyl-p</i> -xylylen)	111
3.3.4.	Quervernetztes Poly(<i>pentyl-p</i> -xylylen)	112
3.3.5.	Quervernetztes Poly(<i>butyl-co-pentyl-p</i> -xylylen)	113
3.3.6.	Fazit	115
3.4.	Oberflächenmodifizierung von PPX.....	117
3.4.1.	Motivation und Konzept.....	117
3.4.2.	Oxidation mit UV-Licht	118
3.4.3.	Oxidation mit Plasma	120
3.4.4.	Fazit	122
4.	Experimentalteil.....	123
4.1.	Charakterisierungsmethoden und Instrumente.....	123
4.1.1.	Differentialkalometrie (DSC)	123
4.1.2.	Dip Coater.....	123
4.1.3.	Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	123
4.1.4.	Gaschromatographie (GC).....	123
4.1.5.	Gaschromatographie – Massenspektrometrie (GC-MS).....	124
4.1.6.	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	124
4.1.7.	Infrarotspektroskopie (IR)	124
4.1.8.	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	124
4.1.9.	Kontaktwinkelmessungen	124
4.1.10.	Lichtmikroskopie mit Digitalkamera	125

4.1.11.	Mikrocomputertomografie (μ -CT)	125
4.1.12.	Oberflächenmodifizierung im Plasmaofen	125
4.1.13.	Profilometrische Schichtdickenbestimmung	125
4.1.14.	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	126
4.1.15.	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	126
4.1.16.	Thermogravimetrische Analysen (TGA)	126
4.1.17.	Bestrahlung der Proben mit UV-Licht	127
4.1.18.	Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.....	127
4.1.19.	Zug-Dehnungs-Messungen.....	127
4.1.20.	Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS).....	127
4.2.	Chemikalien	128
4.3.	Chemische Gasphasenabscheidung von PPX	130
4.3.1.	Beschichtung mit kommerziellen Labcoatern.....	130
4.3.2.	Beschichtung mit selbstgebauter Pyrolyseapparatur	131
4.4.	Allgemeine Arbeitsvorschriften	133
4.4.1.	Auftragung des Adhäsionsvermittlers.....	133
4.4.2.	PPX-Beschichtungen von porösen Strukturen	133
4.4.3.	Brandtests nach UL94.....	134
4.4.4.	Herstellung der Elektrospinn-Lösung und Verspinnen der Lösung.....	134
4.4.5.	Beladen von PPX in überkritischem Kohlenstoffdioxid (sc-CO ₂).....	134
4.4.6.	Antibakterielle Tests.....	135
4.4.7.	Oberflächenfunktionalisierung von PPX durch grafting from mittels ATRP	135
4.5.	Synthesen von DPX-Monomeren und PPX-Polymeren	136
4.5.1.	Synthese von 4,12-Dialkyl-[2.2]paracyclophan.....	136
4.5.2.	Poly(butyl- <i>p</i> -xylylen) Synthese	138
4.5.3.	Synthese von 4-Formyl-[2.2]paracyclophan	139

4.5.4.	Synthese 4-Vinyl-[2.2]paracyclophan	140
4.5.5.	Synthese von quervernetzten PPX-Polymeren	142
4.6.	Partikel-Synthesen.....	146
4.6.1.	Poly(styrol- <i>co</i> -acrylsäure)-Partikel	146
4.6.2.	Silica-Poly(styrol- <i>co</i> -acrylsäure)-Partikel.....	147
4.6.3.	Synthese von Silberphosphat-Partikeln (Ag_3PO_4)	148
4.6.4.	Synthese von Kupferoxid-Partikeln (Cu_2O)	149
4.7.	Hydrogel-Synthese.....	150
5.	Zusammenfassung	151
6.	Abstract.....	153
7.	Danksagung.....	155
8.	Literatur.....	157
9.	Anhang	170
9.1.	Kontaktwinkelberechnungen von PPX-Oberflächen	170
9.1.1.	Kontaktwinkelberechnungen nach Pakkanen.....	170
9.1.2.	Kontaktwinkelberechnungen nach Shirtcliff	171
9.1.3.	Histogramme der unbeschichteten und beschichteten Säulen.....	172
9.2.	Elektrogesponnene Kompositpartikel	173
9.3.	Silberphosphat-Tetrapoden.....	174
9.4.	PPX-Beschichtung von offenzelligen Schäumen.....	176
9.5.	Strukturierte Poly(butyl- <i>p</i> -xylylen) Faservliese	177
9.6.	Elastisches Poly(<i>para</i> -xylylen)	178

Abkürzungsverzeichnis

A-174	Methacryloxypropyltrimethoxysilan
abs.	absolut
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i>)
äq.	Äquivalent
ATRP	engl. <i>atomic transfer radical polymerization</i>
a. u.	willkürliche Einheiten (engl. <i>arbitrary units</i>)
CA	Kontaktwinkel (engl. <i>contact angle</i>)
CB	Cassie-Baxter-Modell
CDCl ₃	deutertes Chloroform
CFU	koloniebildende Einheit (engl. <i>colony forming unit</i>)
cm	Zentimeter
CNT	Kohlenstoffnanoröhre (engl. <i>carbon nanotube</i>)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl. <i>chemical vapour deposition</i>)
d	Duplett (NMR)
δ	chemische Verschiebung (NMR)
dd	doppeltes Duplett (NMR)
DLS	dynamische Lichtstreuung (engl. <i>dynamic light scattering</i>)
DOF	Verschweißungsgrad (engl. <i>degree of fusion</i>)
DPX-N	[2.2]Paracyllophan
DPX-C	Dichlor[2.2]Paracyclophan
DSC	Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
EPP	expandiertes Polypropylen (engl. <i>expanded polypropylene</i>)
EPS	expandiertes Polystyrol (engl. <i>expanded polystyrene</i>)
EtOH	Ethanol
f	Flächenanteil der einzelnen Phasen während der Benetzung
F _{max}	maximale Kraft
GC	Gaschromatographie
Gew%	Gewichtsprozent
GPa	Gigapascal
GPC	Gelpermeationschromatographie

Abkürzungsverzeichnis

h	Stunden
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HMTETA	1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante im NMR
LCST	Untere kritische Lösungstemperatur (engl. <i>lower critical solution temperature</i>)
m	Multipllett (NMR)
MEMS	Mikrosysteme (engl. <i>microelectronic mechanical systems</i>)
MPa	Megapascal
MS	Massenspektrometrie
µm	Mikrometer
N	Newton
NIPAM	<i>N</i> -Isopropylacrylamin
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
nm	Nanometer
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PEI	Polyethylenimin
PNIPAM	Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamid)
ppm	engl. <i>parts per million</i>
PPX	Poly(<i>para</i> -xylylen)
PPX-C	Poly(chlor- <i>para</i> -xylylen)
PPX-D	Poly(dichlor- <i>para</i> -xylylen)
PPX-N	Poly(<i>para</i> -xylylen)
PTFE	Poly(tetrafluorethylen) (Handelsname Teflon)
PVA	Poly(vinylalkohol)
OAD	engl. <i>oblique angle deposition</i>
OEGMA	Oligo(ethylglykol)methylethermethacrylat
r	Rauigkeitsfaktor
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R _h	hydrodynamischer Radius
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. <i>revolutions per minute</i>)

Abkürzungsverzeichnis

s	Sekunden
s	Singulett (NMR)
sc-CO ₂	superkritisches Kohlenstoffdioxid
t	Triplett (NMR)
T _{5%}	Temperatur des 5%igen Abbaus
T _{Band}	Temperatur am Heizband der Pyrolyseapparatur
T _{Dep}	Abscheidetemperatur
T _g	Glasübergangstemperatur
T _{max}	Maximal Temperatur des Abbaus
T _{Pyr}	Pyrolysetemperatur
T _{Trans}	Temperatur der Transportzone der Pyrolyseapparatur
T _{Vap}	Verdampfungstemperatur
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar (engl. <i>visible</i>)
W	Wenzel-Modell
θ	Kontaktwinkel
μ-CT	Mikrocomputertomografie

Liste der Publikationen

1. Ultralight sponges of poly(*para*-xylylene) by template-assisted chemical vapour deposition

Tobias Moss, Ilka E. Paulus, Daniel Raps, Volker Altstädt, Andreas Greiner
e-Polymers **17**, 255–262 (2017)

2. Hierarchically Structured Poly(alkyl-*p*-xylylene) Nonwovens with Superhydrophobic Properties

Ilka E. Paulus, Tobias Moss, Andreas Greiner
Macromol. Mater. Eng. **301**, 1225–1231 (2016).

3. Ultralight open cell polymer sponges with advanced properties by PPX CVD coating

Gaigai Duan, Shaohua Jiang, Tobias Moss, Seema Agarwal, Andreas Greiner
Polym. Chem. **7**, 2759–2764 (2016).

4. Elastic PPX Polymer Coatings made by Chemical Vapor Deposition

Tobias Moss, Andreas Greiner
In Bearbeitung.

5. Functionalization of Poly(*para*-xylylene)s – Opportunities and Challenges (Review Article)

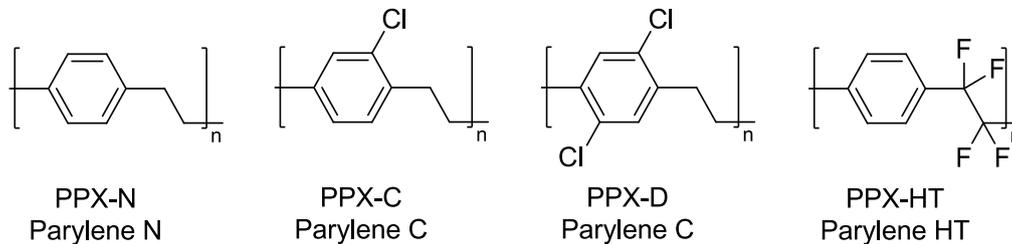
Tobias Moss, Andreas Greiner
In Bearbeitung.

1. Einleitung und Ziel der Arbeit

Die Synthese von Polymeren aus der Gasphase gewann in den letzten Jahren vermehrt das Interesse der Wissenschaft aufgrund der außergewöhnlichen Eigenschaften, welche aus der speziellen Herstellungstechnik resultieren¹⁻³. So können beispielsweise auch hochkomplexe Strukturen mit einer sehr gleichmäßigen Polymerschicht versehen werden. Polymere, die bereits seit einigen Jahrzehnten mittels chemischer Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapour deposition, CVD*) hergestellt werden, gehören zur Klasse der Poly(*para*-xylylen)e. Sie besitzen hervorragende Eigenschaften wie hohe Transparenz, gute Lösungsmittelbeständigkeit und sie finden vor allem als Schutzbeschichtung Verwendung. So können antike Artefakte⁴, Elektronikbauteile⁵, oder – aufgrund der guten Biokompatibilität – auch medizinische Geräte⁶ vor äußeren Einflüssen geschützt werden. Die Beschichtung eignet sich ebenfalls um das Auslaugen von Additiven aus Elastomeren zu verhindern⁷.

Das Polymer Poly(*para*-xylylen) (PPX) wurde eher zufällig von Szwarz bei Untersuchungen von *para*-Xylol entdeckt^{8,9}, wobei anfangs nur sehr geringe Ausbeuten des Polymers erhalten wurden. Durch die Entwicklung des sogenannten Gorham-Prozesses, bei dem das cyclische *para*-Xylol Dimer [2.2]Paracyclophan als Startmaterial verwendet wurde, wurde der Weg zur industriellen Anwendung von PPX geebnet¹⁰. Es wurden nun quantitative Umsätze erhalten und während des Prozesses traten keine Nebenreaktionen mehr auf, wodurch ein sehr reines Produkt entstand. Die Markteinführung durch Union Carbide in den 1970er Jahren erfolgte unter dem Handelsnamen Parylene. Es wurden damals bereits über 20 verschiedene Parylene-Typen entwickelt, wovon jedoch lediglich drei als kommerziell nutzbar eingestuft wurden⁷. Hierbei handelt es sich um das unsubstituierte Poly(*para*-xylylen) oder Parylene N und die chlorierten Derivate Parylene C und D (Schema 1). Später wurde das fluorierte Parylene HT entwickelt und auf den Markt gebracht, da es bessere thermische und UV Beständigkeiten aufweist⁷. Kommerziell sind inzwischen weitere Derivate wie beispielsweise amino- oder aminomethyl-funktionalisiertes PPX erhältlich, allerdings konnten sich diese noch nicht am Markt etablieren. Da PPXe transparent sind, ist eine erfolgreiche Beschichtung oft schwer nachzuweisen. Aus diesem Grund wurde die Einführung von fluoreszierenden Additiven in die PPX-Beschichtung entwickelt, welche einen einwandfreien Nachweis für die Beschichtung ermöglichen⁷. Die Additive haben hierbei keinen Einfluss auf die elektrischen und physikalischen Eigenschaften der Beschichtung. Erst seit 2013 ist ein antimikrobielles PPX auf

dem Markt. Dieses zeigt nach 24 Stunden eine signifikante Reduzierung einer Vielzahl häufig auftretender Mikroorganismen wie *E. coli* oder *Staphylococcus aureus*⁷. Mögliche Anwendungen sind vor allem im medizinischen Bereich wie bei Kathetern oder Stents vorstellbar.



Schema 1: Chemische Strukturen der häufigsten kommerziellen Poly(*para*-xylylen)e oder auch Parylene.

Obwohl PPX bereits einen Platz am Markt für die verschiedensten Anwendungen gefunden hat, zielen aktuelle Forschungsprojekte auf eine Verbesserung der Eigenschaften oder die Erschließung neuer Anwendungen ab. Dabei können sowohl die chemische Modifizierung der Monomere bzw. Präkursoren als auch die Verarbeitungsmethode neue Eigenschaften generieren.

Das Ziel dieser Arbeit ist ebenfalls die Erschließung bzw. Ausweitung neuer Einsatzgebiete für PPX Polymere. Neben der chemischen Modifizierung im molekularen Bereich ist dabei auch die gezielte Strukturierung auf der makroskopischen Ebene untersucht worden.

Nach einem Überblick der bereits veröffentlichten Arbeiten zu PPX ist die folgende Arbeit in vier Abschnitte unterteilt. Zu Beginn jedes Abschnittes werden die Motivation und das Konzept für die nachfolgende Forschung erläutert.

Die ersten beiden Kapitel befassen sich mit der Modifikation von PPX auf der makroskopischen Ebene während die anderen beiden Kapitel von molekularen Veränderungen handeln (Abbildung 1). Im ersten Abschnitt wird die Erzeugung superhydrophober PPX-Oberflächen behandelt. Hierbei wird die Oberfläche auf der makroskopischen Skala verändert, um die Rauigkeit zu erhöhen, die das Benetzungsverhalten beeinflusst. Der nachfolgende Abschnitt thematisiert die Verwendung von porösen Templaten für die Verbesserung ihrer Eigenschaften und die Analyse der Template sowie der Erzeugung von ultraleichten PPX-Schäumen.

Da PPX als teilkristallines Polymer recht spröde ist, eignet es sich nicht besonders gut für die Beschichtung von Substraten, die mechanischen Belastungen ausgesetzt sind. Hier sind vor allem die medizintechnischen Anwendungen wie Stent-Beschichtungen von den schwachen mechanischen Eigenschaften des PPX betroffen¹¹. Daher ist die Entwicklung einer elastischen PPX-Beschichtung aus der Gasphase das Thema des dritten Abschnittes. Dazu wurde die Copolymerisation verschiedener funktionalisierter Paracyclophane als Ansatz gewählt. Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wird die Oberflächenfunktionalisierung von PPX-Filmen untersucht. Durch das Aufpfropfen eines Comonomers können so die Eigenschaften der PPX-Oberfläche gezielt verändert werden. Die maßgeschneiderte Erzeugung von Oberflächeneigenschaften gemeinsam mit den hervorragenden Eigenschaften des PPX erlaubt eine Vielzahl neuer Anwendungen besonders im medizinischen Sektor.

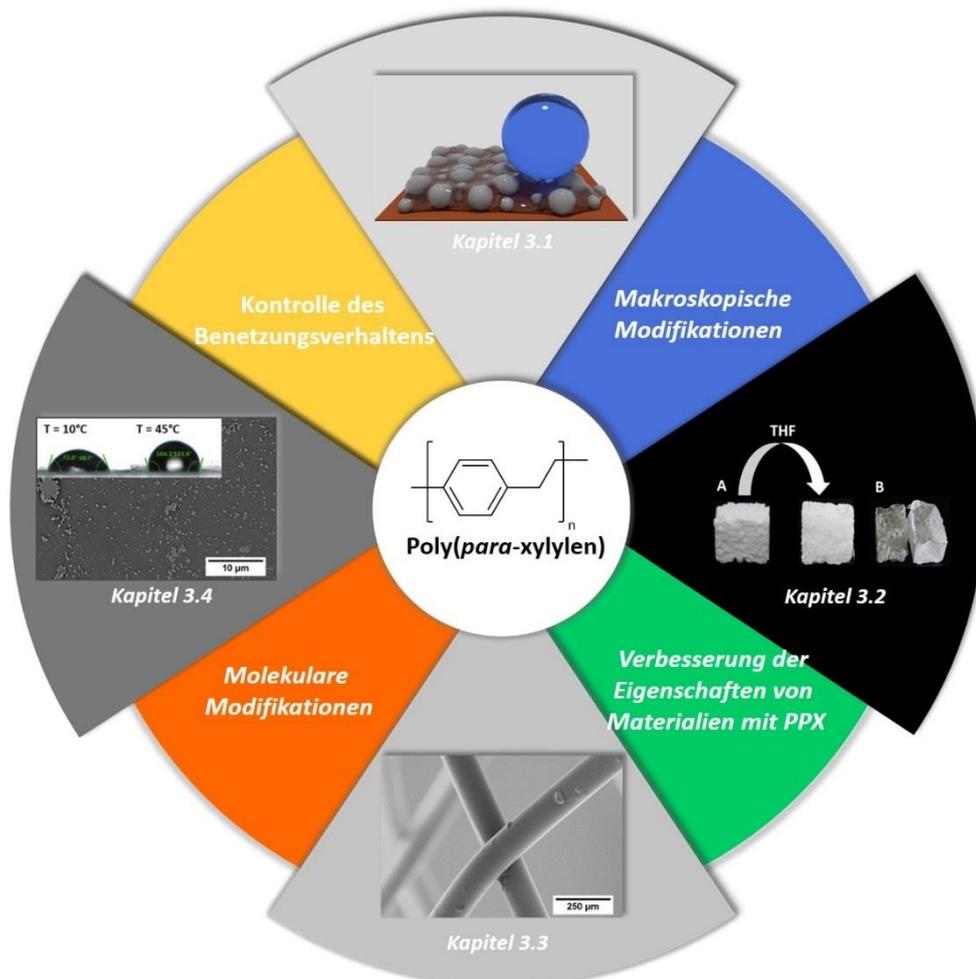


Abbildung 1: Die makroskopische und molekulare Modifikation von PPX erlauben die Kontrolle des Benetzungsverhaltens und die Verbesserung der Eigenschaften von Materialien.

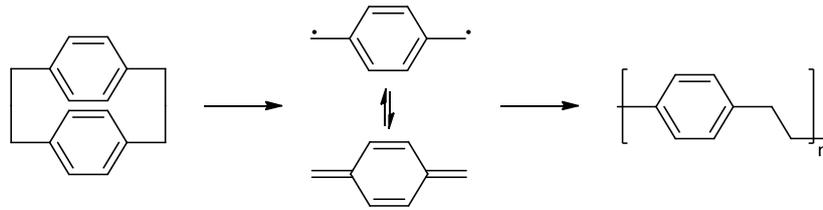
2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Poly(*para*-xylylen)

Das Polymer Poly(*para*-xylylen) kann grundsätzlich mittels zwei verschiedenen Techniken hergestellt werden: erstens mit der bereits erwähnten Gasphasenabscheidung und zweitens über nasschemischen Methoden. Die nasschemischen Verfahren bieten vor allem die Möglichkeit PPX-Copolymere und funktionalisierte Derivate herzustellen, welche teilweise löslich sind. Allerdings werden durch Abbruchs- und Übertragungsreaktionen meist niedrigere Molekulargewichte erhalten als bei der CVD. Des Weiteren ist die Synthese mittels nasschemischer Verfahren aufgrund der Unlöslichkeit einiger PPX-Derivate limitiert. Die wohl am häufigsten eingesetzte Syntheseroute ist hier die Gilch-Polymerisation, bei welcher α -Chlor-*para*-xylolderivate mit Hilfe einer starken Base wie Kalium-*tert*-butanolat einer 1,6-Dehydrohalogenierung unterzogen werden, um das Polymer PPX zu erhalten¹². Als weitere nasschemische Syntheserouten seien noch die Wurtz-Kupplung^{13,14}, Friedel-Crafts-Reaktion¹³ und die Hoffmann-Eliminierung^{13,15,16} erwähnt, ohne weiter ins Detail zu gehen. Im Folgenden soll nun die Herstellung via chemischer Gasphasenabscheidung und die Eigenschaften des PPX näher erläutert werden.

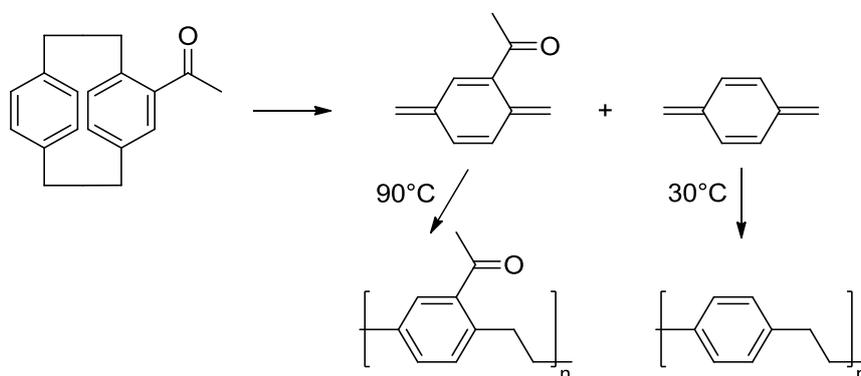
2.1.1. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von PPX

Die Herstellung von PPX aus der Gasphase kann mit unterschiedlichen Startmaterialien durchgeführt werden. Am weitesten verbreitet ist die Verwendung von [2.2]Paracyclophanen im sogenannten Gorham-Prozess. Der komplette Prozess findet bei reduziertem Druck statt. Zuerst wird das Startmaterial bei 150 – 200 °C verdampft und anschließend bei 600 – 700 °C pyrolysiert, sodass zwei Diradikale bzw. Chinodimethane entstehen (Schema 2). Diese adsorbieren bei niedrigeren Temperaturen (etwa 30 °C) auf dem zu beschichtenden Substrat, ohne dass eine flüssige Phase erkennbar wird¹⁷ und polymerisieren spontan, sodass sich das Polymer Poly(*para*-xylylen) bildet. Die spontane Polymerisation ist auf die geringe Energiedifferenz zwischen dem Singulett-Grundzustand und dem angeregten Triplett-Zustand des *p*-Xylols zurückzuführen, welche bei lediglich 8 – 9 kcal/mol liegt und die hohe Reaktivität erklärt¹⁸.



Schema 2: Schematische Darstellung des Gorham-Prozesses zur Herstellung von Poly(*para*-xylylen) aus dem *para*-Xylol Dimer [2.2]Paracyclophan.

Um das Polymer zu erzeugen, ist es theoretisch nicht notwendig beide Ethylenbrücken des Paracyclophans für die Generierung eines polymerisationsfähigen Diradikales zu brechen. Der Zusatz von Brom- oder Iod-Dampf während der Pyrolyse führte zur Bildung der Dihalogen-*para*-xylole anstelle von Polymer und deutet auf die Spaltung beider Ethylenbrücken hin¹⁹. Bestätigt wurde dieses Ergebnis durch die Pyrolyse des einfach funktionalisierten Eduktes 4-Acetyl[2.2]paracyclophan. Hier wurden bei der gleichzeitigen Abscheidung bei zwei unterschiedlichen Substrattemperaturen zwei Homopolymere gebildet (Schema 3)¹⁰. Bei Untersuchungen des monofunktionalisierten Startmaterials 4-Ethynyl[2.2]paracyclophan wurde dieses Ergebnis bestätigt, da ein Copolymer erhalten wurde, welches nur 20% unfunktionalisiertes Poly(*para*-xylylen) enthielt²⁰. Würde während der Pyrolyse nur eine Ethylen-Brücke gebrochen werden, müsste ein Copolymer gebildet werden, welches eine 1:1 Zusammensetzung von funktionalisiertem zu unfunktionalisiertem PPX besitzt. Theoretische und experimentelle Untersuchungen zeigten, dass die Ethylenbrücken während der Pyrolyse nacheinander gespalten werden, sodass ein Diradikal-Dimer als Zwischenstufe auftritt^{21,22}.



Schema 3: Die Pyrolyse von 4-Acetyl[2.2]paracyclophan und Abscheidung bei unterschiedlichen Temperaturen führte zu den Homopolymeren Poly(4-acetyl-*para*-xylylen) und Poly(*para*-xylylen). Es konnte so nachgewiesen werden, dass beide Ethylenbrücken des Startmaterials gebrochen wurden.

Die Popularität der CVD mittels der Gorham-Methode liegt in ihrer Einfachheit, bei der die Beschichtungsdicke sehr gut über die eingesetzte Menge des Startmaterials kontrolliert werden kann, da ein linearer Zusammenhang zwischen der eingesetzten Menge und der resultierenden Dicke existiert (Abbildung 2). Die gebildeten PPX-Beschichtungen sind porenfrei²³ und ab einer Dicke von 700 nm ist auch keine Ionen-Permeabilität mehr beobachtbar²⁴. Außerdem lassen sich durch die Beschichtung bei Raumtemperatur auch empfindliche Substrate beschichten.

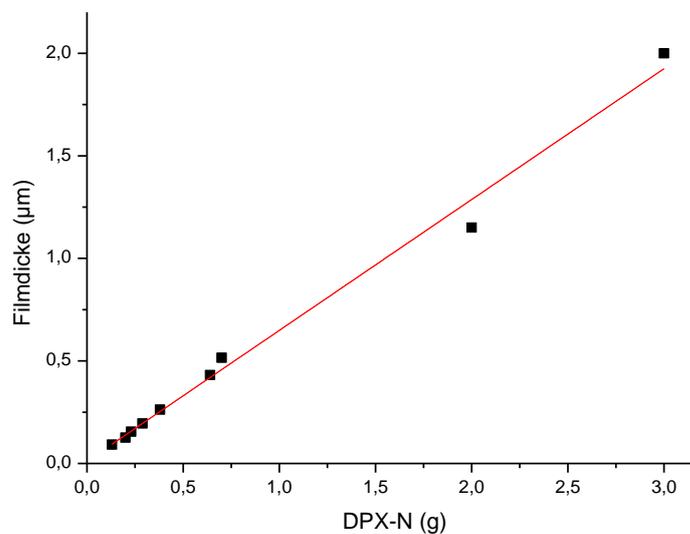


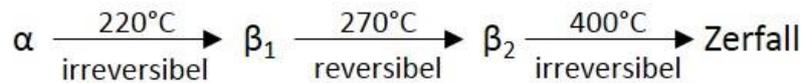
Abbildung 2: Auftragung der erhaltenen PPX-N Filmdicke für variierende Mengen des Startmaterials [2.2]Paracyclophan (DPX-N).

Obwohl PPX schon so lange erforscht und kommerziell eingesetzt wird, ist der genaue Mechanismus der Polymerisation noch nicht bekannt. Unter anderem Szwarz vertritt hier die Meinung, dass ein radikalisches Dimer die Polymerisation initiiert^{21,25}. Andere Arbeiten hingegen gehen von einem diradikalischen Trimer als Start für die Polymerisation aus¹⁷. Diese Annahme wurde durch Berechnungen gestützt. Dabei wurde gezeigt, dass für PPX-N und PPX-C ein diradikalisches Trimer und für PPX-D ein Tetramer für die Initiierung der Polymerisation notwendig sind²⁶. Allerdings wurden für diese Berechnungen einige Annahmen, wie eine gleichbleibende Monomerkonzentration an der Substratoberfläche und im Gas, zugrunde gelegt, sodass die Berechnungen lediglich als gute Hilfestellung bei der Klärung des

Mechanismus dienen können, aber weitere Untersuchungen müssen gemacht werden um die erhaltenen Ergebnisse auch experimentell zu bestätigen.

Eine Besonderheit der Polymerisation ist ihr „lebender“ Charakter. Mittels Elektronenspinresonanz (ESR) Spektroskopie konnten Radikale in PPX-N und PPX-C Filmen nachgewiesen werden²⁷. Dabei nahm die Anzahl der Radikale mit der Zeit ab. Die Abnahme wurde durch die Anwesenheit von Sauerstoff beschleunigt, wobei zuerst Peroxid-Radikale gebildet wurden. Allerdings konnten in PPX-C Filmen auch nach mehreren Monaten an der Luft noch Radikale nachgewiesen werden²⁷. Dies ist auf die guten Barriereigenschaften des PPX zurückzuführen, welche verhindern, dass Sauerstoffmoleküle zu den eingebetteten Radikalen diffundieren können. Durch Tempern lässt sich der Einbau von Sauerstoff verhindern. Es wird vermutet, dass das Tempern zu einer Rekombination der radikalischen Kettenenden führt und daher reinere Filme mit höheren Molekulargewichten erhalten werden^{27,28}.

Auch zu einigen Eigenschaften wie der Glasübergangstemperatur des PPX-N herrscht Unklarheit in der Literatur. So wurde diese von Gorham mit 80 °C angegeben¹⁰, wohingegen neuere Untersuchungen den T_g bei 13 °C angeben²⁹. Für das einfach chlorierte Poly(*para*-xylylen) lassen sich ebenfalls Werte zwischen 35 °C und 80 °C in der Literatur finden^{10,30}. Die Abweichungen können zum Teil durch die Verwendung unterschiedlicher Analysemethoden erklärt werden. Zusätzlich spielt die Herstellungsmethode (Molekulargewicht, Reinheit) und die Nachbehandlung der Proben eine entscheidende Rolle³¹. So haben die gewählten Prozessparameter einen großen Einfluss auf das Abscheideverhalten und die Eigenschaften der Produkte. Die Kristallinität steigt mit einem sinkenden Abscheidedruck³² und über die Substrattemperatur kann die Abscheidegeschwindigkeit kontrolliert werden. Je kälter dieses ist umso höher ist die Wachstumsrate und umso höher ist das Molekulargewicht^{17,33,34}. Des Weiteren hat die Abscheidetemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Kristallinität des PPX, welche wiederum die Barriereigenschaften der Beschichtung beeinflusst¹³. Eine Besonderheit des PPX ist seine Polymorphie. Wird PPX zwischen -17 und 26 °C gebildet, so entsteht es hauptsächlich in seiner monoklinen α -Modifikation mit einem Kristallisationsgrad von etwa 60%³⁵. Hingegen führt eine Abscheidung bei niedrigeren Temperaturen (-78 oder -196 °C) hauptsächlich zur Bildung der β -Modifikation³⁵. Die Umwandlung von der α -Modifikation in die hexagonale β_1 -Modifikation kann auch irreversible bei 220 °C erfolgen³⁶. Bei 270 °C findet eine weitere, reversible Umwandlung von der β_1 - zur β_2 -Modifikation statt und bei Temperaturen über 400 °C schmilzt PPX, wobei es gleichzeitig zerfällt (Schema 4)³⁶.



Schema 4: Polymorphie des PPX mit den Übergangstemperaturen der einzelnen Modifikationen.

Ein weiterer Parameter zur Kontrolle der PPX Wachstumsrate ist der Druck innerhalb des geschlossenen Systems. So ist die Wachstumsrate proportional zum partiellen Monomerdruck³⁵. Mit steigendem Druck steigt folglich die Wachstumsrate, allerdings geschieht dies auf Kosten der Qualität der gebildeten PPX Filme³⁴. Durch das Einleiten eines Inertgases in die Abscheidungskammer lässt sich die Menge des dort gebildeten PPX erhöhen und die Bildung des PPX an der Kühlfalle minimieren³⁷. Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass die erhaltene PPX-Filmdicke linear mit dem Inertgasdruck steigt. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Molekulargewicht der verwendeten Gase die Effektivität der PPX-Bildung in der Abscheidungskammer steigt (Abbildung 3). Das Einleiten eines Gases kann auch Auswirkungen auf die Eigenschaften des Produktes haben. Wird Parylene HT in der Anwesenheit von Wasserstoffgas abgeschieden, so ist dieses amorph und bleibt dies auch nach dem Tempern³⁸. Filme die bei der Abwesenheit von Wasserstoff gebildet werden, zeigen hingegen eine drastische Steigerung der Kristallinität nach dem Tempern.

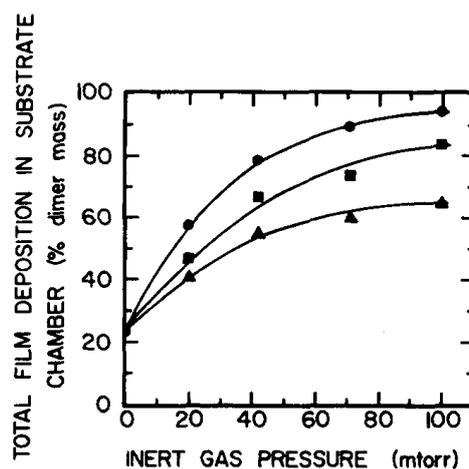


Abbildung 3: Prozentuale PPX-N Abscheidung in der Abscheidungskammer gegen den Druck der verwendeten Inertgase Helium (▲), Neon (■) und Argon (●). Wiedergegeben mit der Erlaubnis von 37.

Der vermutlich wichtigste Vorteil der chemischen Gasphasenabscheidung ist ihr Vermögen auch hochkomplexe Strukturen gleichmäßig zu beschichten. Im Gegensatz zu anderen

Beschichtungsverfahren wie Spin-Coating oder Dip-Coating werden Strukturierungen auf der Substratoberfläche strukturgetreu und gleichmäßig beschichtet (Abbildung 4). Erklären lässt sich dies unter anderem mit der großen Anzahl der Zusammenstöße von Monomermolekülen und dem Substrat, welche nötig sind, bevor das Monomer eingebaut wird³⁹.

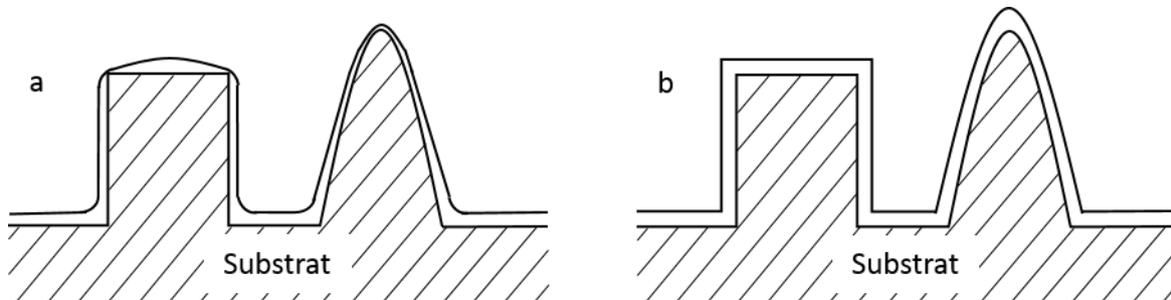


Abbildung 4: Vergleich der Konformität von Beschichtungen hergestellt mit lösungsmittelbasierten Verfahren wie Spin-Coating (a) und chemischer Gasphasenabscheidung von PPX (b).

Die gleichmäßige Beschichtung von komplexen Strukturen auch bei relativ geringen Schichtdicken erlaubt den Einsatz in verschiedenen Anwendungen. So wurden bereits erfolgreich mikroelektronisch-mechanische Systeme (MEMS)^{40–42}, sehr kleine organische Solarzellen⁴³, Nanofurchen⁴⁴ oder Fasermatten^{45,46} mit PPX beschichtet. Allerdings stößt die PPX-Beschichtung an Grenzen, wenn das zu beschichtende Substrat nur durch einen kleinen Kanal für das Gas zugänglich ist. Es wurde gezeigt, dass die PPX-Dicke mit zunehmender Distanz zur Öffnung kleiner wird und dies umso schneller passiert je kleiner die Öffnung ist (Abbildung 5)⁴⁷. Untersuchungen an Mikrokanälen zeigen zusätzlich, dass die Fähigkeit in einen Kanal vorzudringen und diesen von innen zu beschichten abhängig vom jeweiligen PPX-Derivat ist⁴².

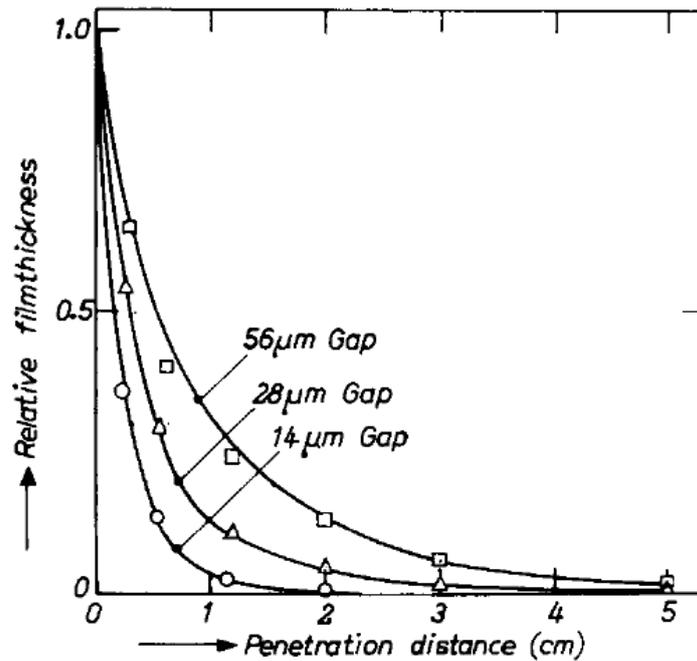


Abbildung 5: Auftragung der gemessenen (Punkte) und berechneten (Linien) PPX-Filmdicke in Abhängigkeit zum Abstand zur Eintrittsöffnung des Monomergases für unterschiedlich große Eintrittsöffnungen. Wiedergegeben mit der Erlaubnis von 47.

Komplexe Strukturen aus PPX können nicht nur durch die Beschichtung von komplexen Substraten generiert werden, sondern auch durch die sogenannte „*oblique angle deposition*“ (OAD)^{48,49}. Hierbei wird eine ebene Substratoberfläche schräg aufgestellt, sodass das Gas in einem definierten Winkel auf die Oberfläche trifft. Das Polymer wird dadurch nicht als Film, sondern in Form von Säulen gebildet (Abbildung 6). Theoretische und experimentelle Untersuchungen zeigen, dass Winkel von 10° bis 15° die besten Ergebnisse liefern⁵⁰. Die Oberflächenrauigkeit des so abgeschiedenen PPX ist um ein vielfaches höher als bei einem ebenen Film und führt unter anderem zu einer Änderung des Benetzungsverhaltens^{48,49}.

Partiell beschichtete Substrate können ebenfalls erzeugt werden. Die Polymerisation von PPX kann auf verschiedene Weisen inhibiert werden. Vaeth *et al.* zeigten, dass Eisen und Eisensalze die Bildung von PPX-N, PPX-C und Poly(*p*-phenylen-vinyl) (PPV) inhibieren⁵¹. In der Folge wurde gezeigt, dass einige Übergangmetalle ebenfalls das PPX-Wachstum inhibieren⁵² und dies auch für einige andere PPX-Derivate gilt⁵³. Eine neuere Untersuchung befasste sich mit der Inhibierung des Wachstums, unabhängig von der funktionellen Gruppe am PPX, durch das Anlegen einer elektrischen Ladung⁵⁴.

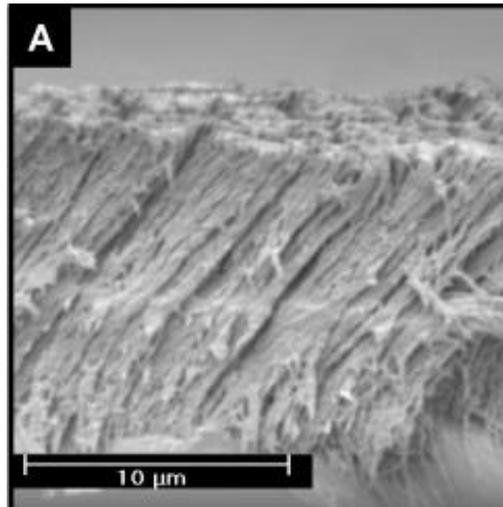


Abbildung 6: Säulen aus PPX, welche mittels der „*oblique angle deposition*“ (OAD) Technik hergestellt wurden. Bei der OAD wird das Substrat leicht gekippt, sodass das Monomergas in einem 10° Winkel auf dieses trifft. Wiedergegeben mit der Erlaubnis von 49.

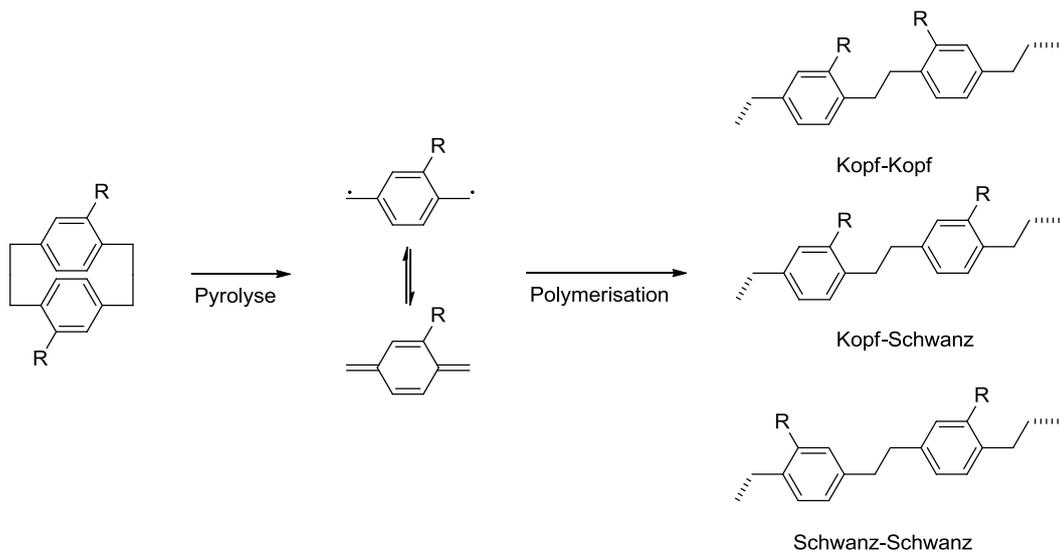
Der größte Nachteil des PPX ist die geringe Oxidationsstabilität. Wird PPX über längere Zeit Sonnenlicht ausgesetzt, so verfärbt sich der Film gelblich und wird spröde^{55,56}. Die Verwendung bei höheren Temperaturen in der Anwesenheit von Sauerstoff führt ebenfalls zu einer Oxidation des PPX⁵⁷. Jedoch werden PPX-Oberflächen auch gezielt oxidiert, um die Eigenschaften der Oberfläche zu modifizieren (siehe Kapitel 2.1.4). Stabilere PPX Oberflächen können durch die Verwendung des bereits erwähnten Parylene HT erhalten werden. Eine andere Möglichkeit ist der Einbau von Antioxidantien⁵⁸ oder UV-Absorbern⁵⁹.

Aufgrund der gezeigten herausragenden Eigenschaften und der besonderen Herstellungsmethode aus der Gasphase ist PPX auch aus ökologischer und ökonomischer Sicht interessant. Da das eigentliche Monomer als Gas vorliegt, wird kein Lösungsmittel und außerdem kein Katalysator oder Initiator benötigt. Dies führt zu besonders reinen Produkten, welche nachträglich nicht gereinigt werden müssen und somit nahezu keinen Abfall produzieren. Im Produkt lässt sich außerdem kaum unreaktiertes Monomer finden. Diese Aspekte führen zu der guten Biokompatibilität von PPX und erlauben die Anwendung in Stents oder Herzschrittmachern^{6,60,61}.

2.1.2. Funktionalisierung von PPX

Dünne PPX-Filme können aufgrund des „lebenden“ Charakters der Polymerisation mit Sauerstoff und wässriger Ammoniumsulfid-Lösung modifiziert werden²⁸. Diese werden dadurch hydrophiler und die Funktionalisierung erlaubt weitere Modifizierungen. Jedoch können keine dickeren Filme modifiziert werden, sodass andere Methoden gefunden werden müssen. Prinzipiell kann Poly(*para*-xylylen) an zwei Stellen funktionalisiert werden: erstens am aromatischen Ring und zweitens an der Ethylenbrücke. Durch die Unlöslichkeit der kommerziellen Polymere ist es am einfachsten das Startmaterial vor der Polymerisation zu funktionalisieren. Hierbei besteht die Herausforderung darin neue Startmaterialien herzustellen, die weiterhin verdampfbar und thermisch ausreichend stabil sind. Außerdem müssen sie in der Lage sein ein polymerisierbares Chinodimethan-Derivat zu bilden. Da der Gorham-Prozess bereits etabliert ist und funktionalisierte [2.2]Paracyclophane auch für andere Bereiche der Chemie von Interesse sind⁶², wurde vor allem diese Route untersucht. Parallel wurden allerdings auch Untersuchungen zur Herstellung von PPX aus anderen Startmaterialien erfolgreich durchgeführt.

[2.2]Paracyclophan kann sowohl einfach als auch zweifach funktionalisiert werden. Dabei ist die zweifache Funktionalisierung vorteilhaft, damit bei der Polymerisation kein Copolymer mit schwer kontrollierbarer Zusammensetzung entstehen. Die Einführung von *n*-Alkyl-Substituenten mit mindestens drei Kohlenstoffatomen am aromatischen Ring führt zu löslichem PPX⁶³. Dies erlaubte zum ersten Mal PPX mittels lösungsbasierter Analyseverfahren wie Gelpermeationschromatographie (GPC) und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) zu charakterisieren. Sehr hohe Molekulargewichte bis 1 000 000 Dalton wurden bei den GPC Messungen erhalten und aus den Spektren der NMR-Analyse wurde ersichtlich, dass die Monomere auf verschiedene Weise miteinander verknüpft sein können. Schema 5 zeigt die drei möglichen Verknüpfungen (Kopf-Kopf, Kopf-Schwanz und Schwanz-Schwanz) die zwischen den einzelnen Repetiereinheiten des Produktes entstehen können. Die Länge der Alkylkette hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Produkte. Mit steigender Kettenlänge kann eine Verringerung der Abbautemperatur, der Glasübergangstemperatur, des E-Moduls und der Kristallinität beobachtet werden⁶³.



Schema 5: Darstellung der Pyrolyse und Polymerisation eines zweifach funktionalisierten [2.2]Paracyclophans und die möglichen Verknüpfungen der Repetiereinheiten des Produktes.

Die Einführung großer Siloxan-Substituenten führt ebenfalls zu einem löslichen PPX mit guten mechanischen und thermischen Eigenschaften⁶⁴. Das amorphe Polymer zeigt eine Glasübergangstemperatur ($T_g = -10\text{ °C}$) und eine 5%-Abbautemperatur ($T_{5\%} = 442\text{ °C}$) welche mit denen des Pentyl-PPX vergleichbar sind. Durch das Verspinnen des Polymers lässt sich ein Faservlies mit einem Kontaktwinkel von 135° erzeugen.

Bei weitaus mehr Modifizierungen von [2.2]Paracyclophan wird nur eine funktionelle Gruppe eingeführt. Genau genommen führt die Pyrolyse des Präkursors demnach zu einem Copolymer bestehend aus *para*-Xylol und substituierten *para*-Xylol Bausteinen. Wie bereits bei der Beschreibung des Mechanismus erwähnt, führt dies jedoch nicht zwangsläufig zu einem Copolymer mit einem gleichen Verhältnis der beiden Bausteine. Dies ist aufgrund der verschiedenen Dampfdrücke der gebildeten Chinodimethanverbindungen nicht so einfach. Die gebildeten Copolymere sind überwiegend unlöslich und weisen eine gute Adhäsion zu verschiedenen Substraten auf. Einige dieser Copolymere sind auch amorph⁶⁵. Besonders Lahann *et al.* entwickelten einige einfach funktionalisierte [2.2]Paracyclophane. Dabei lag der Fokus auf der Entwicklung reaktiver Beschichtungen, welche später für die Immobilisierung von Biomolekülen wie Proteinen oder Zellen geeignet waren^{66–70}. Die Präsenz geeigneter funktioneller Gruppen sowohl am Biomolekül als auch auf der beschichteten Oberfläche sind daher ausschlaggebend. Einige PPX-Beschichtungen benötigen einen zusätzlichen Aktivierungsschritt vor der Immobilisierung. Dieser kann jedoch zu Verunreinigungen führen, welche

kritisch für medizinische Anwendungen sind. Daher wurden Beschichtungen entwickelt, welche keine Aktivierung benötigen. Aktive Estergruppen erlauben die direkte Verknüpfung von Biomolekülen mit Amingruppen⁷¹. Durch die gleichzeitige Pyrolyse von Maleimid- und *N*-Hydroxysuccinimid-funktionalisierten [2.2]Paracyclophanen ist es möglich ein Terpolymer zu erzeugen, das die orthogonale Immobilisierung verschiedener Biomoleküle mittels spezifischer und unspezifischer Kupplung ermöglicht⁷².

Die Funktionalisierung mit ungesättigten Gruppen wie Vinyl- und Ethinyl-Gruppen erlauben aufgrund der höheren Reaktivität weitere nachträgliche Modifikationen. Bei Untersuchungen mit Ethinyl-funktionalisierten Paracyclophanen wurde festgestellt, dass nur das einfach substituierte zu einem nebenproduktfreien und stabilen Polymerfilm führt⁷³. Es wird vermutet, dass es bei höheren Temperaturen zu einer Quervernetzung kommt, was jedoch nicht weiter untersucht wurde. Die Umsetzung mit Azid-funktionalisierten Biomolekülen zeigte, dass die Ethinyl-Gruppen „clicken“ können und zur Immobilisierung verwendet werden können. Vinyl- und Ethinyl-funktionalisiertes PPX wurden später auch noch erfolgreich in Thiol-Click-Reaktionen umgesetzt⁷⁴.

Die PPX-Herstellung aus Paracyclophanen ist die am weitesten verbreitete Methode aufgrund der Einfachheit des Prozesses und der hohen Reinheit des Produktes. Nachteilig ist jedoch die anspruchsvolle Synthese neuer Präkursoren, deren hohe Kosten und die relativ geringe Geschwindigkeit des Prozesses. Daher wurden Untersuchungen mit anderen Startmaterialien durchgeführt. Als Startmaterial kommen nur Substanzen infrage, die leichtflüchtig, thermisch stabil und in der Lage sind polymerisierbare Chinodimethanverbindungen zu formen. Hier werden nun einige andere Startmaterialien für die Synthese von PPX vorgestellt. Anfangs wurden vor allem halogenierte *p*-Xylol-Derivate untersucht¹⁹, die es erlauben sowohl am Benzyl-Ring als auch in α -Position große Phenyl-Substituenten einzuführen^{75,76}. Aber auch kommerziell erhältliche *p*-Xyloldiester lassen sich erfolgreich polymerisieren. Jedoch wird dabei eine Reihe von Nebenprodukten gebildet^{77,78}. Neben Estern sind auch schon Alkoxy und Aryloxy-funktionalisierte *p*-Xylole in der CVD eingesetzt worden^{79–81}. Der Nachteil aller dieser Startmaterialien ist die Bildung von Nebenprodukten, was eine Reinigung notwendig macht. Weitere Entwicklungen müssen folgen um diese Materialien zu echten Alternativen zu den Paracyclophanen zu machen.

2.1.3. Copolymerisation von PPX

Obwohl PPX einige außergewöhnliche Eigenschaften besitzt, sind für einige Anwendungen andere Anforderungen gefragt. Daher wurde bereits sehr früh versucht neue Eigenschaften zu kreieren, indem PPX mit anderen Monomeren copolymerisiert wurde. Genau genommen handelt es sich bei den Polymeren aus einfach funktionalisierten Paracyclophanen ebenfalls um Copolymere, aber diese wurden bereits im vorherigen Kapitel beschrieben und hier sollen nur Comonomere beschrieben werden, die eine andere Grundstruktur als das Xylol-Gerüst aufweisen.

Die Copolymerisation mit anderen Monomeren erwies sich als schwierig, sodass dies anfangs nur gelang, indem die reaktive *p*-Xylylenspezies in kaltem Lösungsmittel aufgefangen wurde und das Comonomer zu dieser Lösung gegeben wurde⁸². Diese Methode führt jedoch zum Verlust der Vorteile der CVD. Kritisch für die Copolymerisation mit PPX sind vor allem die verschiedene Flüchtigkeit der Monomere. Das Comonomer muss dabei in die Abscheidungskammer geleitet werden, damit es mit dem Chinodimethan reagieren kann, da zum Beispiel Styrol nicht mehr mit dem Chinodimethan reagiert, wenn dies durch die Pyrolysezone geleitet wurde⁸³.

Schaeffgen *et al.* gelang es PPX-Copolymere mit Maleinsäureanhydrid und Chloropren herzustellen^{19,84}, aber für lange Zeit waren dies die einzigen erfolgreichen Versuche der Copolymerisation aus der Gasphase. Anfang der 90er Jahre gelang es schließlich auch Copolymere mit Styrol, *N*-Vinylpyrrolidon und 4-Vinylpyridin herzustellen⁸⁵. Entscheidend für den Erfolg war die Kontrolle der Abscheidetemperatur. Diese sinkt mit der sinkenden Siedetemperatur und dem sinkenden Schmelzpunkt der verwendeten Comonomere. Daraus wurde geschlossen, dass die Fähigkeit zur Copolymerisation mit PPX von der Fähigkeit des Comonomers auf dem Substrat zu kondensieren abhängt.

Untersuchungen von Desu *et al.* zeigten die Copolymerisation von Vinyl-Comonomeren wie 9-Vinylanthracen, 4-Vinylbiphenyl oder Perfluorooctylmethacrylat (PFOMA) bei Raumtemperatur^{86,87}. Durch die Copolymerisation können die Eigenschaften des Homopolymers signifikant verändert werden. So weist das Copolymer mit 4-Vinylbiphenyl eine verbesserte thermische Stabilität auf oder das Copolymer mit PFOMA weist eine geringere Kristallinität auf.

Die Copolymere bestehen hauptsächlich aus PPX und nur geringen Anteilen des Comonomers. Dies kann durch die Polymerisation bei hohen Abscheidetemperaturen geändert werden⁸⁸. Hierdurch ändert sich der limitierende Schritt für das *p*-Xylol-Derivat von Massenfluss- zu Oberflächen-kontrolliert, während das Comonomer noch immer Massenfluss-kontrolliert ist.

Das Problem bei allen bisher vorgestellten Copolymeren ist deren Inhomogenität und die Unlöslichkeit, sodass nur wenige Analysen gemacht werden können. Durch die Copolymerisation von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) mit alkylierten Paracyclophanen ist es möglich lösliche Copolymere herzustellen⁸⁹. Diese wurden mit verschiedenen Methoden wie NMR oder GPC analysiert, worauf aber nicht im Detail eingegangen werden soll. Kontaktwinkelmessungen zeigen auch für die Copolymerisation mit den kommerziellen Paracyclophanen den erfolgreichen Einbau von HEMA (Abbildung 7).

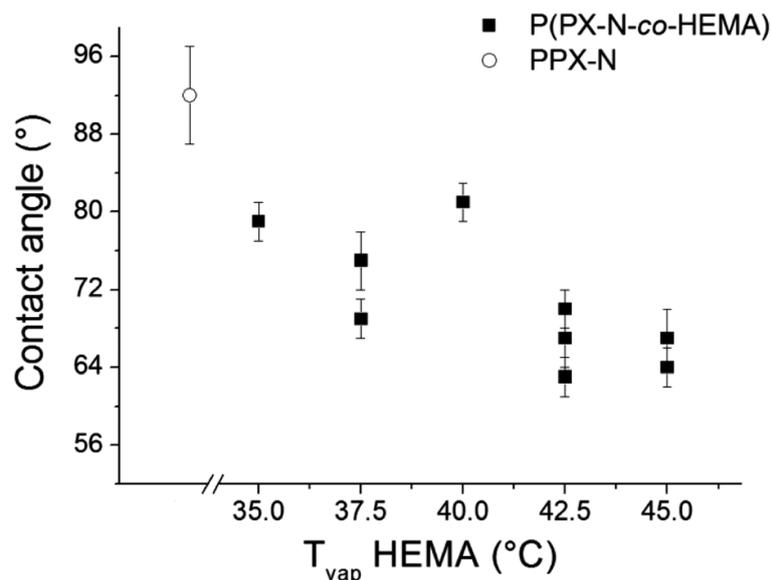


Abbildung 7: Die Auftragung der Kontaktwinkel gegen die HEMA Verdampfungstemperatur zeigte den steigenden HEMA-Anteil im Copolymer mit steigender Verdampfungstemperatur. Wiedergegeben mit der Erlaubnis von 89.

Eine andere Methode zur Herstellung von PPX-Copolymeren soll hier nur kurz erwähnt werden. Bei der SOLID (*solid on liquid deposition*) Methode wird das PPX auf dem flüssigen Comonomer polymerisiert^{90,91}. Dies führt allerdings dazu, dass nur eine Seite des Films mit dem Comonomer ausgestattet wird und die Filme müssen von nicht reagiertem Comonomer gereinigt werden.

2.1.4. Oberflächenmodifizierung von PPX

Eine weitere Form der PPX-Funktionalisierung ist die nachträgliche Oberflächenmodifizierung in einer polymeranalogen Reaktion. Es konnten so bereits eine Vielzahl an funktionellen Gruppen an den aromatischen Ring eingeführt werden. Nachteilig sind hier die recht harschen Reaktionsbedingungen und der Kontakt des PPX mit Lösungsmitteln und anderen Chemikalien, sodass der Vorteil der besonders reinen Produkte durch die CVD verloren geht.

McCarthy *et al.* setzten elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen wie die Friedel-Crafts-Acylierung für die Funktionalisierung von PPX-N ein. Das verwendete Lösungsmittel beeinflusst dabei maßgeblich, ob die Funktionalisierung nur das oberflächliche PPX oder das gesamte PPX betrifft⁹². Obwohl PPX in den gängigen organischen Lösungsmitteln und anorganischen Säuren unlöslich ist und ein geringes Quellverhalten zeigt, wird das PPX bei der Umsetzung mit Chlorsulfonsäure fast vollständig funktionalisiert. In den meisten Fällen gelingt die Funktionalisierung jedoch nur oberflächlich. Bei weiteren Untersuchungen mit PPX-C wurde dieses erfolgreich mit Thiolgruppen ausgestattet, wodurch eine bessere Adhäsion zu Metallen erreicht wird⁹³. Die Einführung eines ATRP (*atomic transfer radical polymerization*) Initiators erlaubt das Aufpfropfen von Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM) auf PPX-Oberflächen, wodurch dieses ein thermoresponsives Verhalten zeigen⁹³. Der ATRP-Initiator erlaubt das Aufpfropfen einer Vielzahl verschiedenster Polymere und ermöglicht dadurch die Funktionalisierung für verschiedene Anwendungen.

Die Behandlung von PPX mit Plasma oder UV-Licht erlaubt ebenfalls eine nachträgliche Modifizierung der Oberfläche. So wird durch die Plasma-Behandlung Sauerstoff inkorporiert und die Oberfläche aufgeraut, woraus eine Veränderung im Benetzungsverhalten resultiert^{94–96}. Durch den Sauerstoff wird die Oberfläche hydrophiler und die Rauigkeit verstärkt diesen Effekt noch weiter, was unter anderem zu einer verbesserten Biokompatibilität führt^{11,97–99}. Diese behandelten PPX-Oberflächen lassen sich nun weiter funktionalisieren. So kann das pH-responsive Hydrogel Poly(methacrylsäure) auf die Oberfläche gebracht werden, welches anschließend mit verschiedensten Substanzen beladen wird und diese dann pH-abhängig wieder freisetzt¹⁰⁰. Über längere Zeiträume zeigen die behandelten Oberflächen jedoch einen Verlust der Hydrophilie, weshalb sie nicht gelagert werden können¹⁰¹.

Die Bestrahlung mit UV-Licht in der Anwesenheit von Sauerstoff ermöglicht ebenfalls die Inkorporation des Sauerstoffes durch Oxidation des PPX¹⁰². In Abhängigkeit von der

Bestrahlungsdosis bilden sich Aldehyd- oder Carboxylgruppen an der PPX-Oberfläche und mit zunehmender Tiefe nimmt die Konzentration an neu gebildeten funktionellen Gruppen ab¹⁰³. Der Einbau der hydrophilen Gruppen führt hier ebenfalls zu einer Verringerung des Kontaktwinkels.

Ishihara *et al.* verwendeten ebenfalls UV-Licht um eine PPX-Oberfläche nachträglich zu funktionalisieren¹⁰⁴. Allerdings wird hierbei der Film zuerst mit einer Benzophenonlösung und anschließend einer Poly(2-methacryloyloxyethylphosphorylcholin)lösung behandelt, um dieses kovalent an das PPX zu binden. Hierdurch kann der Kontaktwinkel reduziert werden und neben einer verbesserten Schmierung werden auch die Antifouling-Eigenschaften der PPX-Oberfläche verbessert.

Eine Vielzahl von Funktionalisierungen ermöglicht die Entwicklung von Poly(benzoyl-*p*-xylylen-*co-p*-xylylen)¹⁰⁵. Durch die strukturelle Ähnlichkeit zu Benzophenon ist dieses Polymer in der Lage mittels UV-Licht zu vernetzen. Da dies über eine Wasserstoffabstraktion geschieht, kann eine Vielzahl an Verbindungen an die PPX-Beschichtung gebunden werden.

Die Entwicklung des Polymers Poly(4-methyl-2-bromisobutyrat-*p*-xylylen-*co-p*-xylylen) erlaubt das kontrollierte Aufpfropfen von Oligo(ethylglykol)methylethermethacrylat (OEGMA), da die 2-Bromisobutyrat-Gruppe als ATRP-Initiator fungiert¹⁰⁶. Die so erzeugte Oberfläche zeigt gute Anti-Fouling Eigenschaften.

2.2. Benetzungsverhalten von Oberflächen

In den letzten Jahren ist das Benetzungsverhalten von Oberflächen und Materialien mehr und mehr in den Fokus der Industrie und Wissenschaft gerückt. Die Arbeiten von Barthlott *et al.* waren der Ausgangspunkt für die rasante Entwicklung auf diesem Gebiet, als gezeigt wurde, dass die Oberflächenrauigkeit der Blätter der Lotus-Pflanze (*Nelumbo nucifera*) einen entscheidenden Einfluss auf deren selbstreinigende Eigenschaft hat^{107,108}. Aufgrund dieser Untersuchungen wurde der Begriff des „Lotus-Effekts“ für selbstreinigende Oberflächen geprägt. Die aktuelle Forschung und Entwicklung befasst sich zur Zeit besonders mit superhydrophoben und selbstreinigenden Oberflächen, die für viele Bereiche wie die Textilbranche^{109,110}, die Glasindustrie¹¹¹ und die Lack- und Farbindustrie^{112,113} oder auch kombiniert mit hydrophilen Materialien zur Wassergewinnung in extremen Umgebungen von Interesse sind^{111,114}. Neben der Entwicklung neuer superhydrophober oder selbstreinigender Oberflächen wurden viele Modelle entwickelt bzw. theoretische Untersuchungen durchgeführt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen, um das Benetzungsverhalten besser zu verstehen und vorherzusagen. Das Verständnis hilft bei der gezielten Entwicklung neuer, besserer Materialien, wodurch neue Anwendungsgebiete, wie z.B. als Anti-Eisbildungsmaterialien^{115,116} oder Antifoulingbeschichtungen^{113,117}, erschlossen werden können. Im Folgenden sollen die Grundlagen des Benetzungsverhaltens von Materialien genauer erläutert werden. In der Literatur ist eine Vielzahl von Review-Artikeln zum Benetzungsverhalten von Materialien und superhydrophoben Oberflächen zu finden, die detailliert das Benetzungsverhalten erklären^{111–113,118–122}.

2.2.1. Grundlagen zu superhydrophoben Oberflächen

Allgemein wird das Benetzungsverhalten einer Oberfläche durch den Winkel zwischen einem Wassertropfen und ebendieser Oberfläche, dem sogenannten Kontaktwinkel (engl. *contact angle*, *CA*), bestimmt (Abbildung 8 A). Der Kontaktwinkel von glatten Oberflächen lässt sich mit der Young Gleichung beschreiben¹²³:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{LS})}{\gamma_{LG}} \quad (1)$$

Dabei ist γ_{LG} die Grenzflächenspannung zwischen der Flüssigkeit (L) und der Gasphase (G). Analog sind γ_{LS} und γ_{SG} die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit (L) und Festkörper (S) bzw. Festkörper (S) und Gas (G).

Der Kontaktwinkel eines ebenen Materials hängt folglich von den Oberflächenenergien der Flüssigkeit und des Festkörpers als auch von den Grenzflächenkräften zwischen den drei Phasen fest/flüssig/gasförmig ab. Allgemein unterschieden wird zwischen hydrophoben Materialien mit Kontaktwinkeln von $>90^\circ$ und hydrophilen Materialien deren Kontaktwinkel $<90^\circ$ sind. Außerdem werden noch die superhydrophoben Oberflächen, bei denen Kontaktwinkel $>150^\circ$ zu beobachten sind, häufig extra erwähnt. Die beiden bereits erwähnten Termini superhydrophob und selbstreinigend werden in der Literatur nicht immer eindeutig getrennt, obwohl eine selbstreinigende Oberfläche zusätzlich die Eigenschaft besitzt, dass Wassertropfen von ihr abperlen können und dabei Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt werden. Später wird erklärt, wann dieses Phänomen auftreten kann.

Allgemein ist die Vereinfachung, dass eine superhydrophobe Oberfläche eine niedrigen Oberflächenenergie und eine gewisse Rauigkeit aufweisen muss, akzeptiert¹²¹. Es wurden inzwischen jedoch schon superhydrophobe Oberflächen aus hydrophilen Materialien hergestellt^{124,125}, wodurch gezeigt wurde, dass die Rauigkeit der entscheidende Faktor für die Herstellung superhydrophober Oberflächen ist. Wie wichtig diese ist, wird deutlich bei der Betrachtung des sehr hydrophoben Materials Poly(tetrafluorethylen) (PTFE). Eine ebene PTFE-Oberfläche zeigt keine Kontaktwinkel über 120° ¹²⁶. Wird die Oberfläche allerdings aufgeraut, so können Kontaktwinkel von annähernd 180° erhalten werden¹²⁷.

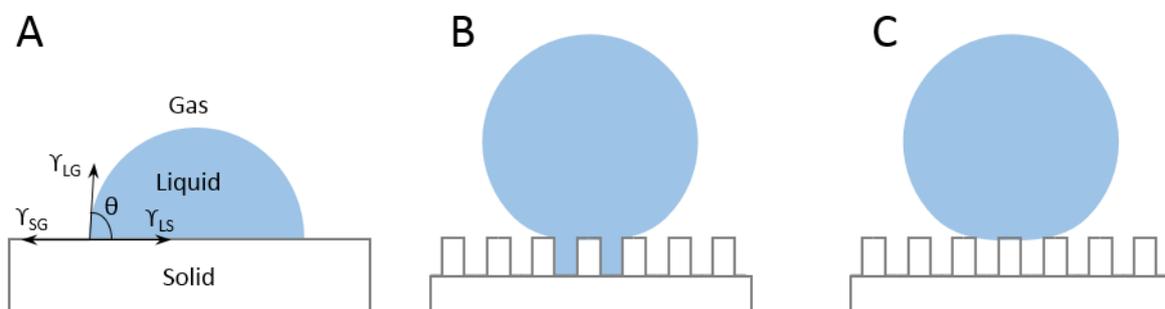


Abbildung 8: Darstellung des Benetzungsverhaltens von Flüssigkeitstropfen auf glatten Oberflächen nach Young (A) und auf rauhen Oberflächen nach Wenzel (B) bzw. nach Cassie-Baxter (C).

Wird das Verhalten eines Flüssigkeitstropfens auf einer rauen Oberfläche betrachtet, so ist die Young Gleichung nicht mehr ausreichend. Wenzel führte deshalb den Rauigkeitsfaktor r ein, welcher der Quotient der tatsächlichen Fläche und der planaren Fläche ist¹²⁸:

$$r = \frac{\text{tatsächliche Fläche}}{\text{planare Fläche}} \quad (2)$$

Für das Wenzel-Modell wird angenommen, dass die Flüssigkeit die tatsächliche Fläche der Oberfläche vollständig benetzt und auch in dessen Vertiefungen penetriert (Abbildung 8 B). Der Kontaktwinkel für den Wenzel-Zustand kann dann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\cos \theta_W = r \cos \theta \quad (3)$$

Der Rauigkeitsfaktor ($r \geq 1$) verstärkt folglich den Effekt der Oberflächenchemie. So sinkt θ_W für eine hydrophile Oberfläche ($CA < 90^\circ$) und erhöht sich für eine hydrophobe Oberfläche ($CA > 90^\circ$). Jedoch werden raue Oberflächen nicht immer vollständig benetzt und Luftpolster entstehen unter dem Tropfen. Um diesen Fall zu beschreiben, wurde das Cassie-Baxter-Modell entwickelt. Die Flüssigkeit penetriert hierbei nicht in die Unebenheiten der Oberfläche, wodurch es zu der Bildung von Lufteinschlüssen kommt (Abbildung 8 C)¹²⁹. Der Tropfen sitzt hier nur auf den Spitzen der Oberflächenstruktur, weshalb auch vom „Fakir-Regime“ gesprochen wird¹³⁰. Daher werden für die Berechnung des Kontaktwinkels sowohl die Festphase als auch die Gasphase einbezogen:

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (4)$$

Hierbei entsprechen f_1 und f_2 dem Anteil der Fläche unter dem Tropfen der jeweiligen Phase und θ_1 bzw. θ_2 sind deren Kontaktwinkel. Da für die Phase Luft der Kontaktwinkel bekannt ist ($\theta_2 = 180^\circ$), kann auch folgende Formel für das Cassie-Baxter-Modell gefunden werden:

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (5)$$

In vielen wissenschaftlichen Veröffentlichungen werden die beiden beschriebenen Modelle für die Beschreibung des beobachteten Benetzungsverhaltens herangezogen. In diesen Fällen passen die theoretischen Berechnungen und die experimentell bestimmten Kontaktwinkel gut überein. Allerdings sind auch einige Beispiele bekannt, bei denen sich diese Modelle nicht als richtig erweisen^{131,132}. Marmur *et al.* konnten zeigen, dass diese beiden Modelle lediglich zutreffen, wenn die Tropfengröße ausreichend groß ist im Vergleich zur Wellenlänge der

Rauigkeit^{133,134}. In Wirklichkeit ist die Benetzung von Oberflächen folglich wesentlich komplexer und sorgt so für die Schwierigkeiten bei der Vorhersage der Kontaktwinkel. Wassertropfen können nicht nur im Wenzel- oder Cassie-Baxter-Zustand vorliegen, sondern es existieren auch noch metastabile Zwischenzustände bei denen eine partielle Penetration der Flüssigkeit in die Vertiefungen der Oberfläche vorliegt. Des Weiteren wird die Stabilität des Cassie-Baxter-Zustands durch äußere Einflüsse wie die Temperatur, die Luftfeuchtigkeit und dem Druck beeinflusst. Beispielsweise können Wassertropfen durch das Anlegen eines Drucks vom Cassie-Baxter-Zustand in den Wenzel-Zustand überführt werden^{135–137}. Einige Untersuchungen zeigen außerdem, dass die Fläche unterhalb des Tropfens gar nicht von entscheidender Bedeutung für die Erzeugung superhydrophober Oberflächen ist. Vielmehr beeinflusst die Drei-Phasen-Kontaktlinie den Kontaktwinkel^{131,132,135}.

In den bisherigen Betrachtungen wurde stets von einer waagerechten Oberfläche ausgegangen, auf welcher sich ein Wassertropfen befindet. Wird nun der Kontaktwinkel dieses Tropfens bestimmt, so wird auch vom „statischen Kontaktwinkel“ gesprochen. Um mehr Informationen über eine Oberfläche zu erhalten, kann auch der „dynamische Kontaktwinkel“ bestimmt werden. Hierbei werden eigentlich zwei Winkel gemessen, der Fortschreitwinkel (engl. *advancing angle*, θ_{adv}) und der Rückzugswinkel (engl. *receding angle*, θ_{rec}). Die Bestimmung dieser Winkel kann nach verschiedenen Methoden erfolgen und in Abbildung 9 sind zwei von ihnen dargestellt.

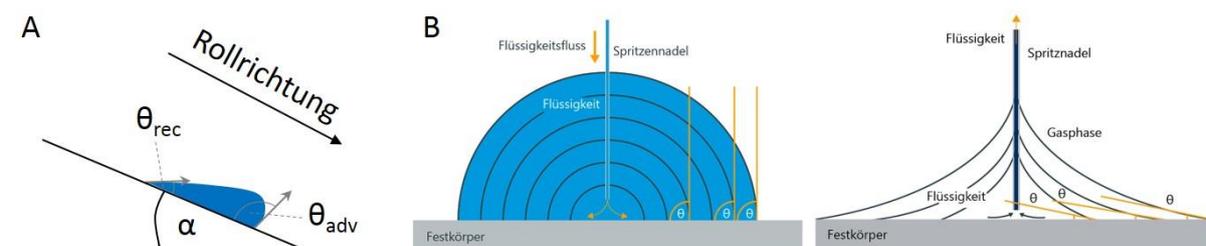


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Bestimmung von Fortschreit- und Rückzugswinkel nach der Abrollwinkelmethode (A) und Volumenänderungsmethode (B)¹³⁸.

Bei der Abrollwinkelmethode (Abbildung 9 A) wird die Oberfläche mit dem Tropfen geneigt, bis dieser von der Oberfläche rollt. So kann der Abrollwinkel α erhalten werden. Die Kontaktwinkel des geneigten Tropfens, direkt bevor sich dieser bewegt, entsprechen dem Fortschreit- bzw. Rückzugswinkel. Bei der Volumenänderungsmethode entspricht der Fortschreitwinkel

dem letzten messbaren Kontaktwinkel des Tropfens bevor dieser eine größere Fläche durch die Zufuhr von Flüssigkeit benetzt (Abbildung 9 B links). Der Rückzugswinkel entspricht folglich dem letzten messbaren Kontaktwinkel bevor die benetzte Fläche kleiner wird, wenn Flüssigkeit aus dem Tropfen entfernt wird (Abbildung 9 B rechts). Aus dem bestimmten Fortschritt- und Rückzugswinkel kann anschließend die Kontaktwinkelhysterese berechnet werden:

$$\Delta\theta = \theta_{adv} - \theta_{rec} \quad (6)$$

Die Kontaktwinkelhysterese und der Abrollwinkel stehen in folgendem Zusammenhang zueinander^{139,140}:

$$\sin \alpha = \frac{2 \cdot d \cdot \gamma_{LG}}{\pi \cdot g \cdot V \cdot \rho} (\cos \theta_{rec} - \cos \theta_{adv}) \quad (7)$$

Wobei d der Durchmesser des Tropfens, g die Gravitationsbeschleunigung, V das Volumen und ρ die Dichte der Flüssigkeit sind. Folglich wird der Abrollwinkel mit steigender Hysterese größer.

Damit eine superhydrophobe Oberfläche auch eine selbstreinigende Wirkung aufweist, benötigt sie neben einem hohen Kontaktwinkel eine niedrige Kontaktwinkelhysterese und einen niedrigen Abrollwinkel, sodass eine schlechte Haftung der Wassertropfen zur Oberfläche besteht und die herunterrollenden Wassertropfen Schmutzpartikel aufnehmen können. Dass diese beiden Größen wichtig für die Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen sind, wird ebenfalls an einem Beispiel der Natur deutlich:

Bei den Blütenblättern der Rose kann ebenfalls ein superhydrophobes Verhalten beobachtet werden. Im Gegensatz zur Lotuspflanze ist die Adhäsion des Wassertropfens zum Blatt in diesem Fall allerdings sehr hoch, sodass das Blatt um 180° gedreht werden kann, ohne dass der Tropfen abrollt (Abbildung 10). Für dieses Phänomen wurde in Anlehnung an den „Lotus-Effekt“ der Begriff „Petal-Effect“ geprägt¹⁴¹. Der ebenfalls zu findende Begriff „Rose Petal Effect“ ist irreführend, da bei Pflanzen der Gattung *Rosa* Blütenblätter sowohl mit einer hohen als auch mit einer niedrigen Hysterese gefunden werden können¹⁴². Bei den Untersuchungen der Rosenblätter verschiedener Arten wurde festgestellt, dass sich diese nur leicht in der Struktur der Oberflächenrauigkeit unterscheiden. Diese geringen Abweichungen reichen jedoch schon aus, um unterschiedliche Benetzungszustände zu erzeugen^{142,143}. Bei den Blättern mit einer niedrigeren Rauigkeit und einem größeren Abstand der einzelnen

Erhebungen, kann Wasser in die Vertiefungen penetrieren, wodurch das Tropfen nicht mehr im Cassie-Baxter-Zustand vorliegt. Vereinfacht lässt sich sagen, wenn die Benetzung einer Oberfläche nach Wenzel erfolgt, ist die Adhäsion der Flüssigkeit zur Oberfläche gut, wohingegen bei einer Benetzung nach Cassie-Baxter eine schlechte Adhäsion vorliegt und folglich ein niedriger Abrollwinkel zu erwarten ist.

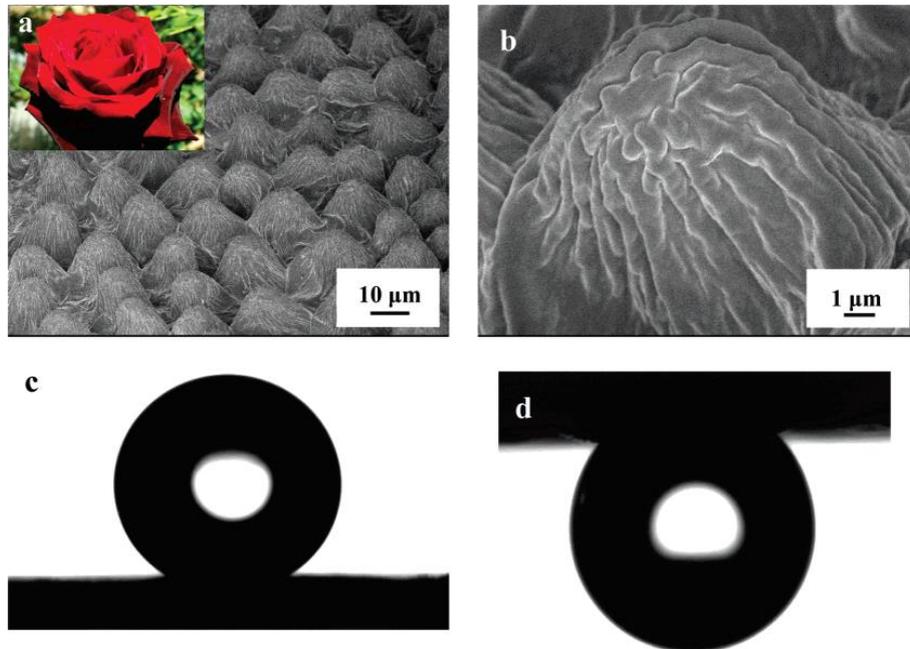


Abbildung 10: REM-Aufnahmen der Oberflächenrauigkeit der Petalblätter von Rosen zeigen gut die Regelmäßigkeit der Mikrosäulen und das Vorhandensein einer zweiten Rauigkeit in Nanometerbereich auf den Säulen (a,b). Der Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf einem Petalblatt ist mit 152° sehr hoch (c). Auch das Kippen der Oberfläche um 180° führt nicht zu einem Abrollen des Tropfens (d). Wiedergegeben mit Erlaubnis von 141.

Wu *et al.* ist es gelungen Polyimid-Oberflächen herzustellen, welche entweder den Lotus- oder den Petal-Effekt zeigen¹⁴⁴. Durch das Verspinnen von Polyamidocarbonsäure-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und einer anschließenden thermischen Imidisierung, wurden Oberflächen mit verschiedenen Morphologien erzeugt. Abbildung 11 zeigt die gemessenen Adhäsionskräfte der Oberflächen der 6, 4 und 3%igen Lösungen. Die Adhäsion auf der Oberfläche der 6%igen Lösung ist sehr gut und der Wassertropfen bleibt auch bei einer 90° -Drehung haften. Demgegenüber springt der Wassertropfen auf der Oberfläche der 3%igen Lösung und weist folglich eine geringe Adhäsion zur Oberfläche auf. Obwohl die Oberflächen aus dem gleichen Material bestehen und bis auf die Konzentrationsänderung der Spinnlösung gleich hergestellt werden, zeigen sie doch unterschiedliche Benetzungen. An

diesem Beispiel wird deutlich wie schwer die gezielte Herstellung von Oberflächen mit einem gewünschten Benetzungsverhalten ist.

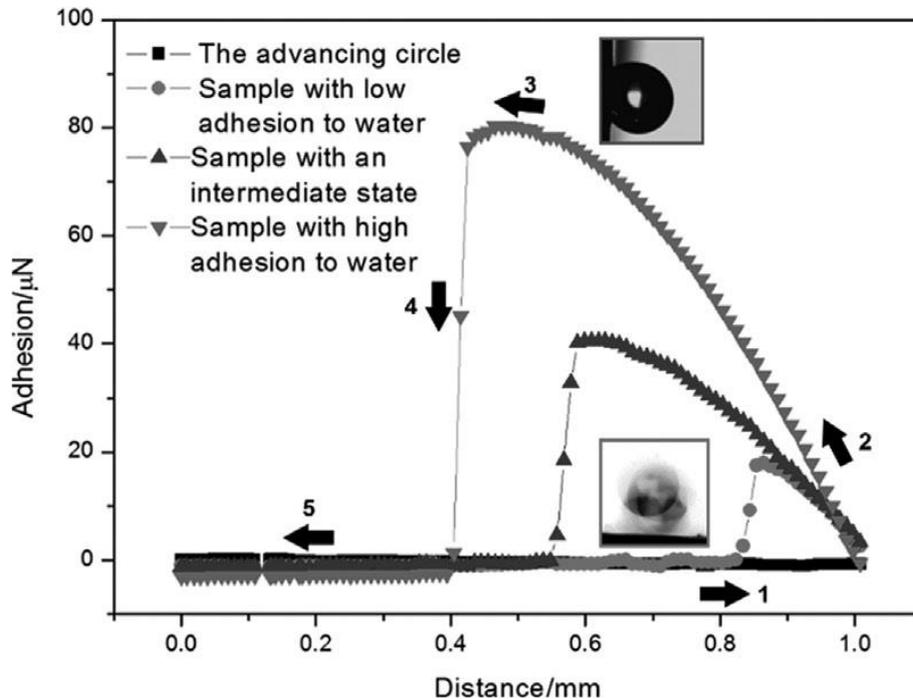


Abbildung 11: Adhäsionsmessungen auf drei superhydrophoben Polyimid-Oberflächen, welche aus Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen gesponnen wurden. Aus der 6%igen Lösung werden Oberflächen mit guter Adhäsion, während aus der 3%igen Lösung Oberflächen mit niedriger Adhäsion erhalten werden. Wiedergegeben mit Erlaubnis von 144.

Obwohl im Labor bereits viele selbstreinigende Oberflächen hergestellt wurden, ist die Umsetzung in die Anwendung nicht trivial. Umwelteinflüsse können das Benetzungsverhalten stark beeinflussen. So kann eine hohe Luftfeuchtigkeit, wie zum Beispiel durch Nebel, zu der Bildung von kleinen Tröpfchen in den Vertiefungen der Oberfläche führen, wodurch sich das Benetzungsverhalten und die Adhäsion der Tropfen dramatisch ändern kann^{137,145}. Die Stabilität vieler selbstreinigender Oberflächen ist oft nicht besonders hoch, sodass sie durch Alterung und Zersetzung ihre selbstreinigende Wirkung verlieren¹¹¹. Durch den Kontakt mit hydrophoben Flüssigkeiten wie Ölen kann die selbstreinigende Wirkung ebenfalls zerstört werden, da diese die Oberfläche benetzen und dadurch die Bildung der Luftpolster verhindern. Die Entwicklung omniphober Oberflächen ist aus diesem Grund Teil intensiver Forschung^{146,147}. Das Verständnis des Benetzungsverhaltens von Oberflächen hat sich in den letzten Jahren extrem verbessert, allerdings gibt es noch viel zu erforschen, damit die entwickelten Materialien und Oberflächen den Weg zur Anwendung finden.

2.2.2. Benetzungsverhalten bei PPX

Da sowohl das Benetzungsverhalten von Materialien als auch PPX kommerziell wichtig sind, wurden einige Untersuchungen zum Benetzungsverhalten von PPX durchgeführt. Die industriell relevanten PPX-N und PPX-C haben mit Kontaktwinkeln von 81° bzw. 90° eher einen hydrophilen Charakter¹⁰¹. Sowohl die Herstellung von hydrophilem als auch hydrophobem PPX wurden untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Ansätze gewählt wie das Implementieren von Rauigkeit wie auch die chemische Veränderung des PPX. Die Einführung von hydrophoben Alkylketten führt lediglich zu einer kleinen Erhöhung des Kontaktwinkels im Vergleich zum PPX-N sodass maximal Werte von 100° erreicht werden⁶³. Die zusätzliche Implementierung von Rauigkeit durch das Verspinnen der löslichen Polymere Propyl-, Butyl- und Heptyl-PPX kann die Hydrophobie weiter steigern¹⁴⁸. Selbstreinigende Oberflächen werden jedoch erst erhalten, wenn die Polymere bei einer hohen relativen Feuchtigkeit versponnen werden, da sich dadurch Poren in den Fasern bilden und dadurch Rauigkeit in unterschiedlichen Größenskalen gebildet wird.

Agarwal *et al.* zeigten bereits vorher, dass durch das Verspinnen von PPX superhydrophobe Oberflächen erhalten werden¹⁴⁹. Das verwendete PPX wird jedoch nasschemisch nach Gilch hergestellt und weist in der α - und β -Position einen Benzylrest auf, um die Löslichkeit des Polymers zu gewährleisten. Die nachträgliche Einführung einer Pentafluorstyrolgruppe pro Repetiereinheit (Abbildung 12 A) senkt die Oberflächenenergie des Polymers weiter ab. Die besten Ergebnisse werden allerdings nicht für gesponnen Fasern, sondern gesprayte Partikel erhalten (Abbildung 12 B), sodass die hergestellten Vliese ohne unterstützendes Substrat nicht handhabbar sind.

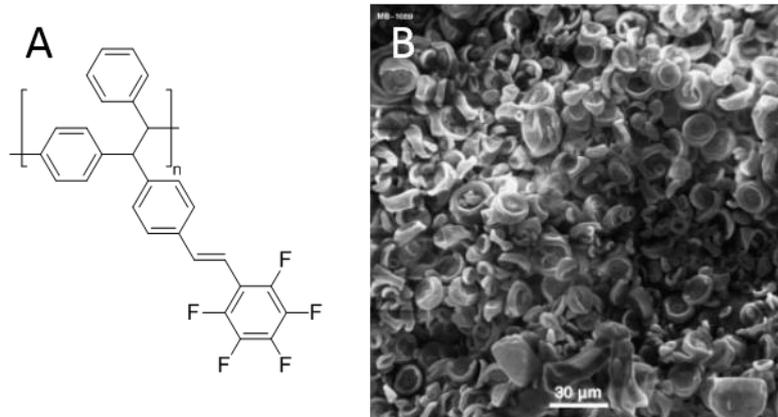


Abbildung 12: Chemische Struktur des von Agarwal *et al.* verwendeten PPX-Derivates (A) und REM-Aufnahme nach dem Elektrosponnen (B) zur Herstellung von superhydrophoben PPX. Wiedergegeben mit der Erlaubnis von 149.

Mit Hilfe der bereits erwähnten „*oblique angle deposition*“ kann das Benetzungsverhalten von PPX-Oberflächen ebenfalls modifiziert werden. Durch die Oberflächenrauigkeit der erzeugten Säulen können für PPX-C Kontaktwinkel von 120° erhalten werden. Durch die Verwendung von Poly(trifluoracetyl-*para*-xylylene) kann dieser Wert auf 135° verbessert werden, obwohl das Polymer mit einem Kontaktwinkel von 87° nicht hydrophober als PPX-C ist⁴⁹. Hierbei wurde beobachtet, dass die Adhäsion des Wassertropfens auf der strukturierten PPX-Oberfläche sehr hoch ist und dieser an der Oberfläche hängen bleibt. Die Modifizierung der Oberfläche in Form einer Reduktion der Acetylgruppe und einer anschließenden Silan-Funktionalisierung führt schließlich zu einer superhydrophoben Oberfläche ($\theta = 152^\circ$) mit einem niedrigen Abrollwinkel ($<3^\circ$). Später wurde gezeigt, dass die Adhäsion bzw. der Abrollwinkel der Tropfen auf PPX-C Oberflächen sehr stark von der Neigungsrichtung der Oberfläche im Verhältnis zur Neigungsrichtung der PPX-Säulen steht¹⁵⁰.

Neben den Bemühungen hydrophobere PPX-Oberflächen zu erzeugen, wurde ebenfalls versucht diese hydrophiler zu machen, da dies für einige Anwendungen wie beispielsweise im medizinischen Bereich von Vorteil sein kann. In Kapitel 2.1.4 wurden bereits die polymer-analogen Reaktionen thematisiert, welche sich auch zur Einführung hydrophiler Seitenketten wie PNIPAM eignen. Die ebenfalls in Kapitel 2.1.4 erläuterte Behandlung mit Plasma oder UV-Licht oxidieren das PPX und hydrophile Aldehyd- und Carboxylgruppen werden gebildet.

2.3. Grundlagen des Elektrosplinnens

Obwohl erste Patente zum Versprühen von Flüssigkeiten mittels einer angelegten Spannung bereits Anfang des 19. Jahrhunderts veröffentlicht wurden¹⁵¹ und die ersten Polymere 1934 durch Elektrosplinnen verarbeitet wurden¹⁵², dauerte es bis in die 90er Jahre bis das Elektrosplinnen das Interesse der Wissenschaft weckte. Die Vorteile sowohl Polymerlösungen als auch Polymerschmelzen vieler verschiedener Polymere zu dünnen Fasern mit Durchmessern im Nanometerbereich zu verarbeiten, haben inzwischen auch das Interesse der Industrie geweckt. Aufgrund des großen Interesses entwickelt sich das Elektrosplinnen extrem schnell und immer neue Erkenntnisse werden gewonnen. Eine Vielzahl von Review-Artikeln und Büchern befassen sich mit der Theorie und Anwendungen des Elektrosplinnens^{118,120,153–156}. In dieser Arbeit sollen nur die Grundlagen und für diese Arbeit relevanten Themen zum Elektrosplinnen erläutert werden.

Der Aufbau einer Elektrosplinnanlage ist in Abbildung 13 gezeigt. Mittels einer Spritzenpumpe wird eine Polymerlösung langsam aus einer Spritze gedrückt, sodass ein Tropfen an der Spitze der Nadel entsteht. Durch das Anlegen einer Spannung verformt sich dieser Tropfen und bildet den sogenannten „Taylor cone“^{157,158}. Bei hohen Spannungen tritt aus dem Tropfen der „Jet“ aus, welcher sich in Richtung Gegenelektrode bewegt. Anfangs bewegt sich der Jet noch direkt auf die Gegenelektrode zu, doch durch Ladungen auf dem Jet und das Verdampfen des Lösungsmittels entstehen Biegungsinstabilitäten, welche für eine laterale Ablenkung des Jets sorgen¹⁵⁹. Während dieses Prozesses wird die Faser gestreckt bis sie auf der Gegenelektrode abgeschieden wird.

Auf den ersten Blick scheint es sich beim Elektrosplinnen um eine sehr simple Verarbeitungsmethode zu handeln, allerdings ist eine Vielzahl von Parametern für die Morphologie der Fasern verantwortlich. So haben die Konzentration, die Viskosität, das Lösungsmittel, die Oberflächenspannung und die elektrische Leitfähigkeit der Lösung ebenso einen Einfluss wie die Stärke des elektrischen Feldes, der Abstand von Elektrode und Gegenelektrode oder die Luftfeuchtigkeit. Durch den Einfluss vieler Parameter lassen sich eine Reihe unterschiedlicher Fasermorphologien erzeugen. Neben glatten Fasern mit Durchmessern von einigen Nanometern bis hin zu Mikrometern, können flache Bänder¹⁶⁰, Fasern mit Verdickungen (wie Perlen einer Halskette)^{161,162} oder Partikel erhalten werden. Bei der Herstellung von Partikeln wird dann häufig von „*electrospraying*“ gesprochen.

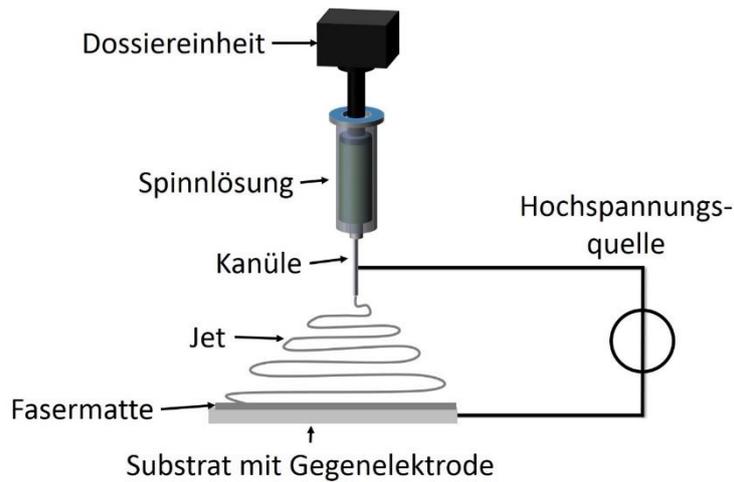


Abbildung 13: Aufbau einer Elektrosinnanlage für den Laborbetrieb.

Der Einfluss einiger Parameter wird nun genauer betrachtet. So steigt der Durchmesser der Fasern, bei steigender relativer Luftfeuchtigkeit¹⁶³. Zusätzlich wird eine Verschlechterung der mechanischen Festigkeit und eine veränderte Oberflächenmorphologie der Fasern durch steigende Luftfeuchtigkeit beobachtet (Abbildung 14). Poren werden gebildet und ihre Anzahl, Größe, Form und Verteilung steigt mit der relativen Luftfeuchtigkeit während des Spinnprozesses¹⁶⁴. Dabei wird die Porenbildung durch verschiedene Faktoren wie beispielsweise die Mischbarkeit und Löslichkeit des verwendeten Lösungsmittels und Polymers mit Wasser beeinflusst¹⁶⁵. Die Verwendung eines schnell verdampfenden Lösungsmittels kann ebenfalls zur Porenbildung führen¹⁶⁶.

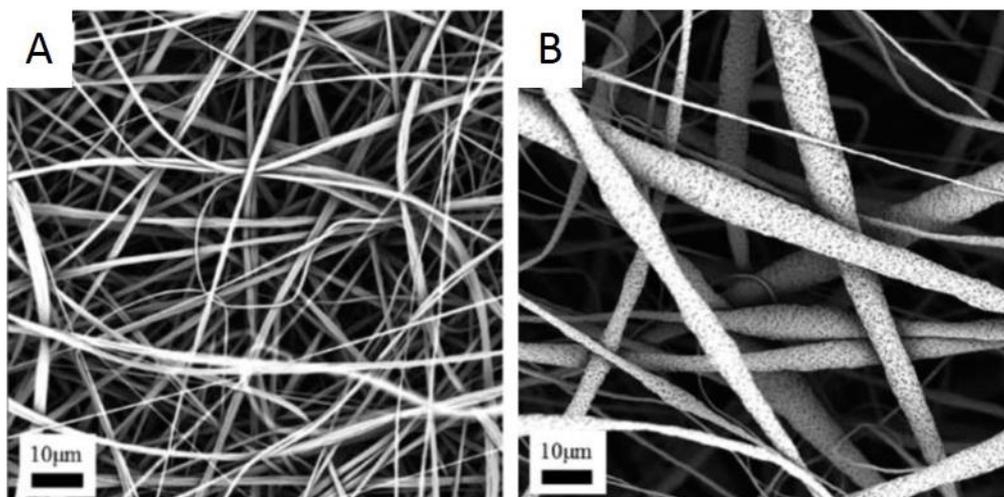


Abbildung 14: REM-Aufnahmen von Polysulfonfasern die bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 0% (A) bzw. 50% (B) versponnen wurden und dadurch eine unterschiedliche Oberflächenmorphologie aufweisen. Wiedergegeben mit der Erlaubnis von 163.

Die Konzentration der Spinnlösung kann die Morphologie der Fasern ebenfalls beeinflussen. Es wurde gezeigt, dass die Anzahl und Größe der Verdickungen einer Faser mit steigender Konzentration der Spinnlösung abnimmt¹⁶⁵.

Durch die Modifikation der Spinnöse können auch komplexere Faserarchitekturen wie Kern-Schale-Fasern¹⁶⁷ oder *side-by-side*-Fasern¹⁶⁸ hergestellt werden. Die vielen Variationsmöglichkeiten der Fasermorphologie und Faserarchitektur führen zu einer großen Bandbreite an Anwendungsgebieten. Elektrogewebene Faservliese finden Anwendung in der Medizin¹⁶⁹, der Filtertechnologie¹⁷⁰, der Sensorik¹⁷¹, der Katalyse¹⁷² oder der Herstellung superhydrophober Oberflächen¹⁷³. Diese Vielseitigkeit macht das Elektrogeweben zu einer interessanten und gefragten Verarbeitungsmethode für Polymere.

2.4. Polymerschäume

Polymerschäume nehmen aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften wie dem geringen Gewicht, guten Isolationseigenschaften und einem guten Gewichts/Stabilitäts-Verhältnis eine wichtige Rolle im alltäglichen Leben ein. Eine Vielzahl unterschiedlichster Polymerschäume ist bekannt und diese wird in zwei Kategorien eingeteilt. Zum einen die offenzelligen Schäume, deren Struktur lediglich aus Säulen besteht und zum anderen die geschlossenzelligen Schäume, welche aus einer großen Anzahl segmentierter Kammern, auch Zellen genannt, bestehen (Abbildung 15). Offenzellige Schäume werden hauptsächlich für die akustische Isolation und als Dämpfungsmaterial eingesetzt, während geschlossenzellige Schäume eher für die thermische Isolation und als Verpackungsmaterial eingesetzt werden¹⁷⁴. Die mechanischen Eigenschaften der Schäume hängen stark von ihrer inneren Struktur ab. Dabei spielt es nicht so eine große Rolle, ob es sich um einen offen- oder geschlossenzelligen Schaum handelt, da sich das Polymer an den Kanten der Kammern sammelt und damit für einen Großteil der Stabilität sorgt¹⁷⁵.

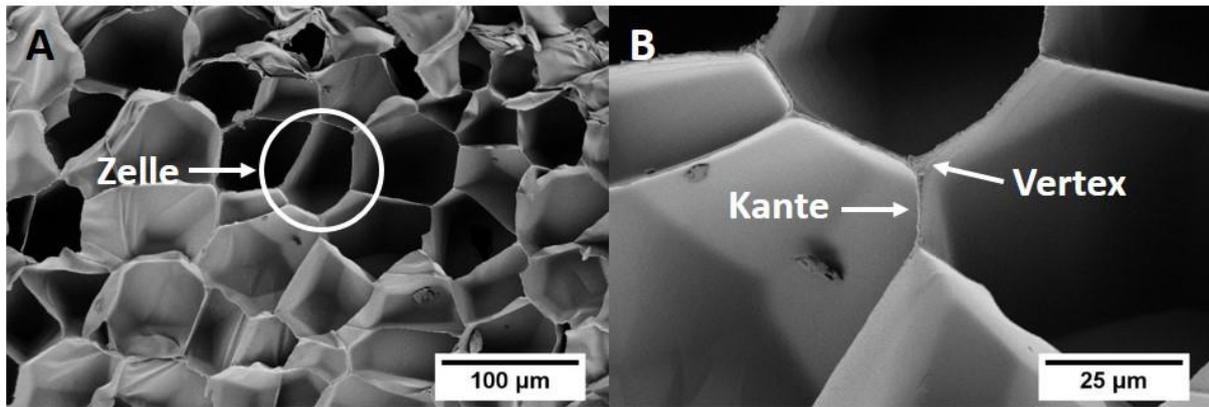


Abbildung 15: REM-Aufnahme von expandiertem Polystyrol (EPS) zeigen die Morphologie des Schaumes mit den einzelnen Zellen.

Der am weitesten verbreitete geschlossenzellige Schaum ist expandiertes Polystyrol (EPS). Dieser Schaum besteht aus geschäumten, zusammengeschmolzenen Polystyrolkügelchen und wird daher auch als Partikelschaum bezeichnet. Die Herstellung von EPS kann in die vier Schritte (1) Herstellung eines Polymer/Gas-Gemisches, (2) Nukleierung der Zellen, (3) Zellwachstum und (4) Stabilisierung der Zellen unterteilt werden¹⁷⁶.

Die gewählten Parameter während der Herstellung haben einen signifikanten Einfluss auf die Morphologie und damit auch auf die mechanischen Eigenschaften des Schaumes. So hat die Schäumzeit großen Einfluss auf die Schaumdichte¹⁷⁷. Da die Schäumzeit die Dichte stark beeinflusst, hat sie auch einen starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften wie die Zugfestigkeit und die Schlagzähigkeit^{178,179}. Ebenso kann die Zellgröße mittels des Nukleierungsmittels, der Schäumzeit oder -temperatur¹⁸⁰ oder niedermolekularen Komponenten¹⁸¹ kontrolliert werden. Einen weiteren entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des EPS hat der Verschweißungsgrad der Partikel^{182,183}. Hierbei hat neben den Makroporen das interstitielle Volumen in den Gebieten wo drei oder mehr Partikel zusammentreffen großen Einfluss. Diese freien Volumina können als Defekte die Bruchbildung initiieren oder die Verbreitung des Bruchs beschleunigen. Bei dem Versagen von Partikelschäumen werden zwei Arten unterschieden. Ein schlecht verschweißtes Werkstück neigt zum Inter-Partikelbruch, d.h. die Bruchkante verläuft entlang der Partikel-Partikel Grenzflächen. Dem gegenüber neigen gut verschweißte Werkstücke zu einem Intra-Partikelbruch. Hierbei verläuft die Bruchkante durch die Partikel, da die verschweißte Grenzfläche stärker ist als die

Bruchstärke der einzelnen Partikel. Schäume, die intrapartikulär versagen, weisen eine wesentlich höhere mechanische Stabilität auf.

Offenzellige Schäume sind besonders aufgrund ihrer geringen Dichte, hohen Porosität und Elastizität von großem Interesse. Zahlreiche Anwendungen als Absorbermaterial, Isolationsmaterial, in der Filtertechnik, der Confinement Katalyse oder dem Tissue Engineering sind für diese Materialien denkbar. Aufgrund der Vielzahl an verschiedenen Materialien und Herstellungsmethoden für offenzellige Schäume soll hier nicht weiter ins Detail gegangen werden, sondern auf einen kürzlich erschienen Review-Artikel verwiesen werden¹⁸⁴.

2.5. Elastisches Verhalten von Polymeren

Elastomere sind formfeste Kunststoffe, welche durch Belastung elastisch verformt werden können. Sobald die Belastung entfernt wird, kehrt das Elastomer wieder in seine Ausgangsform zurück. Sie besitzen eine Glasübergangstemperatur unter der Anwendungstemperatur und die einzelnen Molekülketten sind miteinander vernetzt. Diese Vernetzung ist für die Rückkehr in die Ausgangsform entscheidend. Bei der Vernetzung wird zwischen einer chemischen oder kovalenten Vernetzung und einer physikalischen Vernetzung unterschieden. Das bekannteste Beispiel der chemischen Vernetzung ist die Vulkanisation von Naturkautschuk. Durch die Zugabe von Schwefel bilden sich kovalente Bindungen zwischen den einzelnen Isopren-Molekülen. Physikalische Vernetzungen können beispielsweise durch die Verwendung von Blockcopolymeren oder Ankergruppen erzeugt werden. Diese Vernetzungen sind meist reversibel und können durch die Zugabe von Energie wieder gelöst werden. Der Vernetzungsgrad hat einen großen Einfluss auf das elastische Verhalten des Polymers. Je höher dieser ist, umso steifer wird das Elastomer.

2.5.1. Mechanische Eigenschaften von PPX

PPXe weisen eine Reihe von herausragenden Eigenschaften auf. Ihre mechanischen Eigenschaften gehören jedoch nicht dazu. Obwohl in der Literatur vor allem für das PPX-C relativ hohe Werte für die Bruchdehnung von 200% gefunden werden können^{60,185}, sind diese Werte mit Vorsicht zu betrachten. Diese Werte können nur erreicht werden, wenn die Filme direkt

nach der Beschichtung untersucht werden¹⁸⁶. Werden ältere Filme untersucht, so werden Bruchdehnungswerte im Bereich der anderen kommerziellen PPX-Derivate von etwa 30% erhalten (Abbildung 16 A).

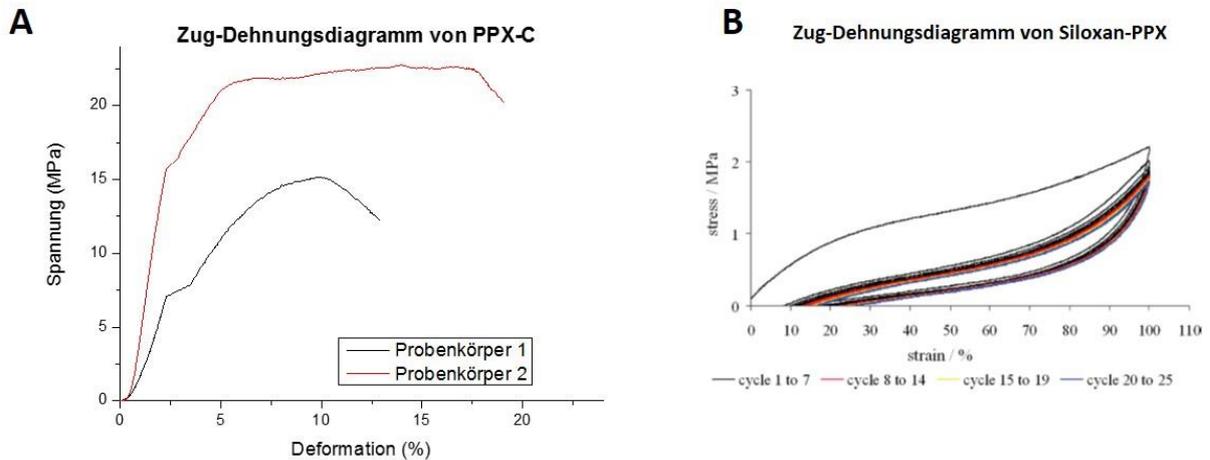


Abbildung 16: Zug-Dehnungsdiagramme von PPX-C (A) und PPX mit einer Siloxan-Gruppe am Benzyl-Ring (B). Wiedergegeben mit der Erlaubnis von 64.

Durch die Einführung großer Substituenten am Benzyl-Ring konnten PPXe mit besseren mechanischen Eigenschaften hergestellt werden. Bier *et al.* zeigten, dass sowohl längere Alkylketten als auch Siloxan-Gruppen zu einer wesentlich höheren Bruchdehnung führen^{63,64}. In Kapitel 2.1.2 wurde bereits erwähnt, dass mit steigender Alkylkettenlänge beispielsweise eine Verringerung der Glasübergangstemperatur einhergeht. Zusätzlich wurde eine Änderung der mechanischen Eigenschaften beobachtet. So werden Werte zwischen 200% und 380% für die Bruchdehnung erhalten. Dies ist eine signifikante Verbesserung im Vergleich zum PPX-N mit Werten um die 30%^{60,185}. Auch für das Siloxan-funktionalisierte Polymer wird eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften beobachtet. Hier erreicht die Bruchdehnung Werte von 470%, die noch deutlich höher ist als die der alkyl-substituierten Derivate. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass das Siloxan-PPX reversibel um 100% gedehnt werden kann (Abbildung 16 B). Nach der ersten Dehnung bleibt das Polymer um 10% gedehnt, aber dieser Wert ändert sich für die folgenden Zyklen kaum noch.

Galeotti *et al.* copolymerisierten alkyl-funktionalisiertes PPX mit dem kommerziell erhältlichen PPX-C und erreichen dadurch eine verbesserte thermische und mechanische Stabilität¹⁸⁷. Der Anteil an Alkyl-PPX im Produkt beträgt weniger als 15%, sodass die Filme auch bei Dicken

zwischen 5 und 15 μm transparent sind. Aufgrund des hohen PPX-C-Anteils sind alle Copolymere unlöslich und die Abbautemperaturen aller Proben sind mit über 500 °C sehr hoch. Der Einbau der alkylierten Repetiereinheiten beeinflusst die Barriereigenschaften und Biokompatibilität nicht wesentlich. Des Weiteren wurde beobachtet, dass mit einem steigenden Alkyl-PPX-Anteil und steigender Alkylkettenlänge der E-Modul der Copolymere sinkt, sodass der niedrigste Wert (0,3 GPa) für ein Octyl-Copolymer erhalten wird. Dieser Wert entspricht einer 13-fachen Reduktion im Vergleich zum PPX-C Homopolymer. Daraus wurde geschlossen, dass ein PPX mit elastischen Eigenschaften gefunden wurde. Um eine Aussage bezüglich der Elastizität eines Polymers machen zu können, reicht der E-Modul jedoch nicht aus. Es hätten reversible Dehnungen durchgeführt werden müssen, um zu überprüfen, ob das Material in seine Ausgangsform zurückkehrt oder gedehnt bleibt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Superhydrophobe PPX-Oberflächen

Das gestiegene Interesse an superhydrophoben und selbstreinigenden Oberflächen wurde bereits in Kapitel 2.2 erwähnt. Neben dem offensichtlichen Grund, dass von einer selbstreinigenden Oberfläche keine Verunreinigungen wie Staub und Partikel entfernt werden müssen, weisen Mikroorganismen wie Bakterien, Algen und Pilzsporen eine verringerte Adhäsion an diesen Oberflächen auf^{108,188}. In den meisten Fällen ist ein Befall mit Mikroorganismen, das sogenannte Biofouling, unerwünscht, da die strukturellen Eigenschaften und Funktionen der Oberflächen beeinträchtigt oder vollständig zerstört werden können. So kann zum Beispiel die Adhäsion von Plasmaproteinen auf Implantaten das Anhaften von Blutplättchen (Thrombozyten) fördern, was zu einer Entzündung oder Thrombose führen kann¹⁸⁸.

Poly(*para*-xylylen) besitzt vielfältige gewinnbringende Eigenschaften, weshalb es in zahlreichen Anwendungsgebieten eingesetzt wird. Auch für einige diese Applikationen wäre ein superhydrophobes oder selbstreinigendes PPX von Interesse. Zum Beispiel wäre es für optische Bauteile von Vorteil, wenn die Oberfläche immer frei von Verunreinigungen ist, während für medizinische Anwendungen der Schutz vor der Anlagerung von Pathogenen wünschenswert ist. Außerdem kann die verringerte Biofilmbildung die Stabilität der Beschichtung insgesamt erhöhen.

In dieser Arbeit wurden zwei Ansätze für die Erzeugung superhydrophober bzw. selbstreinigender Oberflächen untersucht. In Kapitel 3.1.1 sollten diese Oberflächen hergestellt werden, indem eine Rauigkeit induziert wird ohne den Prozess in den kommerziellen Beschichtungssystemen zu verändern. Des Weiteren sollte die Erzeugung der Rauigkeit anwenderfreundlich sein und wenn möglich keinen zusätzlichen Arbeitsschritt erfordern. So wäre die Einführung von Partikeln zusammen mit der Behandlung des Adhäsionsvermittlers (A-174) eine Möglichkeit dies zu erreichen. In Kapitel 3.1.2 wurden die Arbeiten von Ilka Paulus fortgeführt, bei denen lösliche PPX-Derivate elektrospunnen wurden. Durch die erhaltene hierarchische Rauigkeit auf verschiedenen Längenskalen und den stärker hydrophoben Charakter der verwendeten PPX-Derivate konnten selbstreinigende Oberflächen erhalten werden. Die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse und die Stabilität der Faservliese sollten hier überprüft werden.

3.1.1. Strukturierte Poly(*p*-xylylen) Oberflächen

3.1.1.1. Hypothese und Konzept

Wie bereits erläutert, könnte eine superhydrophobe PPX-Beschichtung, bei der der Beschichtungsprozess nicht verändert werden muss, von großem Nutzen sein. Dies sollte durch das Implementieren von Rauigkeit erreicht werden. Wenn Partikel vor der Beschichtung auf dem Substrat abgeschieden werden, sollte das PPX einen gleichmäßigen Film über ebendiese Partikel und dem Substrat bilden, sodass eine raue PPX-Oberfläche erhalten wird, welche ein superhydrophobes Verhalten aufweist (Abbildung 17). Als Vorbild für diese Hypothese dienten die Arbeiten von Yilgor *et al.* in denen superhydrophobe Oberflächen mit Standardpolymeren wie Polystyrol oder Poly(methylmethacrylat) hergestellt wurden, indem sphärische Silica-Partikel in diese Polymere eingebracht wurden¹⁸⁹. Dies wurde durch Spin-Coating erreicht, wobei allerdings erst nach zwei bis drei Beschichtungszyklen superhydrophobe Eigenschaften erzielt wurden.

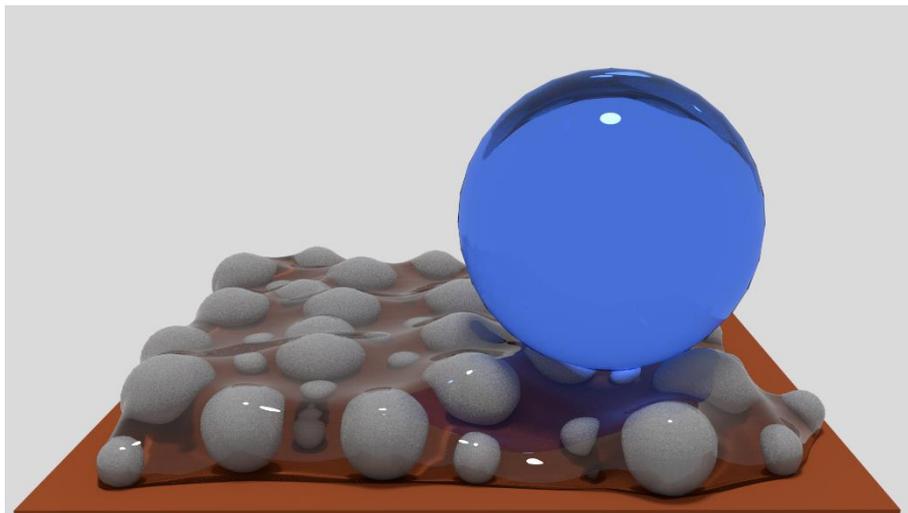


Abbildung 17: Schematische Darstellung, wie raue Poly(*para*-xylylen)-Beschichtungen erzeugt werden sollen. Durch das Aufbringen von Partikeln und der anschließenden PPX-Beschichtung sollte die Oberfläche Rauigkeit aufweisen, welche zu einem superhydrophoben Verhalten führt.

Um die Adhäsion des PPX auf der Substratoberfläche zu gewährleisten, muss diese mit einem sogenannten Adhäsionsvermittler (A-174) behandelt werden. Hierbei handelt es sich um ein Silan mit einer Methacrylatgruppe. Die Silangruppe bindet bei der Behandlung des Substrats kovalent an ebendieses und die freie Doppelbindung der Methacrylatgruppe reagiert während der Polymerisation mit dem entstehenden PPX, sodass eine kovalente Bindung der PPX-

Beschichtung mit dem Substrat erzeugt wird. Bei der Behandlung des Substrates mit dem Adhäsionsvermittler handelt es sich um einen vorgelagerten Arbeitsschritt, sodass das gleichzeitige Aufbringen der Partikel zu keinem zusätzlichen Arbeitsschritt führen würde. Daher sollte versucht werden die Partikel in der Adhäsionsvermittlerlösung zu dispergieren und die Substrate mit dieser Dispersion zu behandeln.

3.1.1.2. Erste Versuche und Proof of Concept

Um die aufgestellte Hypothese, dass das Einführen von Rauigkeit in PPX-Beschichtungen zu superhydrophoben Verhalten führen kann, zu bestätigen, wurden als erstes Seesand, Kieselgel, Aluminiumoxid und Aktivkohle auf das Substrat aufgebracht und mit $1,45\ \mu\text{m}$ PPX-N beschichtet. Messungen der Kontaktwinkel ergaben jedoch lediglich Werte zwischen 80° und 90° was folglich keine Verbesserung zu einem planaren PPX-Film darstellte ($CA = 81^\circ$). Untersuchungen mit denen von Yilgor verwendeten Silica-Partikeln (Kieselsäure HDK 2000) folgten. Als erstes wurde hier mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) der hydrodynamische Radius (R_h) der Partikel zu $65\ \text{nm}$ bestimmt. Diese Partikel wurden anschließend in einer Lösung bestehend aus A-174, Wasser und Isopropanol (Volumenanteile 1:100:100) dispergiert. Dabei wurden Konzentrationen zwischen 1:50 und 1:1000 nach Gewichtsanteilen von Silica-Partikeln und Adhäsionsvermittlerlösung hergestellt. Die anschließende Beschichtung mit 100, 200 bzw. 300 nm PPX-N und Messungen der Kontaktwinkel zeigten die höchsten Werte für die Dispersion mit dem größten Partikelanteil (1:50), allerdings waren die erhaltenen Kontaktwinkel mit $98^\circ \pm 2^\circ$ (Abbildung 18) noch nicht signifikant höher als bei planarem PPX. Da etwas höhere Kontaktwinkel mit der niedrigsten PPX-Schichtdicke erhalten wurden, wurde die Beschichtungsdicke weiter reduziert.



Abbildung 18: Wassertropfen auf PPX-beschichteten Silica-Partikeln zeigten Kontaktwinkel von etwa 100° , wobei der Tropfen der 100 nm PPX-Beschichtung (links) leicht höhere Kontaktwinkel zeigte als die Tropfen auf der 200 nm (Mitte) und 300 nm (rechts) PPX-Beschichtung.

Abbildung 19 zeigt den Einfluss der Beschichtungsdicke zwischen 10 und 60 nm auf den Kontaktwinkel. Hierbei zeigte sich, dass superhydrophobe PPX-Oberflächen bei einer Schichtdicke von 10 nm erhalten wurden. Ein Wegrollen der Wassertropfen wurde teilweise beobachtet, was für eine niedrige Kontaktwinkelhysterese sprach. Jedoch reduzierte sich dieses Verhalten mit steigenden PPX-Dicken signifikant. So wurden bei Schichtdicken von etwa 60 nm nur noch Kontaktwinkel von 100° erhalten und die Tropfen hafteten auf der Oberfläche.

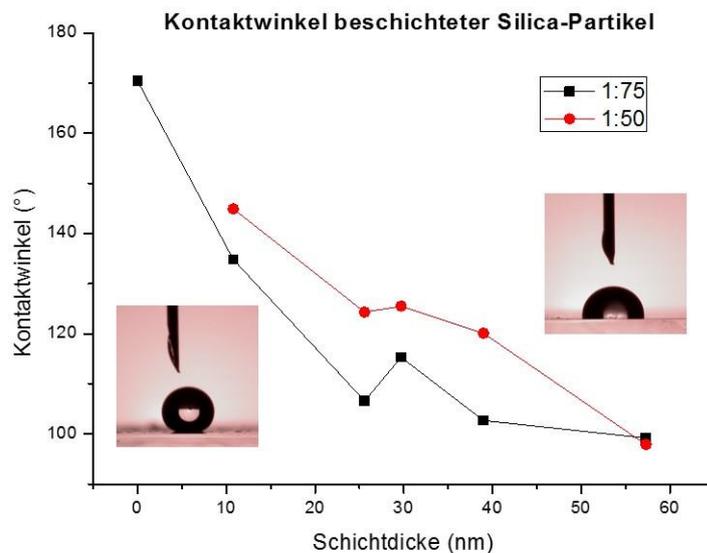


Abbildung 19: Auftragung der Kontaktwinkel für beschichtete Silica-Partikel mit PPX-Dicken bis 60 nm zeigten den negativen Einfluss einer steigenden PPX-Beschichtungsdicke. Die Silica-Partikel wurden gemeinsam mit Adhäsionsvermittlerlösung auf das Substrat aufgebracht, wobei mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen gearbeitet wurde.

Neben den Silica-Partikeln wurden die ersten Versuche parallel mit *Carbon-Nanotubes* (CNTs) durchgeführt. Hierfür wurden erneut Dispersionen mit der Adhäsionsvermittlerlösung hergestellt. Die Konzentration der CNT-Dispersionen lag hier bei 2,5 g/l, 5 g/l und 7,5 g/l. Die Dispersionen wurden auf Glasobjektträger aufgebracht und nach dem Trocknen mit unterschiedlichen Dicken PPX beschichtet. Eine Auftragung der Kontaktwinkel gegen die Beschichtungsdicke ist in Abbildung 20 abgebildet. Superhydrophobes Verhalten wurde mit den CNTs für viele verschiedene Schichtdicken zwischen 40 und 150 nm erhalten. Dieses Ergebnis zeigte, dass die Hypothese zur Erzeugung superhydrophober PPX-Oberflächen durch die Beschichtung von Partikeln prinzipiell richtig ist. Auch wenn die hier untersuchten Schichtdicken für Anwendungen noch uninteressant waren, konnte die Hypothese bestätigt werden.

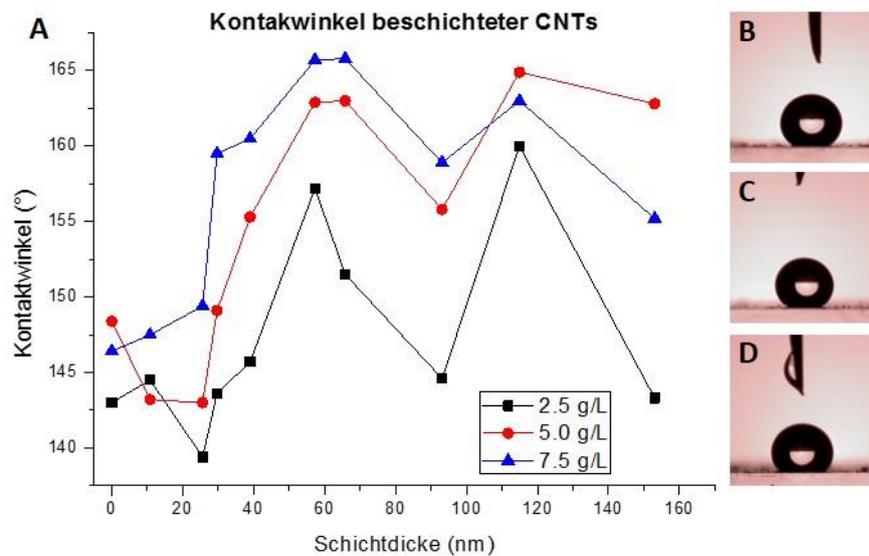


Abbildung 20: Auftragung der Kontaktwinkel gegen die PPX-Beschichtungsdicke von CNTs (A). Wassertropfen auf den hergestellten PPX-Oberflächen für unterschiedliche PPX-Dicken und verwendeten CNT-Konzentrationen 7,5 g/l und 65 nm (B), 5,0 g/l und 150 nm(C), 2,5 g/l und 25 nm (D).

Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der PPX-beschichteten CNTs (Abbildung 21 A + B) zeigten deutlich, warum ein superhydrophobes Verhalten erzeugt werden konnte. Eine Rauigkeit im Mikrometerbereich war ebenso vorhanden, wie eine Rauigkeit im Nanometerbereich, die durch die einzeln vorliegenden CNTs hervorgerufen wurde. Von elektrogesponnen Faservliesen ist bekannt, dass diese doppelte Rauigkeit im Mikro- und Nanometerbereich für die Erzeugung superhydrophober Oberflächen geeignet ist. Rasterkraftmikroskopmessungen (engl. *atomic force microscopy*, AFM) der Oberfläche zeigten jedoch nur die Rauigkeit im Mikrometerbereich (Abbildung 21 C). Eine Rauigkeit im Nanometerbereich konnte mit dem AFM nicht detektiert werden.

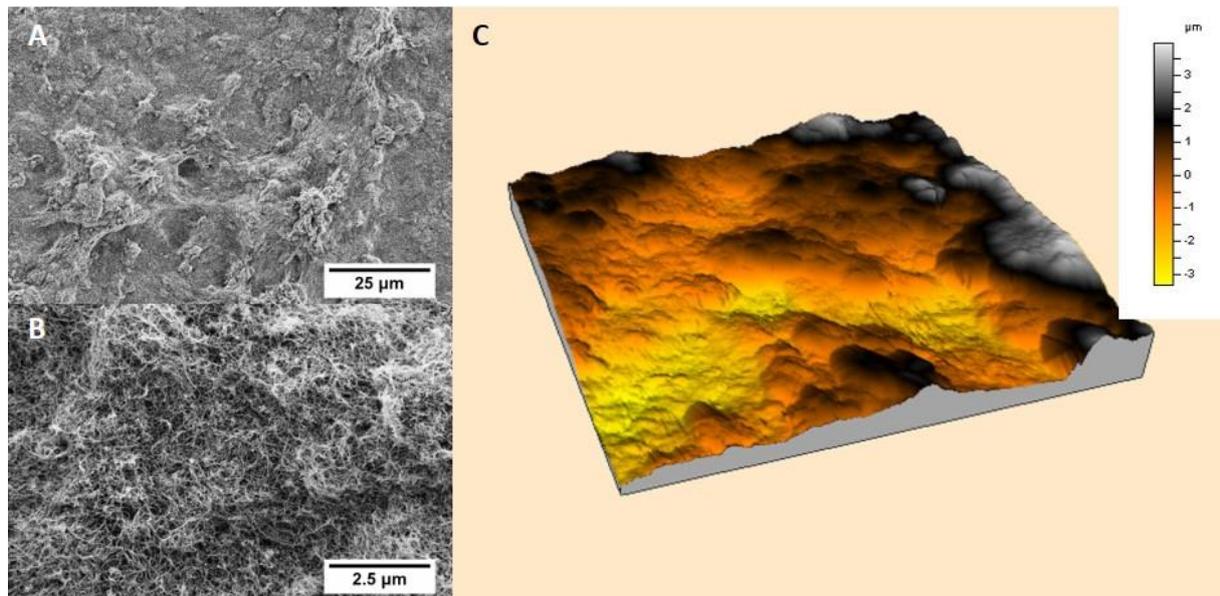


Abbildung 21: REM-Aufnahmen von PPX-beschichteten CNTs (PPX-Dicke 60 nm) zeigten deutlich die vorhandene Rauigkeit im Mikrometer- (A) und Nanometerbereich (B). AFM-Messungen eines kleinen Abschnittes der Oberfläche zeigten Höhendifferenzen im Mikrometerbereich auf der Oberfläche (C).

Um eine hierarchische, mehrskalige Rauigkeit zu erzeugen, wie sie in der Natur bei selbst-reinigenden Oberflächen beobachtet werden kann, wurden Dispersionen aus CNTs und Silica-Partikeln erzeugt und beschichtet. Hierbei konnten allerdings keine weiteren Erhöhungen der Kontaktwinkel beobachtet werden. Es wurde ebenfalls untersucht, ob die mehrfache Wiederholung der Behandlung mit Partikeln und anschließender PPX-Beschichtung die Hydrophobizität beeinflusste. Dies führte jedoch nicht zu einer Erhöhung der Kontaktwinkel. Dabei spielte es keine Rolle, ob zuerst CNTs und dann Silica-Partikel verwendet wurden, oder umgekehrt. Es soll jedoch an dieser Stelle besonders darauf hingewiesen werden, dass die aussichtsreichsten Resultate bei höheren CNT-Konzentrationen erhalten wurden. Außerdem wurde beobachtet, dass die Verteilung der CNTs einen entscheidenden Einfluss auf die Kontaktwinkel hatte. An Positionen der Probe an denen die Konzentration der CNTs geringer war, wurden niedrigere Kontaktwinkel gemessen als an Positionen mit einer höheren CNT-Konzentration.

Beschichtungen mit höheren PPX-Dicken von einem Mikrometer führten nicht zu superhydrophoben Oberflächen und durch die dicke PPX-Schicht ging jegliche Rauigkeit der Oberfläche verloren. Trotzdem waren diese Experimente von enormer Bedeutung für das weitere Vorgehen, da die Richtigkeit der Hypothese bewiesen werden konnte.

3.1.1.3. Berechnungen zu superhydrophoben PPX-Oberflächen

Durch die Vorversuche mit CNTs konnten die Hypothese und das Konzept bestätigt werden, dass superhydrophobe PPX-Oberflächen durch das Einführen von Rauigkeit erzeugt werden können. Die bisher verwendeten PPX-Dicken sind jedoch für industrielle Anwendungen noch irrelevant, da die vorteilhaften PPX-Eigenschaften, wie z.B. die Barrierewirkung, erst ab einer Beschichtungsdicke von etwa einem Mikrometer zum Tragen kommen. Um ein besseres Verständnis für die Voraussetzungen einer superhydrophoben PPX-Oberfläche zu erhalten, wurden theoretische Berechnungen durchgeführt. Diese sollten helfen die richtigen Partikel für höhere PPX-Dicken zu finden, indem unter anderem der Anteil an Luft unterhalb des Wassertropfens bestimmt wurde.

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, können für die Berechnung der Kontaktwinkel rauher Oberflächen das Wenzel- (W) und Cassie-Baxter-Modell (CB) herangezogen werden. Mit beiden Modellen wurden die Kontaktwinkel θ für verschiedene Rauigkeitsparameter r bzw. unterschiedliche Anteile f der verschiedenen Phasen unterhalb des Tropfens berechnet. Tabelle 1 kann entnommen werden, dass keine Erhöhung der Hydrophobizität für Wassertropfen in Wenzel-Zustand erwartet werden konnten. Dies ist auf die schwache Hydrophilie des PPX zurückzuführen, welches für ebene Oberflächen lediglich einen Kontaktwinkel von 81° aufweist. Der Wenzel-Gleichung kann entnommen werden, dass hydrophobe Oberflächen durch das Einführen von Rauigkeit hydrophober werden, während hydrophile Oberflächen hydrophiler werden. Dies konnte auch bei den Berechnungen für PPX-Oberflächen nachgewiesen werden, wo der Kontaktwinkel mit steigendem Rauigkeitsfaktor bis auf Werte von 62° sank.

Tabelle 1: Zusammenfassung der berechneten Kontaktwinkel für den Rauigkeitsparameter r bzw. Anteilen der Phasen f nach dem Wenzel- (W) und Cassie-Baxter-Modell (CB).

Rauigkeitsfaktor r	Anteil Luft f_1	Anteil PPX f_2	CA θ_W	CA θ_{CB}
1	0,25	0,75	81	98
1,5	0,50	0,50	76	115
2	0,75	0,25	72	135
2,5	0,80	0,20	67	140
3	0,90	0,10	62	152

Demgegenüber wurden für Tropfen im Cassie-Baxter-Regime Kontaktwinkel von über 150° berechnet. Dies war allerdings erst der Fall, wenn der Anteil der Grenzfläche des Wassers zu Luft 90% überstieg und folglich der Anteil der Kontaktfläche zum PPX lediglich 10% oder weniger betrug. Obwohl es sich bei Wenzel und Cassie-Baxter um Modelle handelt, bei denen noch immer lebhaft diskutiert wird, ob sie geeignet sind, um das Benetzungsverhalten von Materialien vorhersagen zu können, halfen diese Berechnungen, einen Einblick der benötigten Rauigkeit für superhydrophobe PPX-Oberflächen zu erhalten.

Des Weiteren existieren in der Literatur weitere Berechnungen für sehr geordnete und gleichmäßige Strukturierungen von Oberflächen. Pakkanen *et al.* stellten Säulen mit definierten Durchmessern (a), einem gleichmäßigen Abstand (b) und einer definierten Höhe (H) her und verglichen die berechneten Kontaktwinkel mit experimentellen Werten von hergestellten Polypropylen-Säulen (Abbildung 22)¹⁹⁰. Der Rauigkeitsfaktor r wurde dabei mit folgender Formel bestimmt:

$$r = \frac{[(a+b)^2 + \pi a H]}{(a+b)^2} \quad (8)$$

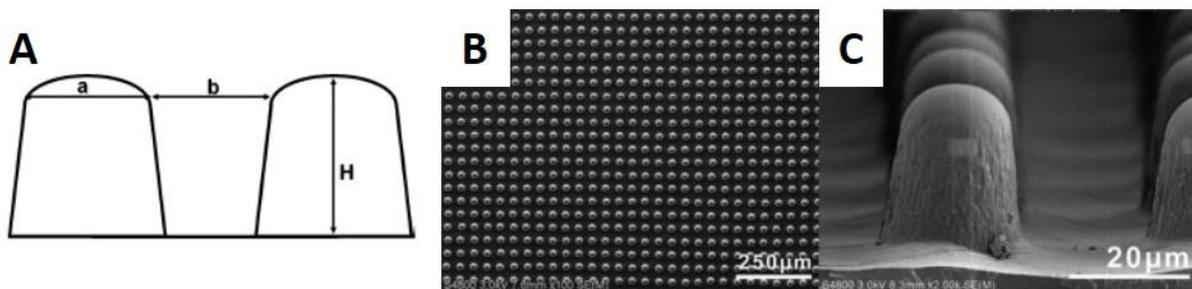


Abbildung 22: Schematische Darstellung der verwendeten Säulen nach Pakkanen *et al.* (A). REM-Übersichtsaufnahme der Polypropylen-Säulen (B) und Nahaufnahme der Säulen (C). Wiedergegeben mit Erlaubnis von 190.

Für die Berechnungen nach Cassie -Baxter wurde der Flächenanteil φ_S mittels der Gleichung 9 bestimmt. Der Kontaktwinkel wurde mit der leicht modifizierten Formel 10 bestimmt.

$$\varphi_S = \frac{\pi a^2}{4(a+b)^2} \quad (9)$$

$$\cos \theta_{CB} = \varphi_S(1 + \cos \theta) - 1 \quad (10)$$

Tabelle 2: Zusammenfassung einiger berechneter Kontaktwinkel für PPX-Säulen mit unterschiedlichen Durchmessern (a), Abständen (b) und Höhen (H).

CA θ_w	CA θ_{CB}	r	φ_s	a	b	H
78,5	162,1	1,28	0,04	3	10	5
75,9	162,1	1,56	0,04	3	10	10
73,8	140,6	1,79	0,20	5	5	5
74,6	154,0	1,70	0,09	5	10	10
68,0	126,6	2,40	0,35	10	5	10
77,4	140,6	1,39	0,2	10	10	5

Tabelle 2 können berechnete Kontaktwinkel für PPX-Säulen mit unterschiedlichen Ausmaßen und Abständen nach der Methode von Pakkanen *et al.* entnommen werden (weitere Daten befinden sich im Anhang). Es wird ersichtlich, dass keine superhydrophoben PPX-Oberflächen erzeugt werden können, wenn der Wassertropfen die Oberfläche vollständig benetzt und folglich im Wenzel-Zustand vorliegt. Um dies zu verhindern, ist die Höhe der Säulen entscheidend. Liegt der Tropfen hingegen im Cassie-Baxter-Zustand vor, können superhydrophobe Oberflächen erzeugt werden, wenn die Säulendurchmesser relativ klein und die Abstände groß genug sind. Der Abstand der Säulen darf jedoch nicht zu groß sein, da dies die Penetration des Wassers in die Zwischenräume begünstigen würde. Die Trends in den Ergebnissen nach Pakkanens Berechnungen konnten durch Berechnungen nach Shirtcliff bestätigt werden, ohne im Detail darauf einzugehen (Formeln zur Berechnung und Tabelle mit berechneten Werten befinden sich im Anhang)¹¹⁹.

Um zu überprüfen, wie aussagekräftig die erhaltenen Werte sind, wurden Poly(dimethylsiloxan)-Säulen (PDMS) (Säulendurchmesser 4 μm , Abstand 4 μm) mit zwei unterschiedlichen Dicken PPX beschichtet und die experimentell bestimmten Kontaktwinkel mit den berechneten verglichen. Abbildung 23 zeigt eine Mikroskop- und REM-Aufnahme von PDMS-Säulen mit einer Höhe von 15 μm , welche mit 0,55 μm PPX beschichtet wurden. Für die Berechnungen wurden die Säulendurchmesser und -abstände aus REM-Aufnahmen bestimmt (Histogramme im Anhang). Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

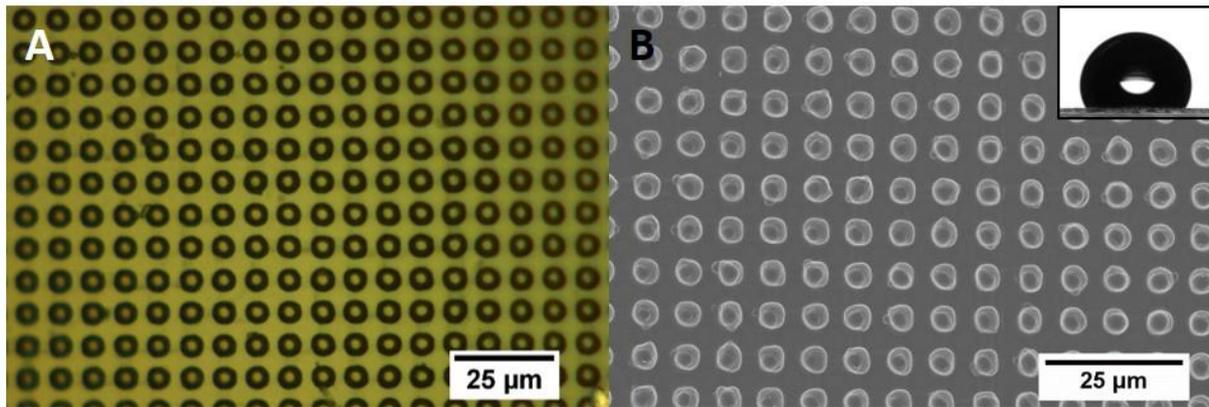


Abbildung 23: Lichtmikroskop- (A) und REM-Aufnahmen (B) der beschichteten PDMS-Säulen (PPX-Dicke 0,55 µm). Wassertropfen auf den PPX-Säulen (B Inset).

Tabelle 3: Zusammenfassung der bestimmten Säulendurchmesser und Säulenabstände für unbeschichtete und beschichtete PDMS-Säulen.

PPX-Dicke / µm	Säulendurchmesser / µm	Säulenabstand / µm
0,00	2,83 ± 0,18	4,87 ± 0,24
0,55	4,93 ± 0,25	3,00 ± 0,17
1,18	5,34 ± 0,25	2,28 ± 0,18

Für die Berechnung der Kontaktwinkel wurden die gemessenen Werte für die Durchmesser und Abstände verwendet. In Tabelle 4 sind die berechneten und experimentell bestimmten Kontaktwinkel für Säulen mit einer Höhe von 15 µm bzw. 30 µm aufgelistet. Erneut konnte beobachtet werden, dass hohe Kontaktwinkel nur bei Wassertropfen im Cassie-Baxter-Zustand auftraten. Die experimentell bestimmten Werte weichen mit durchschnittlich etwa 20° recht deutlich von den vorher berechneten Werten ab. Diese Abweichungen könnten mehrere Gründe haben. Zum einen sind sowohl bei der Bestimmung der Säulendurchmesser und Säulenabstände als auch bei den Kontaktwinkelmessungen mit Messungenauigkeiten zu rechnen. Des Weiteren wurde bereits in Kapitel 2.2 erläutert, dass superhydrophobes Verhalten ein sehr komplexes Thema ist und inzwischen einige Wissenschaftler davon ausgehen, dass die Drei-Phasen-Kontaktlinie der entscheidende Faktor für das Benetzungsverhalten einer Oberfläche ist. Einen weiteren Einfluss auf den Kontaktwinkel hat die Penetration des Wassers in die Zwischenräume. Neben dem Wenzel- und Cassie-Baxter-Zustand kann ein Wassertropfen auch in einem metastabilen Zwischenzustand vorliegen, bei dem es zu einer partiellen Penetration des Wassers in die Zwischenräume gekommen ist, welche den

Kontaktwinkel weiter erniedrigt. Berechnungen mit den angestrebten Säulendurchmessern von 4 μm und einer PPX-Dicke von 1,18 μm ergaben einen Kontaktwinkel von 115°. Dieser Wert weicht lediglich 2° vom experimentell bestimmten Wert ab und liegt im Rahmen der Messungengenauigkeit.

Tabelle 4: Zusammenfassung der berechneten und experimentell bestimmten Kontaktwinkel der PPX-beschichteten PDMS-Säulen.

PPX-Dicke / μm	CA θ_w	CA θ_{CB}	CA exp	CA θ_w	CA θ_{CB}	CA exp
	<i>H = 15 μm</i>			<i>H = 30 μm</i>		
0,00	52	157	120	---	157	119
0,55	33	130	109	---	130	105
1,18	43	123	102	---	123	113

---: keine Berechnung möglich

Berechnungen der Kontaktwinkel von PPX-Säulen zeigten recht hohe Abweichungen von den experimentell bestimmten Werten. Dies ist vermutlich auf die partielle Penetration des Wassers in die Zwischenräume zu erklären, weshalb eine Optimierung des Säulenabstandes entscheidend war. Jedoch lieferten die Experimente und Berechnungen wertvolle Hinweise für die Erzeugung superhydrophober PPX-Oberflächen.

3.1.1.4. Synthese von himbeerartigen Silica-Polystyrol-Partikeln

Die CNTs und Silica-Partikel waren zu klein um, nach einer Mikrometerbeschichtung, eine ausreichende Rauigkeit zu erzeugen. Daher wurden im Rahmen einer umfassenden Literaturrecherche Partikel gesucht, welche unterschiedliche Größen und Morphologien aufwiesen. Liu *et al.* stellten durch eine Emulsionspolymerisation Poly(styrol-co-acrylsäure)-Partikel her, auf welche sie in-situ Silica-Partikel pflanzten, sodass himbeerartige Komposit-Partikel erhalten wurden¹⁹¹. Die Partikel wurden mit einem Acrylsäure-Anteil von 11% des Ansatzes synthetisiert. Im IR-Spektrum konnte der Einbau der Acrylsäure in die Partikel anhand der Carbonylschwingungsbande bei 1735 cm^{-1} nachgewiesen werden (Abbildung 24 A). REM-Aufnahmen (Abbildung 25 A) wurden verwendet, um die Größe der Partikel zu bestimmen. Das

Histogramm der Größenverteilung ist in Abbildung 24 B dargestellt. Mit einer Durchschnittsgröße von 360 nm waren die Partikel etwa sechsmal so groß wie die in den Vorversuchen verwendeten Silica-Partikel. In einer weiteren Synthese wurden Partikel mit einer Größe von 575 nm erhalten. In den Histogrammen wird zudem die enge Partikelgrößenverteilung sichtbar. Auf die Partikel wurden Silica-Partikel aufgefropft. Dabei wurde Tetraethylorthosilicat (TEOS) durch eine basische Hydrolyse mit Ammoniak zu Siliciumdioxid umgesetzt. IR-Spektroskopie wurde erneut verwendet um den Erfolg der Reaktion nachzuweisen. In Abbildung 24 C ist gut die sehr starke Silicium-Sauerstoff-Streckschwingung des Siliciumdioxids bei 1069 cm^{-1} sichtbar. REM-Aufnahmen zeigten die sehr gleichmäßige Größenverteilung der SiO_2 -Partikel (Abbildung 25 B). Die Vermessung der Partikel bestätigte die Einheitlichkeit der Partikel und das Histogramm der Größenverteilung ist in Abbildung 24 D dargestellt. Die Silica-Partikel wiesen eine durchschnittliche Größe von 75 nm auf.

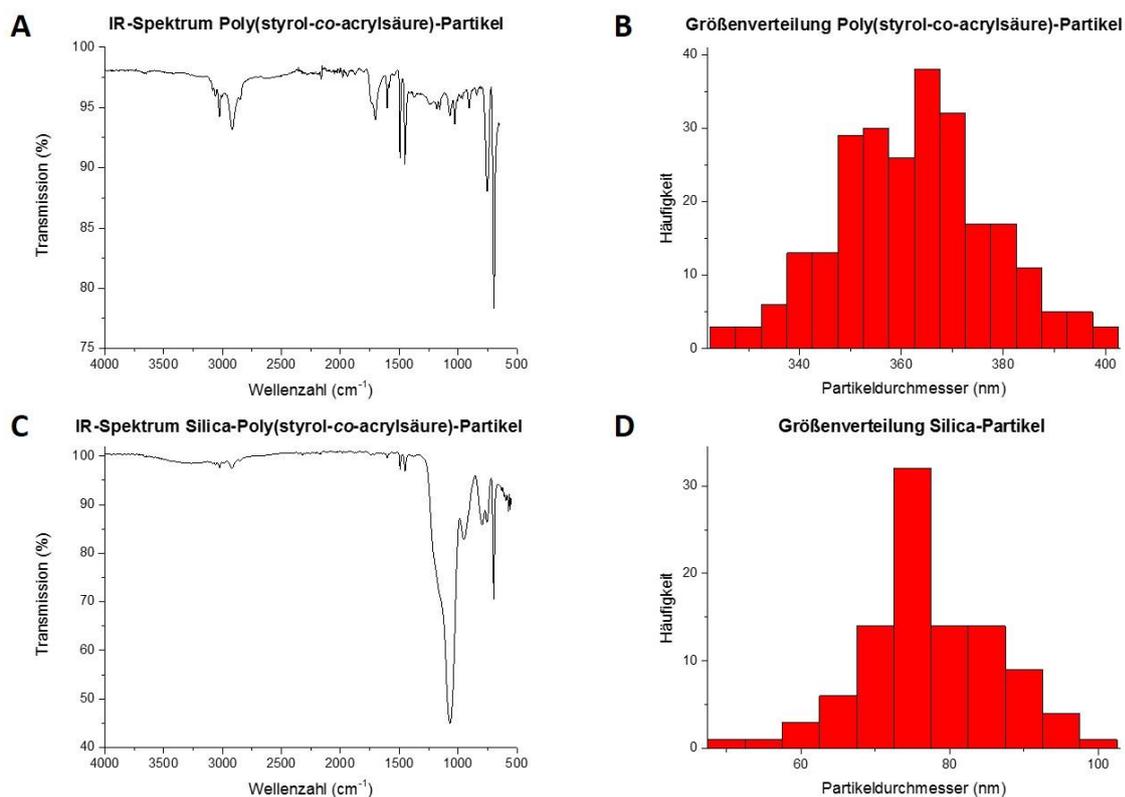


Abbildung 24: IR-Spektren der Poly(styrol-co-acrylsäure)-Partikel (A) und der Silica-Poly(styrol-co-acrylsäure)-Komposit-Partikel (C). Die Größenverteilung der Poly(styrol-co-acrylsäure)-Partikel (B) und der aufgefropften Silica-Partikel (D) wurde mit Hilfe der REM-Aufnahmen bestimmt.

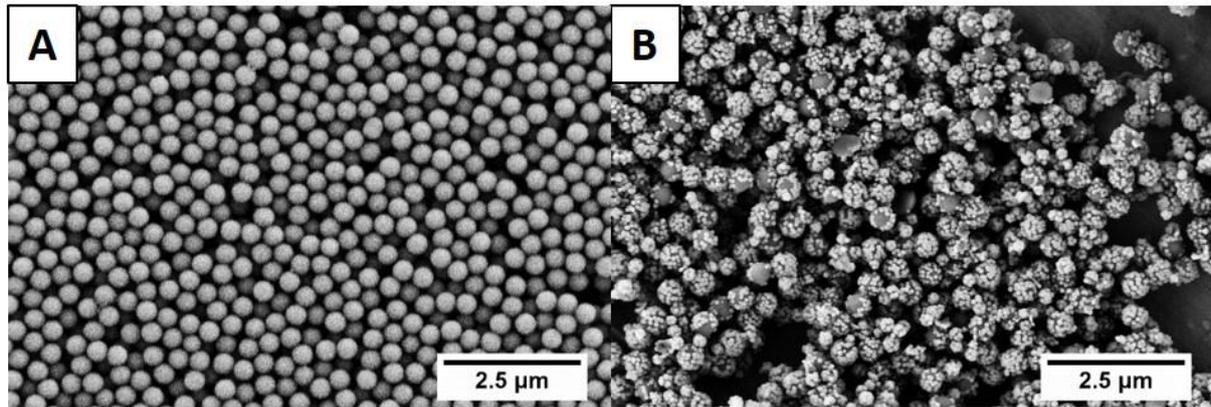


Abbildung 25: SEM-Aufnahmen der Poly(styrol-co-acrylsäure)-Partikel (A) und der Silica-Poly(styrol-co-acrylsäure)-Komposit-Partikel (B).

Die Silica-Poly(styrol-co-acrylsäure)-Komposit-Partikel wurden mittels Dip-Coating aus Ethanol auf Glassubstrate aufgebracht und mit PPX-N beschichtet. Hierbei wurde die Zahl der Dip-Zyklen ebenso variiert, wie auch die Schichtdicke des PPX. Kontaktwinkelmessungen der beschichteten Proben zeigten jedoch keine erhöhte Hydrophobizität der Proben bei Beschichtungsdicken von einem Mikrometer. Wurden nur sehr dünne PPX-Schichten aufgebracht, so konnte eine Erhöhung der Kontaktwinkel auf fast 110° beobachtet werden. In Tabelle 5 sind die Kontaktwinkel für unterschiedliche Schichtdicken und Dip-Zyklen zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammenfassung der gemessenen Kontaktwinkel der beschichteten Silica-Poly(styrol-co-acrylsäure)-Komposit-Partikel für verschiedene PPX-Dicken und variierende Dip-Zyklen.

PPX-Dicke / nm	Kontaktwinkel / °		
	1 Dip-Zyklus	3 Dip-Zyklen	10 Dip-Zyklen
0	20	39	30
75	100	109	109
600	75	77	--
1100	80	81	--
1300	80	85	79

--: wurden nicht untersucht.

Die niedrigen Kontaktwinkel lassen sich mit einem Verlust der Oberflächenrauigkeit erklären. REM-Aufnahmen der beschichteten Partikel zeigten keinerlei Rauigkeit bei hohen PPX-Dicken

(Abbildung 26). Es ließen sich die einzelnen Partikel unter der PPX-Schicht erahnen, jedoch war diese zu dick, sodass sie zusammenwuchs und die Oberflächentopographie zu stark geebnet wurde. Die Oberfläche wirkte nun, als sei sie aus einzelnen Zellen zusammengefügt und erinnerte entfernt an die Struktur eines Partikelschaumes. Dies ließ sich besonders gut an den Brüchen in der PPX-Schicht beobachten. Auch die Verwendung von größeren PS-Partikeln mit einem Durchmesser von 860 nm führte nach einer ein Mikrometer PPX-Beschichtung zum Verlust der Oberflächenrauigkeit.

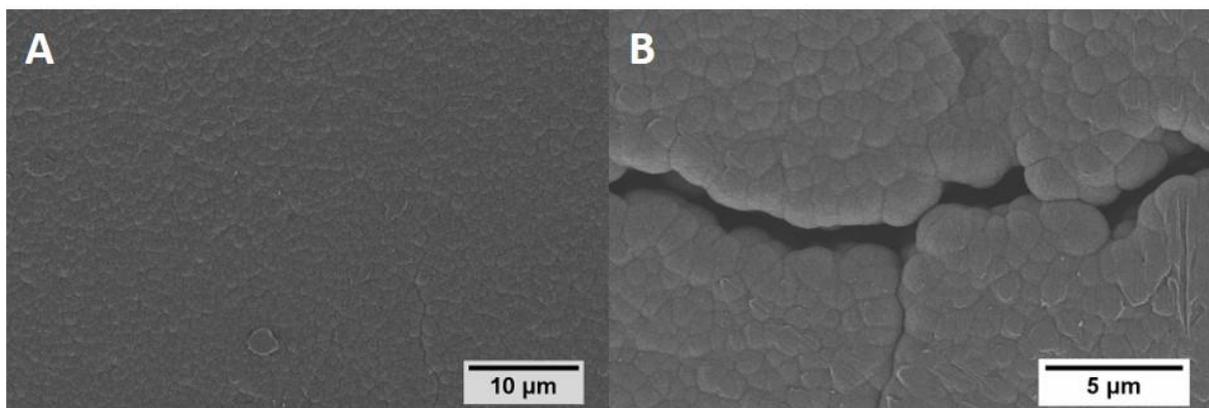


Abbildung 26: REM-Aufnahmen der PPX-beschichteten Silica-Poly(styrol-co-acrylsäure)-Komposit-Partikel (PPX-Dicke: 1 µm).

Die interessante Morphologie der himbeerartigen Partikel sollte trotz des Misserfolgs bei den PPX-Oberflächen ausgenutzt werden. Daher wurde aus Poly(vinylalkohol) (PVA) und den Partikeln eine 5 Gew% Dispersion hergestellt und diese anschließend elektroversponnen. Abbildung 27 zeigt REM-Aufnahmen der hergestellten Fasern. Die PVA-Fasern besaßen einen sehr geringen Durchmesser mit $119 \text{ nm} \pm 26 \text{ nm}$. Deutlich sind die eingebetteten Komposit-Partikel zu sehen. Die Fasern verdickten sich, sobald Kompositpartikel eingebettet waren und bei einem geringen Abstand zwischen zwei Partikeln, waren die Fasern deutlich dicker. Die Verteilung der Partikel in den Fasern war noch sehr inhomogen und es konnten ebenso Faserabschnitte ohne wie auch solche mit sehr vielen Partikeln beobachtet werden. Die erzeugten Faservliese wiesen erwartungsgemäß eine hohe Rauigkeit auf unterschiedlichen Längenskalen auf.

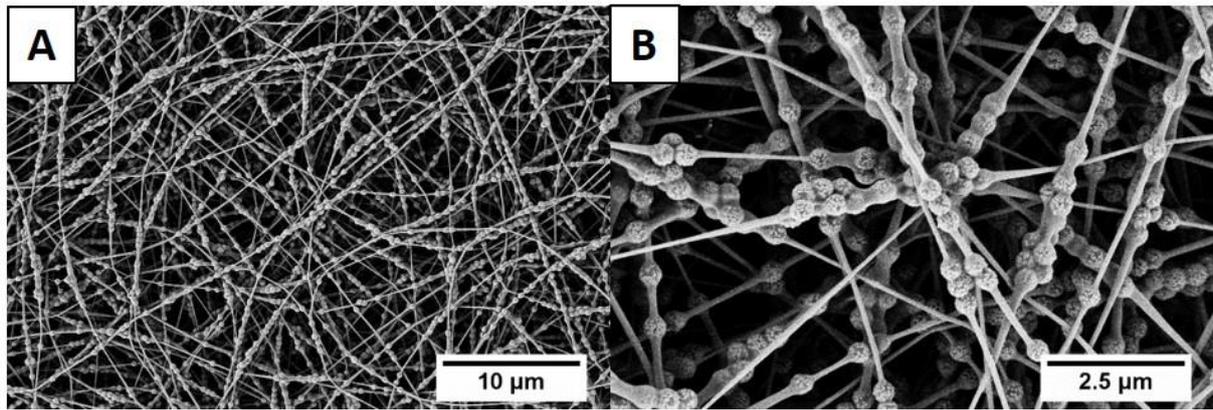


Abbildung 27: REM-Aufnahmen der elektrogewebenen Komposit-Partikel welche hierbei in die PVA-Fasern eingebettet wurden.

Aufgrund der Verwendung von PVA als Matrixpolymer waren die hergestellten Faservliese sehr hydrophil. Mittels einer Sol-Gel-Behandlung sollten diese hydrophobisiert werden. Dazu wurden die Proben in eine Lösung bestehend aus TEOS, Dodecyltrimethoxysilan (DTMS), Salzsäure und Ethanol getaucht. Die Dip-Coating-Parameter und die erhaltenen Kontaktwinkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Hier konnten im ersten Versuch bereits Kontaktwinkel von annähernd 130° erreicht werden. Dieses Ergebnis kann durch Optimierungen sicherlich noch verbessert werden und bietet für die Zukunft interessante Weiterentwicklungsmöglichkeiten.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Dip-Parameter für die Sol-Gel-Behandlung der Faservliese und der daraus resultierenden Kontaktwinkel.

Probe	Dip-Geschwindigkeit / mm/min	Dip-Zeit / s	Trocknungszeit / min	Kontaktwinkel / °
1	250 – 10	5	10	126
2	250 – 10	15	10	119
3	50 – 50	5	10	105

3.1.1.5. Verwendung von igelähnlichen Metallpartikeln

Die Berechnungen und bisherigen Experimente zeigten, dass superhydrophobe PPX-Oberflächen dargestellt werden können, wenn die Kontaktfläche des Wassers mit dem PPX möglichst gering gehalten wird. Dabei dürfen die Zwischenräume nicht zu groß sein um die Penetration von Wassers zu verhindern. Außerdem müssen die Partikel groß genug sein, damit nach der Beschichtung mit mindestens einem Mikrometer PPX die ursprüngliche Oberflächenstruktur grundsätzlich vorhanden bleibt. Die bisherigen Partikel waren trotz Größen von etwa einem Mikrometer zu klein und es konnte gleichzeitig auch keine hierarchische Rauigkeit im Nano- bis Mikrometerbereich erhalten werden. Da die Berechnungen zeigten, dass das Beschichten von Säulen zu superhydrophoben Oberflächen führen kann, sollten „igelähnliche“ Partikel untersucht werden. Aus der Arbeitsgruppe von Dr. Andreeva wurden „igelähnliche“ Zinkpartikel (Abbildung 28 A) und Aluminiumpartikel (Abbildung 29 A + B) erhalten, welche mittels Sonochemie hergestellt wurden^{192–194}. Die runden Partikel wiesen Stachel auf, die die Säulen imitieren sollten und gleichzeitig für eine doppelskalige Rauigkeit sorgen könnten. Die Zinkpartikel wurden in Adhäsionsvermittlerlösung dispergiert und nach dem Aufbringen auf das Substrat mit 1,13 μm PPX-N beschichtet. Die erhaltenen Kontaktwinkel waren mit durchschnittlich 82° trotz der gut sichtbaren makroskopischen Oberflächenstruktur (Abbildung 28 B) sehr gering. Diese Struktur konnte auf die Partikel zurückgeführt werden, jedoch ging jegliche Strukturierung durch die Stacheln und damit auch die Aussicht auf superhydrophobe Oberflächen verloren, sodass keine weiteren Untersuchungen mit den Zinkpartikeln durchgeführt wurden.

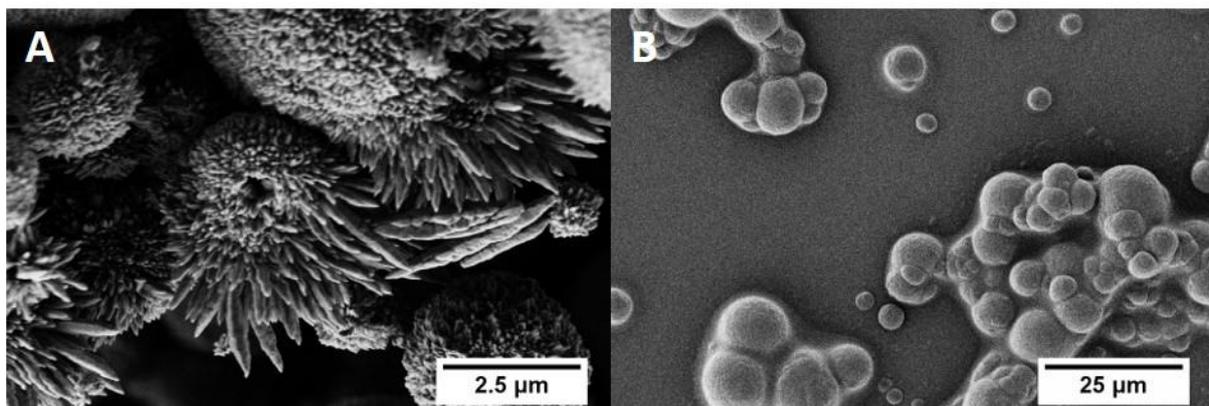


Abbildung 28: REM-Aufnahmen der erhaltenen Zink-Partikel vor (A) und nach der Beschichtung mit etwa einem Mikrometer PPX (B).

Die Aluminiumpartikel wurden mit drei verschiedenen Durchmessern (44, 74 und 116 μm) erhalten und waren damit wesentlich größer als die bisher verwendeten Partikel. Aufgrund der Größe der Partikel ließen sich diese nicht in der Adhäsionsvermittlerlösung dispergieren und sedimentierten umgehend. In einem ersten Versuch wurde erneut deutlich, dass die Verteilung der Partikel entscheidend für die Erzeugung superhydrophober Oberflächen war. So konnten Kontaktwinkel zwischen 75° und 127° auf derselben Probe gefunden werden. Dieses Ergebnis von über 120° war das bisher aussichtsreichste für eine PPX-Beschichtung von mindestens einem Mikrometer. Um eine Kontrolle über die Verteilung der Partikel zu erreichen, wurden diese vor der Beschichtung mit Rakeln auf das Substrat aufgebracht. Tabelle 7 zeigt die erhaltenen Kontaktwinkel nach der Aufbringung der Partikel aus der Dispersion mit Hilfe der Rakel und der Beschichtung mit $1,07 \mu\text{m}$ PPX. Anhand der Standardabweichungen der Kontaktwinkel zeigte sich deutlich, dass mittels der Rakel eine homogenere Verteilung der Partikel möglich war. Die Kontaktwinkel unterschieden sich lediglich um wenige Grad, während bei der Aufbringung der Partikel aus der Dispersion Unterschiede von bis zu 40 Grad zwischen dem höchsten und niedrigsten Wert gemessen wurden.

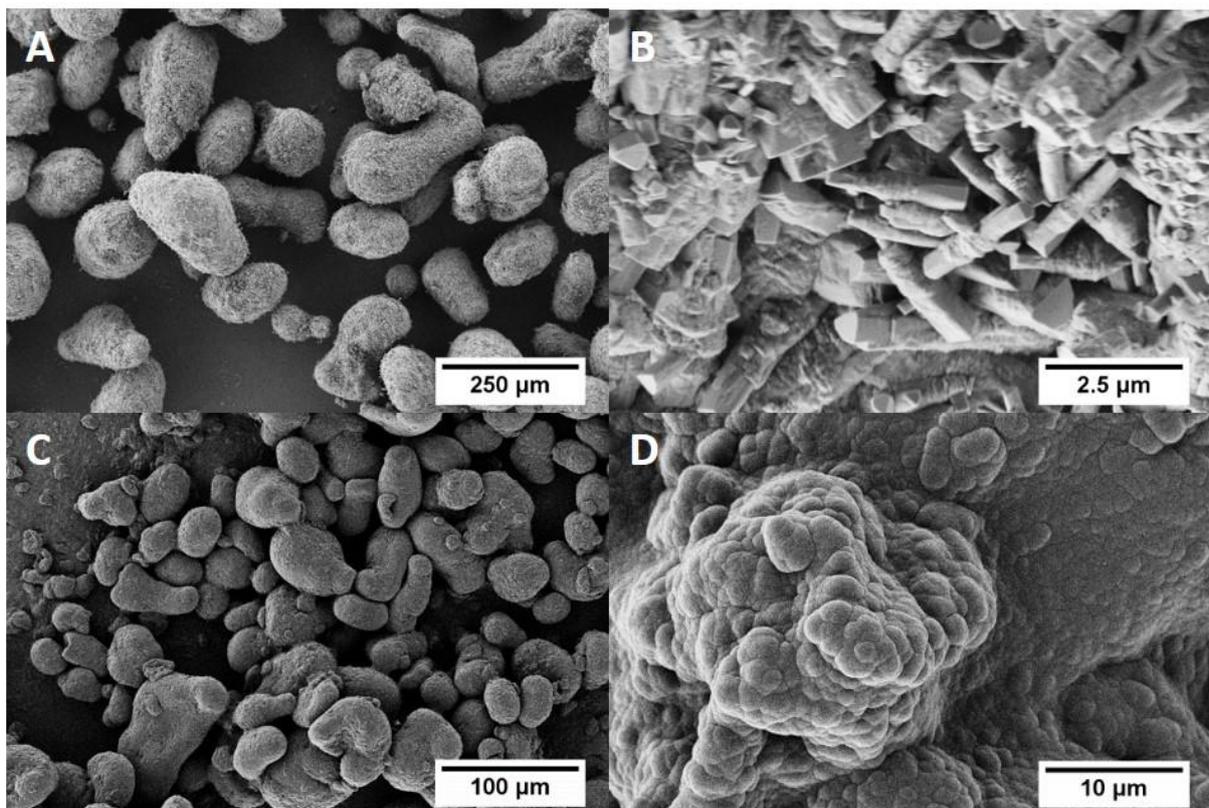


Abbildung 29: REM-Aufnahmen der Aluminium-Partikel vor (A,B) und nach (C,D) der Beschichtung mit $1,07 \mu\text{m}$ PPX zeigten eine mehrskalige, makroskopische Strukturierung.

Weitere Experimente, bei denen die Konzentration und die Verteilung der Partikel variiert wurden, führten nicht zu einer Erhöhung der Kontaktwinkel über 125° für eine PPX-Oberfläche. Die Versuche mit den Aluminium-Partikeln zeigten jedoch, dass die vorher verwendeten Partikel wesentlich zu klein waren, um eine Oberflächenstrukturierung nach einer Mikrometer PPX-Beschichtung zu erzeugen, und für weitere Untersuchungen größere Partikel verwendet werden müssen, um eine hinreichende Strukturierung der Oberfläche zu gewährleisten.

Tabelle 7: Auflistung der gemessenen Kontaktwinkel für zwei verschiedene Aluminiumpartikel, wobei die Verteilung der Partikel einmal aus Dispersion und einmal mit Hilfe einer Rakel vollzogen wurde. Die PPX-Dicke betrug 1,07 µm.

	Al 1 (44 µm)		Al 2 (74 µm)	
	Dispersion	Rakel	Dispersion	Rakel
Tropfen 1	93°	127°	125°	124°
Tropfen 2	126°	125°	99°	118°
Tropfen 3	88°	125°	121°	122°
Tropfen 4	108°	125°	101°	122°
Tropfen 5	88°	124°	122°	124°
<i>Mittelwert</i>	$101^\circ \pm 15^\circ$	$125^\circ \pm 1^\circ$	$114^\circ \pm 11^\circ$	$122^\circ \pm 2^\circ$

3.1.1.6. Verwendung von Melamin-Formaldehyd-Schaum

Die Berechnungen und experimentellen Ergebnisse ließen den Schluss zu, dass Tetrapoden die beste Form für die Partikel sein könnten, da diese immer auf dreien ihrer Arme stehen sollten, sodass der verbliebene Arm in die Höhe ragt und zu einer säulenähnlichen Struktur führt (Abbildung 30). Diese Überlegung und die Entdeckung, dass die PPX-Beschichtung von Melamin-Formaldehyd-Schäumen deren Benetzungsverhalten von hydrophil zu hydrophob änderte (KW = 135°), führte zu der Idee, Melamin-Schäume zu zerkleinern, sodass kleine sternförmige Partikel erhalten werden. In Kapitel 3.2.3.2 wird die PPX-Beschichtung von Melamin-Formaldehyd-Schäumen noch intensiver behandelt.

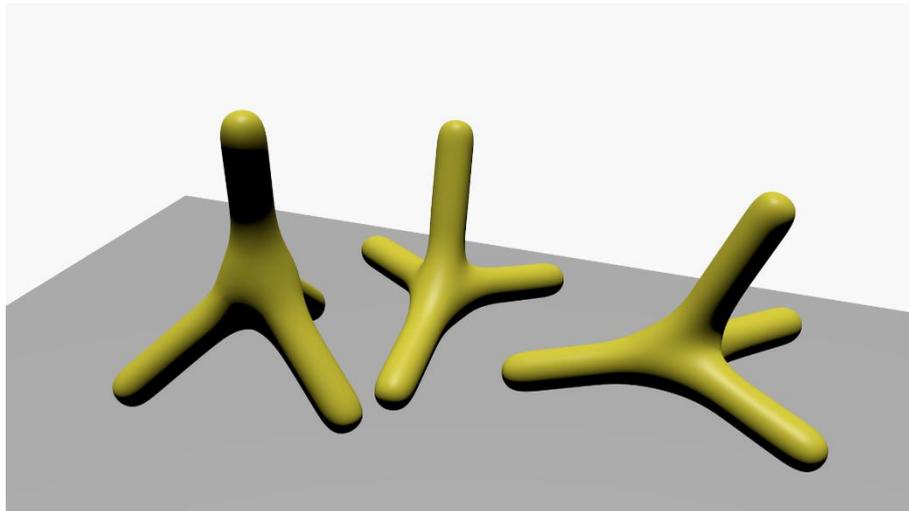


Abbildung 30: Schematische Darstellung wie Tetrapoden auf einem Substrat liegen und einen Arm in die Luft recken, sodass nach der PPX-Beschichtung säulenartige Strukturen entstehen.

Die Experimente wurden mit dem kommerziell erhältlichen Melamin-Formaldehyd-Schaum Basotect® (Fa. BASF), welcher z.B. für Isolierungen verwendet wird, durchgeführt. Das Zerkleinern des Schaumes wurde mit einer scharfen Klinge, einem Mörser und in wässrigem Medium mit einem Mixer durchgeführt. Obwohl durch das Mörsern Partikel erhalten wurden, drückte dies den Schaum zu sehr zusammen. Dies führte nach der PPX-Beschichtung zu Kontaktwinkeln um 75° . Die Klinge reichte nicht aus, um den Schaum ausreichend zu zerkleinern (Abbildung 31 B). Die besten Ergebnisse wurden nach vierminütigem Zerkleinern im Mixer bei Einsatz von etwa 1,5 g Basotect-Schaum in 750 ml Wasser erhalten (Abbildung 31 A), weshalb alle weiteren Versuche mit Schaum durchgeführt wurden, die auf diese Weise zerkleinert wurden. Besonders gut sind in Abbildung 31 die angestrebten sternförmigen Strukturen der Partikel zu erkennen.

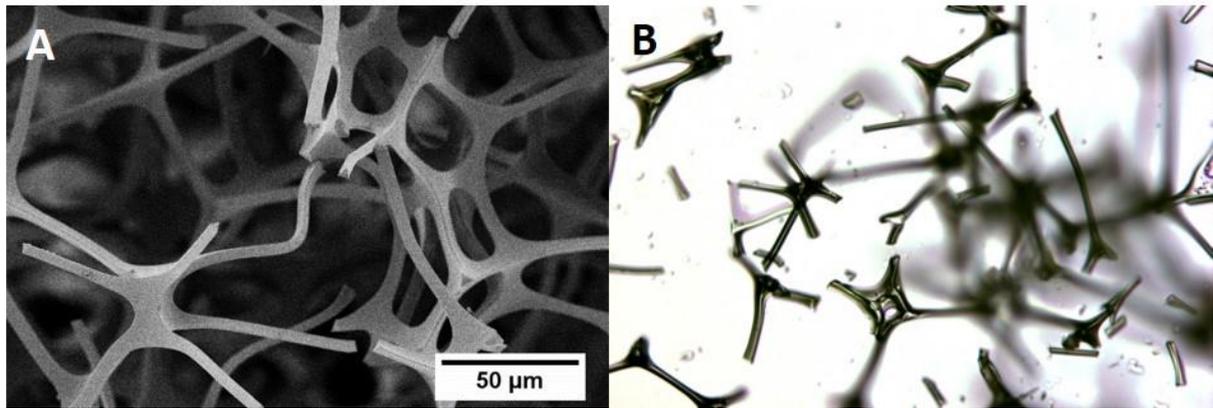


Abbildung 31: REM- und Lichtmikroskop- Aufnahmen von Melamin-Schaum-Partikeln, welche mit einer scharfen Klinge (A) und im Mixer (B) geschnitten wurden.

Nach Beendigung des Zerkleinerungsvorganges im Mixer konnte beobachtet werden, dass ein Teil der Partikel zu Boden sank, während der Andere an der Wasseroberfläche schwamm. Die Partikel wurden voneinander getrennt und untersucht. In Tabelle 8 sind die gemessenen Kontaktwinkel (Abbildung 32 B + C) der unterschiedlich zerkleinerten Proben nach einer Beschichtung mit einem Mikrometer PPX zusammengefasst. Als problematisch erwies sich erneut die Verteilung der Partikel, wodurch die Kontaktwinkel sehr stark vom Messpunkt abhängig waren. Außerdem waren die Partikel relativ groß, sodass die erzeugten Oberflächen uneben waren (Abbildung 32), was nicht nur für eine spätere Anwendung hinderlich sein könnte, sondern auch die Messung der Kontaktwinkel sichtlich erschwerte. Trotz der erfolgreichen Darstellung superhydrophober PPX-Oberflächen wurde nach weiteren Möglichkeiten gesucht, dies zu erreichen, da der gefundene Weg nicht praktikabel war und die Kontrolle des Kontaktwinkels für größere Flächen nicht gelang.

Tabelle 8: Zusammenfassung der erhaltenen Kontaktwinkel nach dem Zerkleinern und der PPX-Beschichtung von Melamin-Formaldehyd-Schaum nach unterschiedlichen Zerkleinerungsmethoden.

	gemixt	gemörsert	geschnitten
gemittelter Kontaktwinkel /°	152	75	138

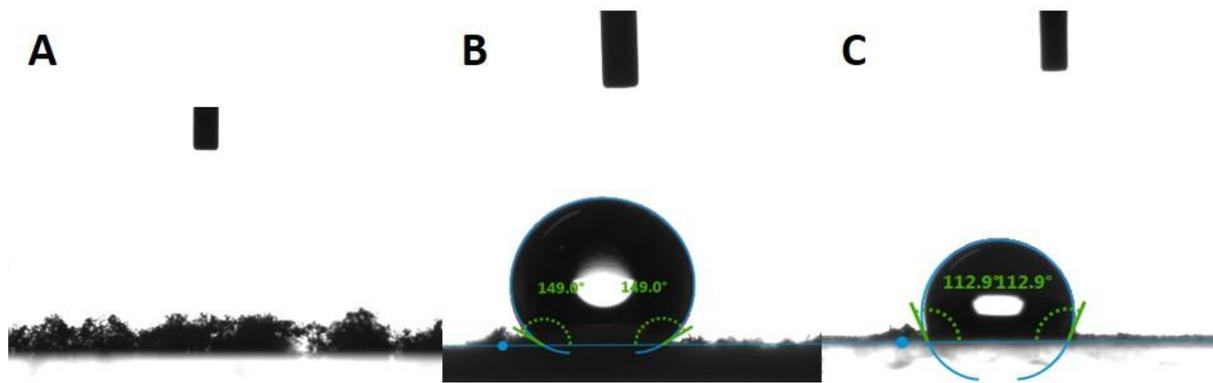


Abbildung 32: Bild der unebenen Oberfläche hervorgerufen durch die Partikel (A). Wassertropfen auf den beschichteten Melamin-Partikeln, welche mittels Mixer (B) und Mörser (C) hergestellt wurden.

3.1.1.7. Synthese von Tetrapoden und Hexapoden

In den vorherigen Kapiteln wurde sowohl auf der Grundlage theoretischer Berechnungen, als auch experimentell mit der Verwendung von Melamin-Formaldehyd-Schaum gezeigt, dass superhydrophobe PPX-Oberflächen durch Strukturierung der Substratoberfläche erzeugt werden können. Als optimale Partikel zur Erzeugung dieser Strukturierung schienen sich Tetrapoden oder ähnliche Strukturen zu eignen. In der Literatur konnten einige Beispiele von Kristallen mit dieser Struktur gefunden werden. Die Synthese von tetraedrischen Zinnsulfid-Kristallen (Abbildung 33 A) konnte trotz mehrfacher Wiederholung nicht reproduziert werden¹⁹⁵. Die Synthesen von Silberphosphat-Tetrapoden (Abbildung 33 B)¹⁹⁶ und von Kupferoxid-Hexapoden (Abbildung 33 C)¹⁹⁷ waren hingegen erfolgreich und die Verwendung der Kristalle für die Einführung von Rauigkeit in PPX-Oberflächen wird im Folgenden behandelt.

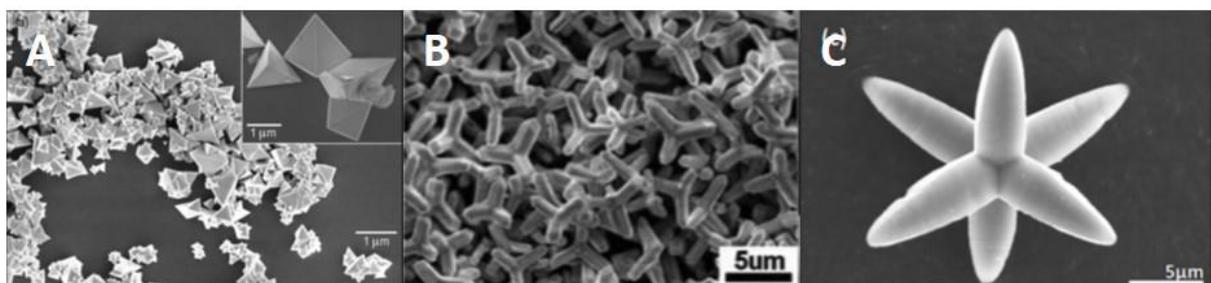


Abbildung 33: Zinnsulfid-Tetraeder (A), Silberphosphat-Tetrapoden (B) und Kupferoxid-Hexapoden (C) wurden als potenzielle Partikel für die Einführung der gewünschten Rauigkeit in PPX-Oberflächen identifiziert. Wiedergegeben mit der Erlaubnis von 195–197.

Guo *et al.* konnten Silberphosphat-Tetrapoden (Ag_3PO_4) herstellen, indem sie den Silberdiamminkomplex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ in eine warme Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung gaben und für eine Stunde rührten¹⁹⁶. Die Reaktion wurde bei 60 °C unter der Verwendung von 168 μl Ammoniak, 100 mg Silbernitrat und 5 g Dinatriumhydrogenphosphat in einer nicht näher angegebenen Menge Wasser durchgeführt. Die erzeugten Kristalle wiesen eine Größe von mehreren Mikrometern auf und wären damit groß genug, auch nach einer PPX-Beschichtung eine Oberflächenstrukturierung zu gewährleisten. Erste Versuche führten jedoch nicht zur gewünschten Kristallmorphologie, sodass weitere Versuche durchgeführt wurden, bei denen einzelne Reaktionsparameter variiert wurden. Als entscheidender Faktor konnte die Rührgeschwindigkeit identifiziert werden und es konnten Tetraeder hergestellt werden (Abbildung 34 A-C). So wurden bei zu hohen Rührgeschwindigkeiten von 1000 rpm ebenso wie bei zu geringen Geschwindigkeiten keine Tetraeder erhalten. Als Optimum wurden 850 rpm identifiziert. In der REM-Aufnahme sind gut die in die Luft ragenden Spitzen der Tetraeder zu sehen. Die Hohlräume zwischen den Tetraeder sollten für eine weitere Rauigkeit nach der PPX-Beschichtung sorgen. Die Oberflächenstrukturierung konnte trotz einer 1,78 μm PPX-Beschichtung deutlich in REM-Aufnahmen (Abbildung 34 D) beobachtet werden. Messungen der Kontaktwinkel lieferten Werte zwischen 95° und 130°. Diese Werte waren aufgrund der relativ hohen Beschichtungsdicke aussichtsreich und verdeutlichten nochmals den enormen Einfluss die Verteilung der Partikel auf das Benetzungsverhalten.

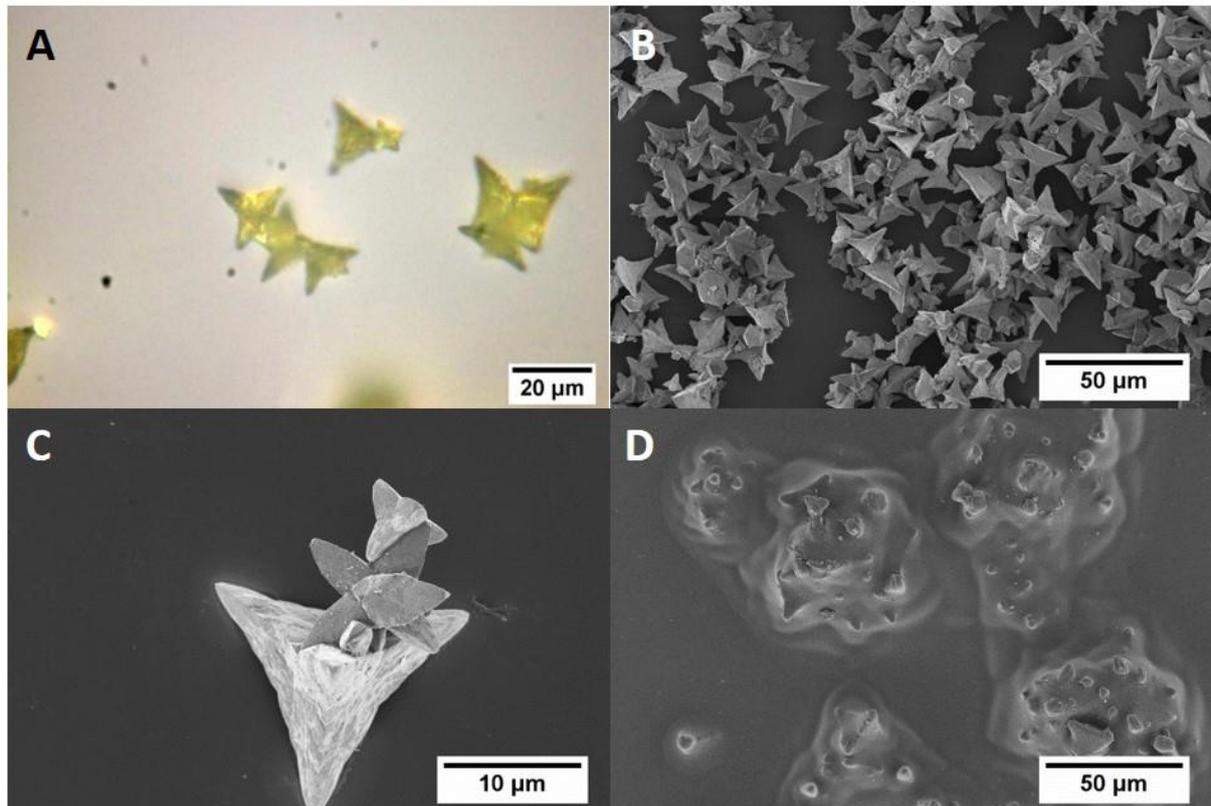


Abbildung 34: Mikroskop- und REM-Aufnahmen der entsprechend der Literaturvorschrift hergestellten Ag_3PO_4 -Tetraeder (A-C). Nach der PPX-Beschichtung ($1,78 \mu\text{m}$) konnte deutlich die Oberflächenstrukturierung gesehen werden, welche zu Kontaktwinkeln von bis zu 130° führte (D).

Eine Erhöhung der Dinatriumhydrogenphosphatmenge von 7,5 g auf 8,5 g lieferte erste Tetrapoden (Abbildung 35 A). Diese zeigten nach der Beschichtung mit $0,75 \mu\text{m}$ PPX an einigen Punkten der Probe Kontaktwinkel von über 150° (Abbildung 35 B). Hiermit konnte erstmals gezeigt werden, dass die Tetrapoden sich für die Herstellung superhydrophober PPX-Oberflächen bei größeren Beschichtungsdicken geeignet waren. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 70°C und die Reduzierung der Ammoniakmenge auf $150 \mu\text{l}$ führte ebenfalls zu Tetrapoden (Abbildung 35 C + D) mit einer durchschnittlichen Armlänge von $1,5 \mu\text{m}$.

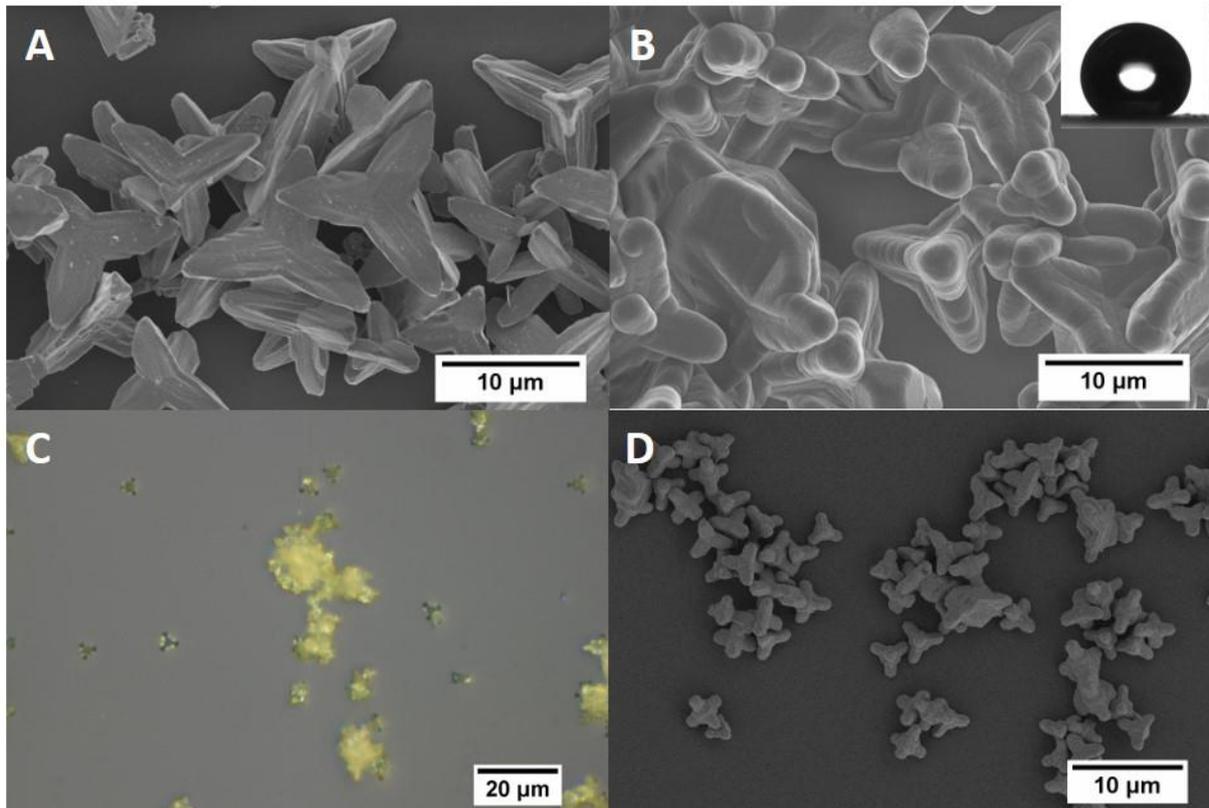


Abbildung 35: REM-Aufnahme von Ag_3PO_4 -Tetrapoden hergestellt mit 8,5 g Na_2PO_4 (A), welche nach der PPX-Beschichtung ($0,75 \mu\text{m}$) zu superhydrophoben Oberflächen führten (B). Die Mikroskop- und REM-Aufnahmen zeigen, dass die Temperaturerhöhung auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Ammoniakreduzierung auf $150 \mu\text{l}$ ebenfalls zu Tetrapoden führte (C,D).

Die Überlegungen, dass Tetrapoden die geeignete Form für die Herstellung der superhydrophoben PPX-Oberflächen sein könnte, wurden bestätigt. Die Herstellung von Tetrapoden unterschiedlicher Größe und anschließende Beschichtungen mit variierenden PPX-Dicken sollten helfen eine Toolbox für die Erzeugung superhydrophober PPX-Oberflächen zu erstellen. Dazu wurde eine systematische Veränderung einzelner Parameter (Reaktionstemperatur, Menge an Dinatriumhydrogenphosphat und Ammoniakmenge) der Kristallsynthese durchgeführt und die Auswirkungen auf die Armlänge der Tetrapoden untersucht.

Es wurden $150 \mu\text{l}$ bzw. $168 \mu\text{l}$ Ammoniak verwendet und bei Reaktionstemperaturen von $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ und $80 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Menge an Dinatriumhydrogenphosphat auf $7,5 \text{ g}$ (Tabelle 9) bzw. $8,5 \text{ g}$ (Tabelle 10) festgelegt. Für die Auswertung der Morphologie und Armlängen wurden REM-Aufnahmen verwendet (siehe Anhang). Für die durchschnittliche Armlänge wurden jeweils 50 Arme vermessen. Anschließend sollten die Partikel mit PPX beschichtet und

das Benetzungsverhalten analysiert werden, um den Einfluss der Partikelgröße zu untersuchen.

Tabelle 9: Zusammenfassung der erhaltenen Armlängen bei der Verwendung von 7,5 g Na₂HPO₄. In Klammern der Verweis auf die REM-Aufnahme (Abbildung 96) im Anhang.

	60 °C / μm	70 °C / μm	80 °C / μm
150 μL NH ₃	1.42 ± 0.12 [a]	5.05 ± 0.87 [c]	2.28 ± 0.30 [e]
168 μL NH ₃	6.48 ± 1.27 [b]	3.84 ± 0.46 [d]	2.66 ± 0.60 [f]

Tabelle 10: Zusammenfassung der erhaltenen Armlängen bei der Verwendung von 8,5 g Na₂HPO₄. In Klammern der Verweis auf die REM-Aufnahme (Abbildung 97) im Anhang.

	60 °C / μm	70 °C / μm	80 °C / μm
150 μL NH ₃	4.50 ± 0.64 [a]	4.41 ± 0.67 [c]	--- [e]
168 μL NH ₃	5.52 ± 0.73 [b]	3.98 ± 0.52 [d]	--- [f]

---: keine Tetrapoden erhalten

Tetrapoden mit verschiedenen Armlängen wurden mit PPX beschichtet und anschließend die Kontaktwinkel der erzeugten Oberflächen bestimmt. Abbildung 36 A zeigt eine REM-Aufnahme beschichteter Tetrapoden. Deutlich ist die entstandene Oberflächenstrukturierung sichtbar. Bei einer PPX-Beschichtungsdicke von 1,43 μm wurden Tetrapoden mit Armlängen von 4,41 μm, 5,05 μm und 7,88 μm untersucht. In Tabelle 11 sind die Kontaktwinkel zusammengefasst. Mit allen Tetrapoden wurden superhydrophobe Oberflächen mit gleichen Kontaktwinkeln erzeugt. Diese Versuchsreihe ließ folglich noch keine Aussage über den Einfluss der Armlänge der Tetrapoden zu. Daher wurden weitere Tetrapoden mit kürzeren und längeren Armen untersucht. Tabelle 12 fasst diese Ergebnisse zusammen. Hierbei konnten nur für die Tetrapoden mit einer Armlänge von 2,40 μm Kontaktwinkel über 150° erhalten werden. Jedoch fiel es schwer, den Wassertropfen für die Messungen auf der Oberfläche zu platzieren, da diese an einigen Stellen nicht nur hohe Kontaktwinkel aufwies, sondern auch noch eine niedrige Kontaktwinkelhysterese, sodass diese Oberfläche partiell selbstreinigend war (Abbildung 37). Durch den niedrigen Abrollwinkel blieben die Tropfen nur an Positionen liegen, an denen die Hydrophobizität geringer war, was die relativ geringen Kontaktwinkel von

151° erklärte. Die niedrigeren Kontaktwinkel für die kleineren und größeren Tetrapoden könnten verschiedene Gründe haben. Zum einen könnte die inhomogene Verteilung der Kristalle bei diesen Proben dafür verantwortlich sein. Weiterhin kann vermutet werden, dass für jede Tetrapodengröße eine ideale PPX-Dicke existiert. Dies bedeutet, dass bei einer Auftragung der Kontaktwinkel gegen die Schichtdicke eine Parabel mit einem Maximum existieren sollte. So könnte die ideale Tetrapodengröße für eine Einmikrometerbeschichtung bei 2,40 μm liegen und die anderen Tetrapoden wären folglich auf anderen Punkten der Parabel mit niedrigeren Kontaktwinkeln.

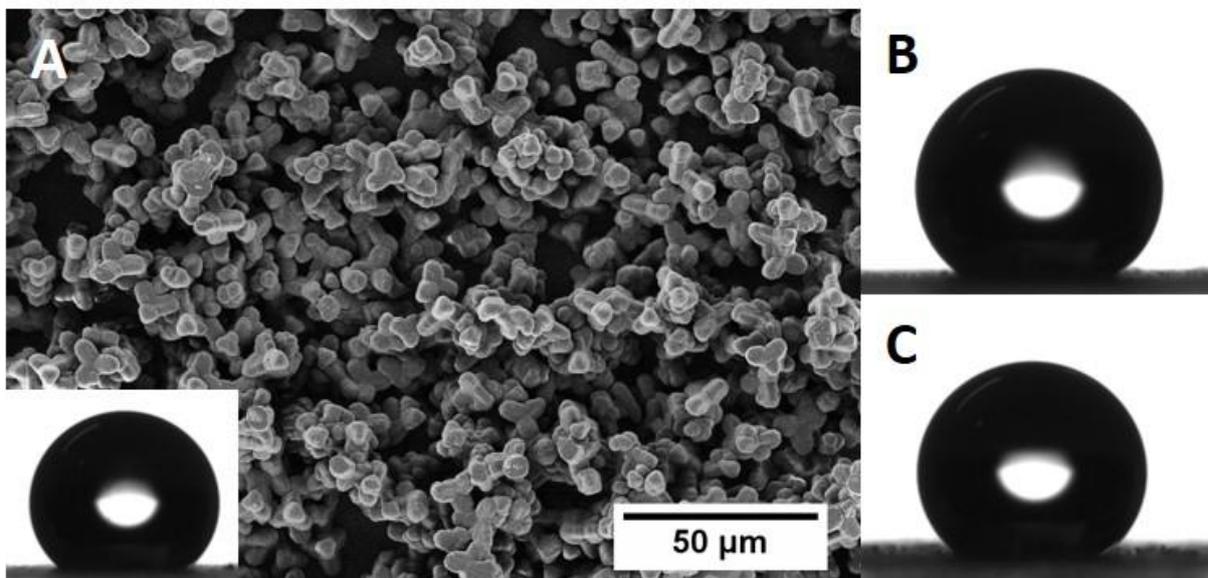


Abbildung 36: REM-Aufnahme PPX-beschichteter (1,43 μm) Tetrapoden (Armlänge 4,41 μm) zeigten die Oberflächenstrukturierung und die Oberflächen wiesen ein superhydrophobes Verhalten auf (Inset). Tetrapoden mit einer Armlänge von 5,05 μm (B) und 7,88 μm (C) wiesen nach der PPX-Beschichtung ebenfalls ein superhydrophobes Verhalten auf.

Tabelle 11: Zusammenfassung der bestimmten Kontaktwinkel für Tetrapoden mit variierenden Armlängen nach einer 1,43 μm PPX-Beschichtung.

Armlänge / μm	4,41	5,05	7,88
Kontaktwinkel / °	152	151	152

Tabelle 12: Zusammenfassung der bestimmten Kontaktwinkel für Tetrapoden mit variierenden Armlängen nach einer 1,04 μm PPX-Beschichtung.

Armlänge / μm	1,73	2,40	8,19
Kontaktwinkel / °	148	151	140

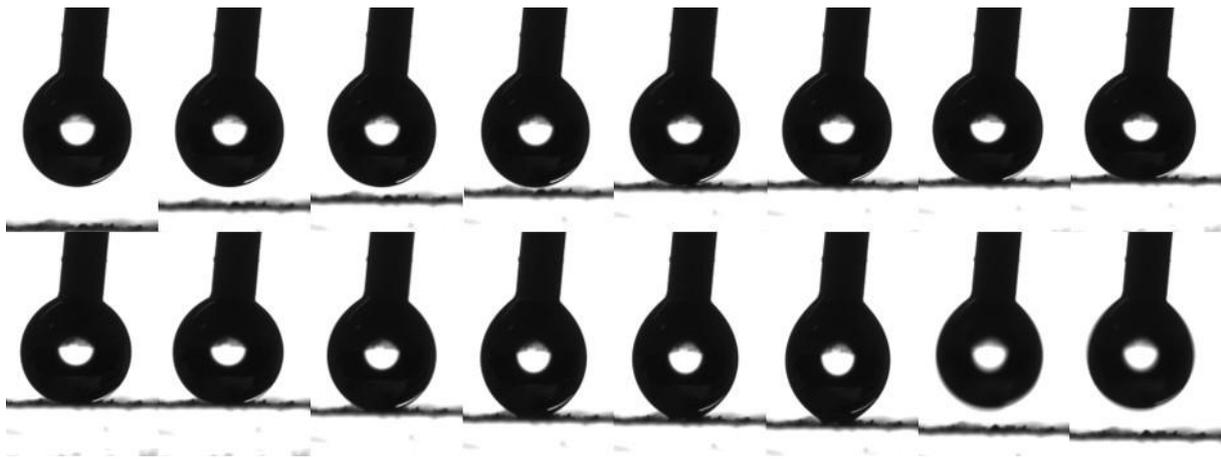


Abbildung 37: Das Absetzen des Wassertropfens für die Bestimmung der Kontaktwinkel war aufgrund der hohen Hydrophobie der beschichteten Tetrapoden (Armlänge: 2,40 μm , PPX-Dicke: 1,04 μm) teilweise nicht möglich.

Mit Ag_3PO_4 -Tetrapoden unterschiedlicher Größe wurden PPX-Oberflächen mit Kontaktwinkeln über 150° hergestellt. Aufgrund der fehlenden Kontrolle der Verteilung der Kristalle konnte jedoch noch keine Toolbox mit den idealen Kristallgrößen für bestimmte PPX-Dicken erstellt werden. Daher wurde versucht, die Verteilung der Kristalle zu kontrollieren. Aufgrund ihrer Größe ließen sich die Kristalle nicht in der Adhäsionsvermittlerlösung dispergieren. Durch die Zugabe von Ethylenglykol wurde versucht, die Viskosität der Lösung zu erhöhen und damit die Sedimentation der Kristalle zu unterbinden bzw. zu verlangsamen. Dies gelang nicht und die Tetrapoden oxidierten in der Lösung mit dem Ethylenglykol, sodass sie sich von gelb zu braun verfärbten. Ein anderer Ansatz war die Verwendung von Polyethylenimin (PEI) als Klebstoff. Die Haftung der Partikel auf dem Substrat sollte damit verbessert und die Anzahl der Partikel erhöht werden. Zum einen wurden die Substrate mit PEI vorbehandelt, zum anderen wurde PEI direkt in die Dispersionslösungen gegeben. An den mit PEI behandelten Substraten blieben die Tetrapoden zwar haften, jedoch in zu geringer Anzahl, sodass keine superhydrophoben Oberflächen erhalten wurden. Die Tetrapoden in der PEI-versetzten Dispersionslösung oxidierten ebenso wie beim Ethylenglykol. Neben der Verfärbung hafteten die Tetrapoden auch nicht in ausreichend hoher Anzahl am Substrat. Auf diesem Gebiet sind zukünftig weitere Untersuchungen von Nöten. Durch die Zugabe von Tensiden könnte es gelingen eine stabile Dispersion mit den Tetrapoden zu erzeugen. Diese Dispersion könnte dann über Sprühverfahren, wie eine Farbe, auf die Substrate aufgebracht werden.

Da Silber für seine antibakterielle Wirkung bekannt ist und dies für PPX-Anwendungen im medizinischen Sektor von Interesse sein könnte, wurde die antibakterielle Wirkung der Ag_3PO_4 -Kristalle gegen *Escherichia Coli* (*E.Coli*) und *Bacillus Subtilis* (*B.Subtilis*) getestet. Der Schüttelflaschentest gegen *E.Coli* zeigte die hohe antibakterielle Wirkung des Silbers, da bereits nach 15 Minuten keine Bakterienkolonien mehr existierten (Abbildung 38 A). Mittels des Kirby-Bauer-Tests sollte anschließend überprüft werden, ob die PPX-Beschichtung der Kristalle einen Einfluss auf deren antibakterielle Wirkung hat. Dabei wurden Agarplatten mit Bakterien inokuliert und anschließend die PPX-Filme mit den Kristallen daraufgelegt. Nach der Inkubation wurde die Probe entfernt, sodass deutlich der Hemmhof sichtbar wurde. Mit der Öse wurde ein Abstrich von der Fläche unterhalb der Probe entnommen und auf einer neuen Agarplatte ausgestrichen. Auf diese Weise kann kontrolliert werden, ob die Bakterien abgetötet wurden oder ob lediglich ihr Wachstum gestoppt wurde. Sowohl von *E.Coli*, als auch *B.Subtilis* wuchsen teilweise Kolonien. Die Bakterien unter den PPX-Filmen wurden folglich nicht vollständig abgetötet. Dies könnte entweder vereinzelt Unregelmäßigkeiten bei der Verteilung der Kristalle oder der PPX-Beschichtung zusammenhängen. Dennoch könnte eine schwach antibakterielle Wirkung für medizinische Anwendungen interessant sein, da die Infektionsgefahr verringert werden könnte.

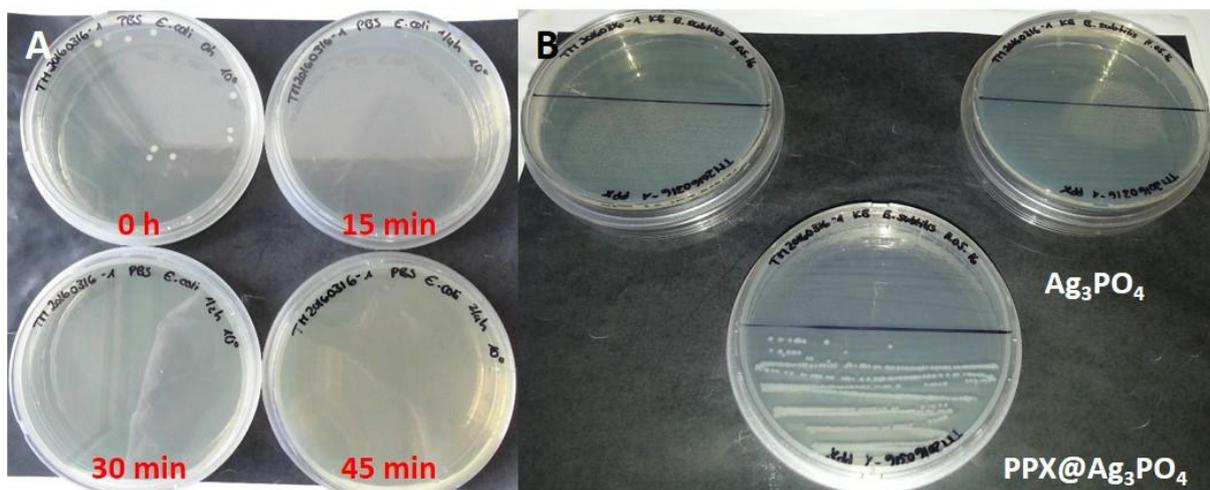


Abbildung 38: Agarplatten der Ausstriche des Schüttelflaschentestes wiesen bereits nach 15 Minuten keine *E.Coli* Kolonien mehr auf (A). Ausstriche von Regionen unter der Probe im Kirby-Bauer-Test zeigten, dass *B.Subtilis* Bakterien teilweise überlebten (B).

Parallel zu den Untersuchungen mit den Ag_3PO_4 -Kristallen wurden Kupferoxid (Cu_2O) Kristalle mit einer Hexapoden-Struktur hergestellt, um zu überprüfen, ob die Hexapoden ebenfalls zu

superhydrophoben PPX-Oberflächen führen. Ein Vorteil der Kupferoxid-Kristalle wäre der geringere Preis im Vergleich zum Silber und es muss kein großer Überschuss eines Salzes eingesetzt werden, was die Kosten für die Entsorgung der Abfallprodukte ebenfalls reduziert.

Die Cu_2O -Kristalle wurden durch die Zugabe von D-Glukose zu einer wässrigen, heißen Lösung Kupfer(II)-acetat hergestellt. Nach der Reaktion waren die gebildeten Kristalle deutlich als roter Bodensatz im Reaktionsgefäß sichtbar. Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen (Abbildung 39 A + B) zeigten deutlich die erhaltene Morphologie der Kristalle. Diese war nicht einheitlich und es wurde eine Mischung aus Oktaedern, Sternen und Hexapoden erhalten. Diese Evolution der Kristalle wurde bereits von Murugan *et al.* beobachtet und beschrieben (Abbildung 39 C)¹⁹⁷. Dabei spielte neben der Reaktionszeit auch die Reaktionstemperatur eine Rolle, weshalb versucht wurde, die Synthese zu optimieren, um eine einheitliche Hexapoden-Morphologie zu erhalten. Als erstes wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur untersucht und diese von 70 °C auf 80 °C bzw. 90 °C erhöht.

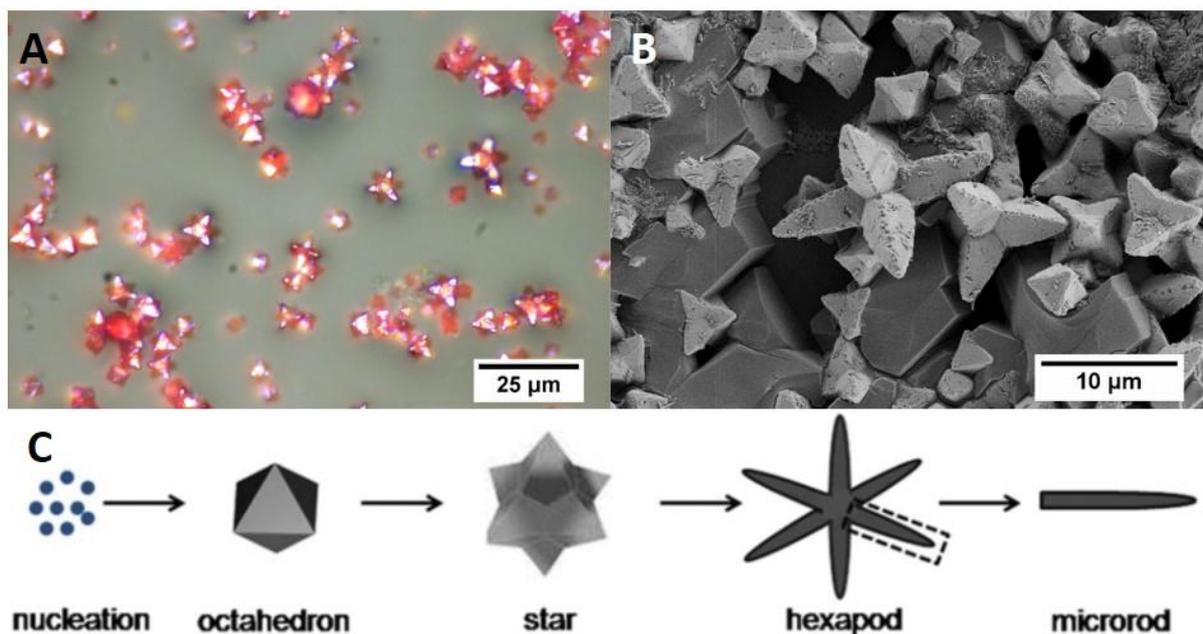


Abbildung 39: Mikroskop- und REM-Aufnahmen der ersten Kupferoxid-Kristalle (A,B). Schematische Darstellung der morphologischen Entwicklung der Kupferoxid-Kristalle (C). Wiedergegeben mit der Erlaubnis von 197.

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C führte dazu, dass nur Sterne und Hexapoden gebildet wurden. Aus Abbildung 40 A wird zudem deutlich, dass die Kristalle insgesamt etwas größer waren. Diese Kristalle sollten daher besser geeignet sein, als die Vorherigen. Eine

weitere Erhöhung auf 90 °C brachte keine weitere Verbesserung in der Kontrolle der Kristallmorphologie oder -größe. Der REM-Aufnahme in Abbildung 40 C kann entnommen werden, dass die Kristalle kleiner waren und Oktaeder und Sterne die Morphologie bestimmten.

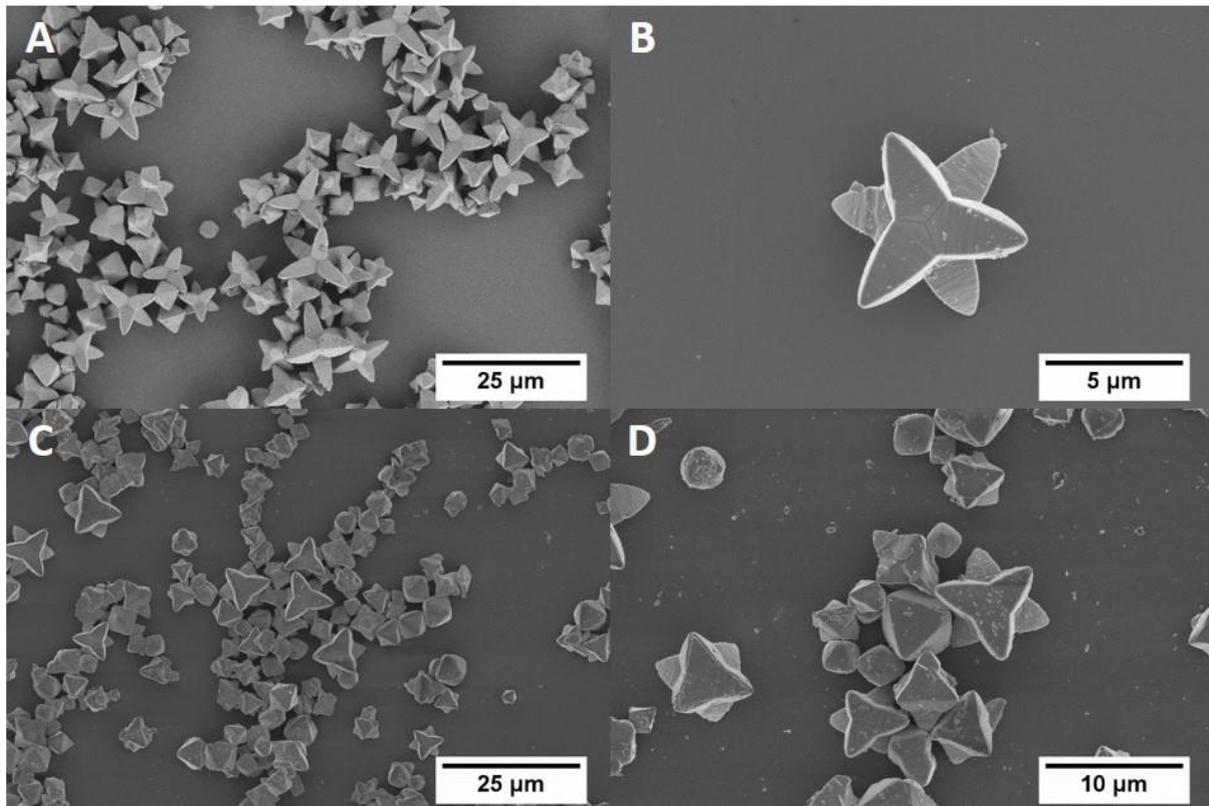


Abbildung 40: REM-Aufnahmen der Kupferoxid-Kristalle hergestellt bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C (A,B) bzw. 90 °C (C,D).

Als weiteren Faktor beschrieben Murugan *et al.* die Reaktionszeit. Daher wurde diese von vier Stunden auf drei, fünf und sechs verändert. Da die bisher besten Ergebnisse bei 80 °C erhalten wurden, war dies auch die Reaktionstemperatur bei der Zeitänderung. REM-Aufnahmen der Kristalle zeigten, dass keine der gewählten Reaktionszeiten zu einer einheitlichen Kristallmorphologie führte (Abbildung 41). Besonders bei der Reaktionszeit von sechs Stunden zeigten die Kristalle eher Morphologien aus dem frühen Stadium der Evolution der Kristalle (Abbildung 39 C). Außerdem waren die Kristalle deutlich kleiner als bei den anderen beiden Reaktionszeiten. Aufgrund der sehr guten Ergebnisse mit den Ag_3PO_4 -Tetrapoden wurden keine weiteren Bemühungen unternommen, die Synthese der Cu_2O -Hexapoden zu optimieren.

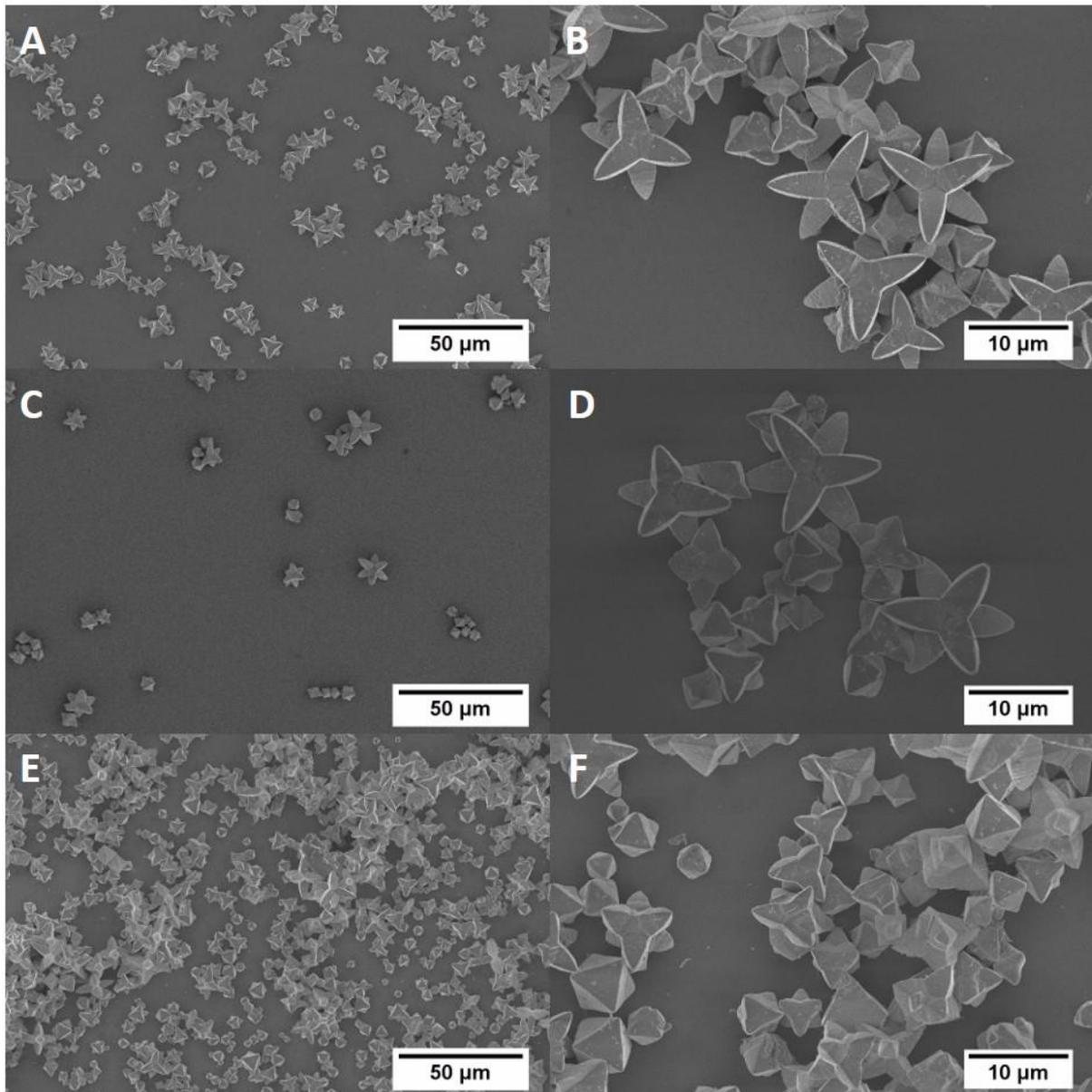


Abbildung 41: REM-Aufnahmen von Cu_2O -Kristallen hergestellt bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Reaktionszeit von drei (A,B), fünf (C,D) und sechs (E,F) Stunden.

Die hergestellten Cu_2O -Hexapoden wurden in einem ersten Versuch auf unbehandelte und A-174-behandelte Glassubstrate aufgebracht und mit PPX beschichtet (750 nm). Die Kontaktwinkel der beschichteten Proben waren mit 126° nicht besonders hoch. Bei einer Optimierung der Kristallmorphologie und der Verteilung ist dahingehend dennoch mit einer signifikanten Steigerung zu rechnen. Bei der Untersuchung des Benetzungsverhaltens wurde daraufhin festgestellt, dass Cu_2O -Kristalle an den Wassertropfen haften blieben, wenn das Substrat unbehandelt war. Die mit Adhäsionsvermittler behandelten Proben zeigten dieses Verhalten nicht. In Mikroskop-Aufnahmen war deutlich ein Unterschied zwischen den Proben

sichtbar. So waren bei den unbehandelten Substraten Hohlräume um die Kristalle herum zu erkennen (Abbildung 42 A). Bei den behandelten Proben konnten diese Hohlräume nicht ausgemacht werden (Abbildung 42 B).

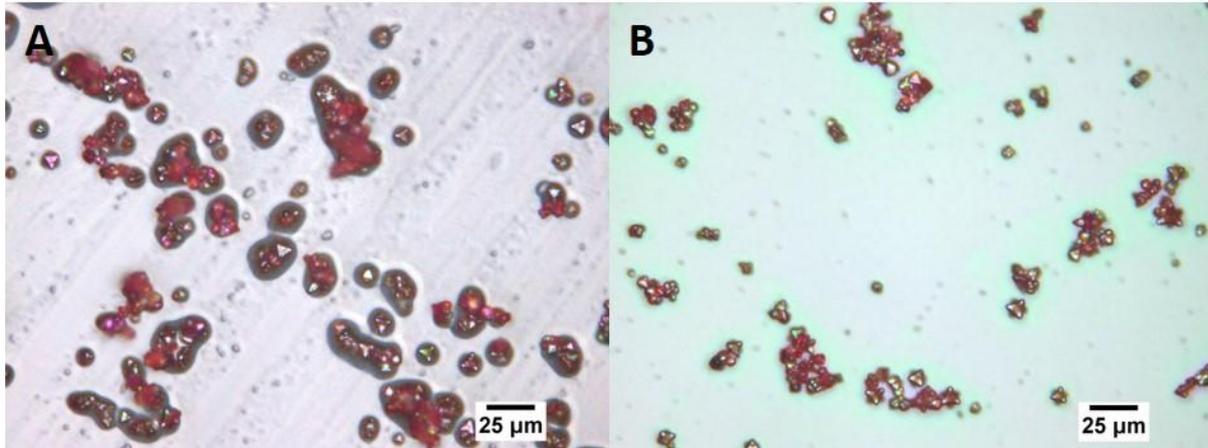


Abbildung 42: Mikroskop-Aufnahmen der PPX-beschichteten Kupferoxid-Kristalle zeigten die entstandenen Hohlräume auf unbehandelten Substraten (A), während die Behandlung der Substrate mit Adhäsionsvermittler dies verhinderte (B).

Die Cu_2O -Kristalle aus Abbildung 41 wurden nach einer $1,04 \mu\text{m}$ PPX-Beschichtung ebenfalls auf deren hydrophobe Eigenschaften untersucht. Dabei wurden Kontaktwinkel zwischen 140° und 145° (Abbildung 43 A Inset) für die drei verschiedenen Proben gemessen. Wie so oft schon vorher beobachtet, war die Verteilung der Kristalle wieder der limitierende Faktor. So konnten für einzelne Tropfen Kontaktwinkel von über 150° gemessen werden. REM-Aufnahmen zeigten deutlich die erzeugte Oberflächenstrukturierung und die zugrundeliegende Morphologie der Kristalle war auch nach der Beschichtung gut erkennbar. Damit ließ sich zeigen, dass die Kupferoxid-Kristalle für die Erzeugung superhydrophober PPX-Oberflächen geeignet sind, sobald die Verteilung kontrolliert werden kann. Da Metallionen für ihre antibakterielle Wirkung bekannt sind, wurden auch die Kupferoxid-Kristalle gegen das Bakterium *E.Coli* getestet. Abbildung 43 B zeigt die Agarplatten nach dem Ausstrich der Bakteriendispersion direkt nach der Zugabe des Kupferoxids und nach einer, drei und sechs Stunden. Bereits nach drei Stunden konnte nur noch eine geringe Zahl an Bakterienkolonien festgestellt werden. Nach sechs Stunden waren alle Bakterien abgetötet. Da PPX häufig im medizinischen Bereich eingesetzt wird, ist dieses Ergebnis interessant. So könnten die erzeugten Oberflächen nicht nur ein superhydrophobes Verhalten aufweisen, sondern gleichzeitig noch eine antibakterielle Wirkung aufweisen.

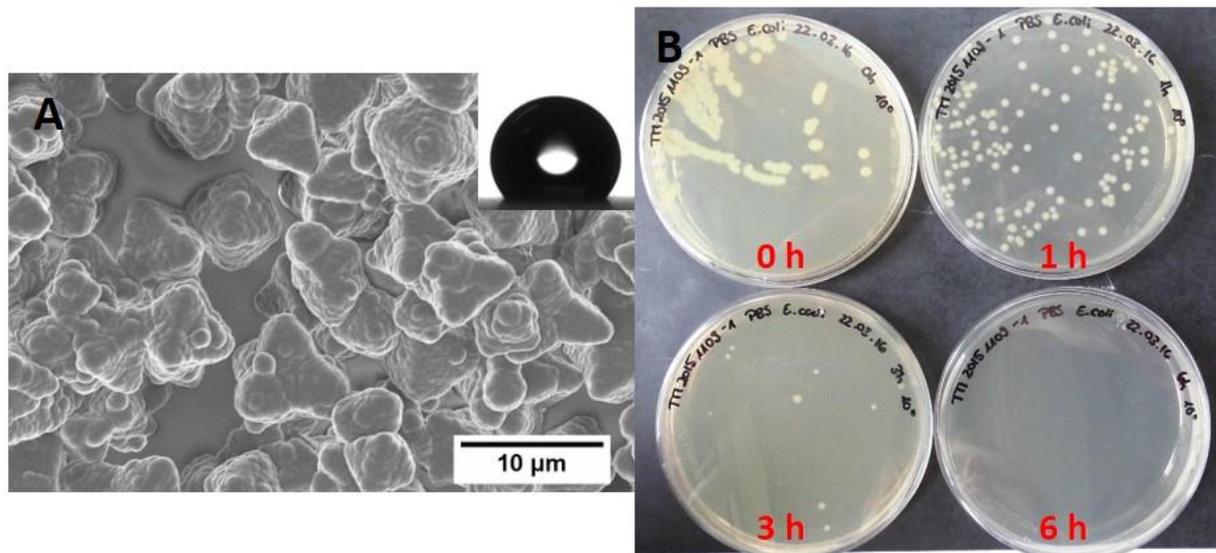


Abbildung 43: REM-Aufnahmen der PPX-beschichteten Kupferkristalle zeigten deutlich eine mehrskalige Oberflächenstrukturierung. Die sternförmige Morphologie der Kristalle ließ sich auch nach der Beschichtung erkennen. Das Inset zeigt den hohen Kontaktwinkel von über 140° (A). Antibakterielle Tests gegen *E. coli* zeigten ein positives Resultat und alle Bakterien wurden abgetötet (B).

3.1.2. Strukturierte Poly(alkyl-*p*-xylylen) Faservliese

Durch die Einführung von funktionellen Gruppen lassen sich die Eigenschaften von PPX verändern. So zeigen alkylierte Poly(*para*-xylylene) ein leicht hydrophoberes Verhalten (CA zwischen 95° und 100°) und verbesserte mechanische Eigenschaften⁶³. Des Weiteren führt die Einführung der Alkyl-Seitenkette dazu, dass die PPXe mit Propyl- oder längeren Alkylseitenketten löslich werden. Dies erlaubt eine Verarbeitung aus Lösung wie das Film-Casting oder Elektrosinnen.

Neben der chemischen Zusammensetzung ist die Oberflächenstruktur im Mikro- und Nanometerbereiche ebenfalls ein entscheidender Faktor der über die Hydrophobizität einer Oberfläche entscheidet. In ihrer Dissertation zeigte Ilka Paulus, dass Kontaktwinkel von alkylierten PPX-Derivaten von über 150° erreicht werden konnten, wenn diese bei hoher Luftfeuchtigkeit elektroversponnen wurden. Auf diese Weise wurde eine bead-on-string Architektur mit einer porösen Oberflächenmorphologie erzeugt. Diese mehrskalige Rauigkeit führte zu selbstreinigenden Oberflächen mit hohen Kontaktwinkeln und einer niedrigen Kontaktwinkelhysterese¹⁴⁸. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Stabilität der hergestellten Fasern wurden im Folgenden untersucht.

Das Poly(butly-*para*-xylylen) wurde via chemischer Gasphasenabscheidung in einer gekühlten Abscheidungskammer hergestellt (Tabelle 13). Für das Elektrosponnen wurde anschließend eine 2,5 gew%ige Lösung in THF hergestellt. Höhere Konzentrationen besitzen eine zu hohe Viskosität, was zum Verstopfen der Kanüle führt. Der Spinnprozess wurde bei hoher Luftfeuchtigkeit von über 75% durchgeführt, da so die besten Ergebnisse erzielt werden konnten. Hier waren die Poren auf den Fasern und Beads am ausgeprägtesten und sorgten so für die Doppelraugigkeit. In der Abbildung 44 A – C sind REM-Aufnahmen der erhaltenen Fasern zu sehen, wodurch die Reproduzierbarkeit einer bead-on-string Architektur und einer porösen Oberflächenmorphologie gezeigt werden konnte.

Tabelle 13: Parameter der CVD-Synthese von Poly(butyl-*p*-xylylen) und Ergebnisse der GPC-Analyse.

$T_{\text{Sub}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Pyr}} / ^\circ\text{C}$	Druck / mbar	M_n / Da	M_w / Da	PDI
120	520	$2,4 \cdot 10^{-2}$	146.000	392.000	2,68

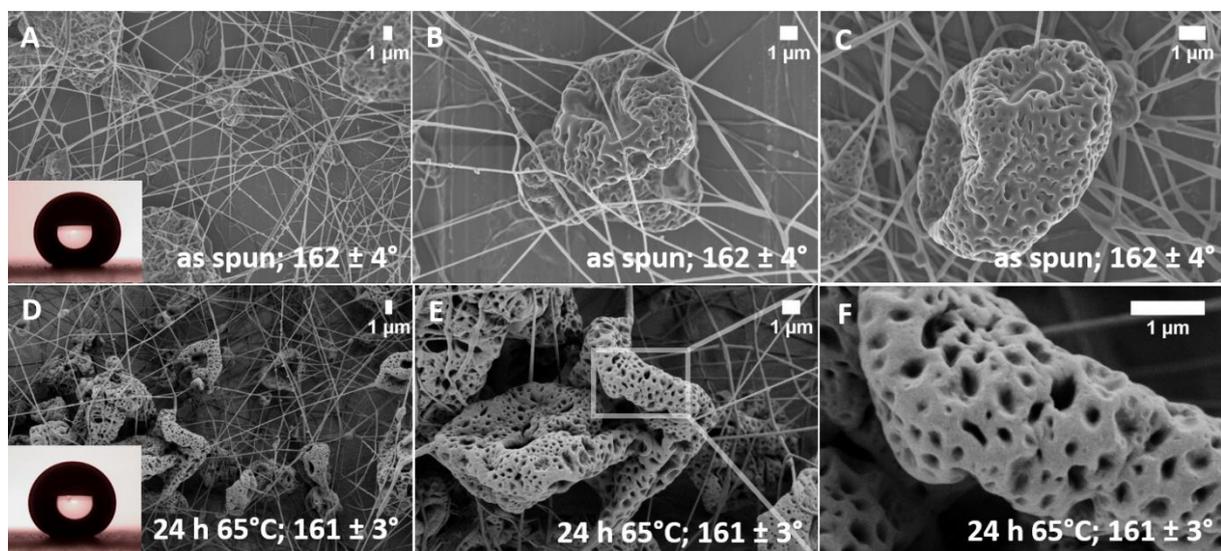


Abbildung 44: PPX-Butyl-Fasern mit einer bead-on-string Architektur und einer porösen Oberflächenmorphologie. Direkt nach dem Spinnen wurde ein Kontaktwinkel von $162 \pm 4^\circ$ gemessen (A – C). Die thermische Behandlung für 24 h bei 65°C führte zu keiner Änderung der Oberflächenstruktur oder des Kontaktwinkels von $161 \pm 3^\circ$ (D – F). Wiedergegeben mit Erlaubnis von 198.

Wichtig für die Anwendung der hergestellten Oberflächen ist deren Stabilität. So kann die Alterung von Kunststoffen durch die Lagerung bei erhöhter Temperatur simuliert werden. Die PPX-Butyl-Fasermatten wurden für 24 Stunden bei 65°C in Anwesenheit von Sauerstoff, sprich

unter normaler Luft, gelagert. Anschließend wurden die Proben untersucht und Kontaktwinkelmessungen zeigten lediglich eine Verringerung von einem Grad auf 161°, was im Rahmen der Messungenauigkeit lag. Auch die REM-Analyse konnte keine Veränderung der Oberflächenstruktur nachweisen. Die Abbildung 44 D – E zeigen, dass sowohl die bead-on-string Architektur als auch die poröse Oberflächenmorphologie nicht beschädigt wurden. Dieses Ergebnis zeigt die hohe Stabilität der erzeugten Oberfläche und ist dennoch bemerkenswert, da PPX-Butyl lediglich eine Glasübergangtemperatur (T_g) von -4 °C aufweist⁶³ und damit die Lagerungstemperatur etwa 70 °C über dem T_g lag. Neben der simulierten Alterung durch Lagerung bei erhöhter Temperatur wurden die Proben von Ilka Paulus nach zwei Jahren Lagerung bei Normalbedingungen (25 °C und 1000 mbar) nochmals untersucht. In der Tabelle 14 werde die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen nach der zweijährigen Lagerung mit den Werten von damals verglichen. Die Kontaktwinkel der ersten Messung konnten nach der zweijährigen Lagerung bestätigt werden. Einzelne Abweichungen von ein paar Grad sind der Messungenauigkeit geschuldet. Außerdem mussten für die Auswertung die Grenzen der Tropfen manuell gesetzt werden, was durch zwei verschiedene Personen gemacht wurde und zu weiteren Abweichungen bei den Messwerten geführt haben könnte. Wie bereits erwähnt, können bei inhomogenen Proben große Differenzen bei der Kontaktwinkelmessung auftreten. Die teilweise erhaltenen relativ hohen Standardabweichungen deuten darauf hin, dass diese Proben inhomogener waren, was ebenfalls zu der Differenz der Messwerte beigetragen haben kann.

Tabelle 14: Zusammenfassung der gemessenen Kontaktwinkel der drei Polymere PPX-Propyl, PPX-Butyl und PPX-Heptyl nach einer Lagerung von zwei Jahren unter Normalbedingungen.

Polymer	Luftfeuchte / %	KW / °	KW nach 2 Jahren / °	Differenz KW / °
PPX-Propyl	75	143 ± 5	135 ± 9	-8
PPX-Butyl	55	150 ± 5	154 ± 8	+4
PPX-Butyl	75	153 ± 8	152 ± 7	-1
PPX-Heptyl	55	151 ± 4	154 ± 3	+3
PPX-Heptyl	75	157 ± 6	148 ± 6	-9

Die Alterungs-Stabilität der elektrogesponnen PPX-Butyl-Vliese konnte bereits gezeigt werden. Um die mechanische Stabilität der Vliese zu überprüfen, wurde ein elastisches Latexband als Substrat verwendet. Dies war notwendig, da die Vliese ohne unterstützendes Substrat nicht handhabbar waren. Die Proben wurden mechanisch belastet, indem sie in einem Zug-Dehnungs-Messgerät eingespannt wurden und dreimal um 50%, 100% und 200% gedehnt wurden. Dabei konnte beobachtet werden, dass ab einer Dehnung von 150% das Vlies zu brechen begann und in der Folge bei weiterer Dehnung vom Substrat ablätterte. In den REM-Aufnahmen einer um 200% gedehnten Probe konnten deutlich Risse orthogonal zur Dehnungsrichtung gesehen werden (Abbildung 45 A). Des Weiteren zeigten die Fasern teilweise eine Vorzugsrichtung, was ebenfalls auf die vorherige Dehnung zurückgeführt werden konnte.

Die um 50% und 100% gedehnten Proben wiesen keine Risse oder Faserorientierung auf (Abbildung 46 B – E). Diese Proben wurden daraufhin auf ihr Benetzungsverhalten untersucht. In Abbildung 46 A sind die gemessenen Kontaktwinkel graphisch aufgetragen. Die erhaltenen Werte waren sogar etwas höher, sodass sich durch die mechanische Belastung der Vliese keine negativen Auswirkungen auf deren superhydrophobes Verhalten feststellen ließ.

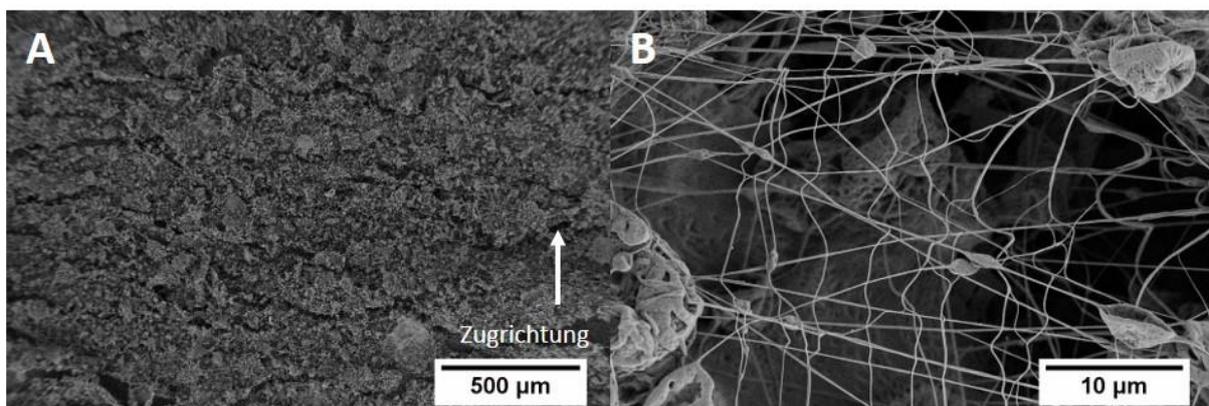


Abbildung 45: REM-Aufnahmen der um 200% gedehnten Proben zeigten Risse orthogonal zur Dehnungsrichtung (A). Die Fasern wiesen nach der Dehnung teilweise eine Vorzugsrichtung auf (B).

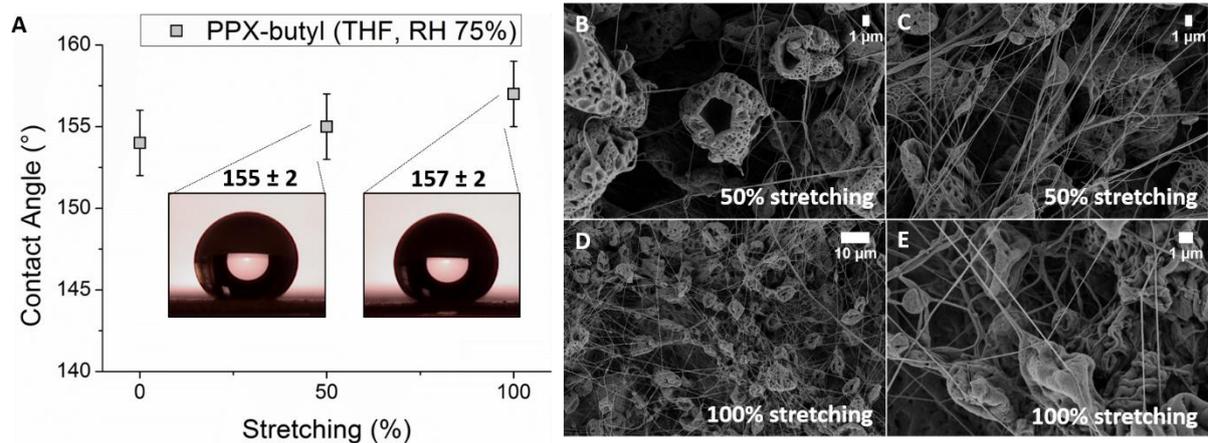


Abbildung 46: PPX-Butyl-Fasern mit einer bead-on-string Architektur und einer porösen Oberflächenmorphologie behielten ihre superhydrophoben Eigenschaften auch nach einer mechanischen Belastung (A). REM-Aufnahmen der Fasern nach einer 50%igen Dehnung (B,C) und einer 100%igen Dehnung (C,E). Wiedergegeben mit Erlaubnis von 198.

3.1.3. Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass gezeigt werden konnte, dass superhydrophobe PPX-Oberflächen durch das Beschichten von Partikeln erzeugt werden können. Dies gelang auch für PPX-Dicken von über einem Mikrometer, sodass für die industrielle Abwendung interessanten Schichtdicken superhydrophob und selbstreinigend hergestellt werden konnten. Die Verteilung der Tetrapoden zu kontrollieren war bisher nicht erfolgreich und der limitierende Schritt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Daher müssen weitere Anstrengungen unternommen werden, um diese Herausforderung zu lösen. Sollte dies gelingen, würde eine einfache Methode zur Herstellung superhydrophober und selbstreinigender Poly(*para*-xylylen)-Oberflächen existieren, die es erlaubt, den bereits existierenden industriellen Beschichtungsvorgang zu verwenden.

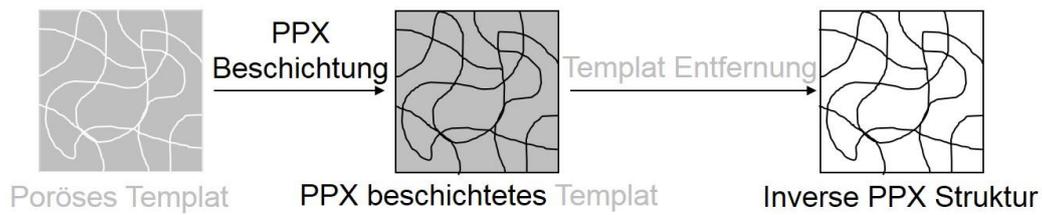
Elektrospinnen ermöglichte die Herstellung von superhydrophoben PPX-Alkyl-Oberflächen. Sowohl die Langzeitstabilität als auch die Stabilität gegenüber mechanischer Belastung konnte nachgewiesen werden. Daher sind diese Oberflächen hervorragend für Anwendungen geeignet, da sie im Vergleich zu vielen anderen superhydrophoben und selbstreinigenden Oberflächen frei von Halogenen sind und sie sollten ebenso wie PPX biokompatibel und ungiftig sein.

3.2. PPX-Beschichtung von porösen Strukturen

3.2.1. Untersuchungen von Partikelschäumen mittels CVD von PPX

In Kapitel 2.4 wurde bereits beschrieben, dass die Morphologie und Verschweißung von Partikelschäumen einen großen Einfluss auf deren mechanische Eigenschaften besitzen und die Art ihres Versagens beeinflussen können. Im Allgemeinen wird die Qualität der Verschweißung in der Literatur mit dem DOF-Wert (*degree of fusion*) angegeben. Hierbei handelt es sich um das Flächenverhältnis zwischen intra- und inter-Partikelversagen an der Bruchkante. Allerdings kann aus dem DOF-Wert keine generelle Aussage über die mechanischen Eigenschaften des Schaumes gezogen werden. Bei einem hohen DOF-Wert können zwar gute mechanische Eigenschaften erwartet werden, jedoch lässt ein niedriger DOF-Wert nicht automatisch auf schlechte Eigenschaften schließen. Trotz dieses Nachteils ist der DOF-Wert ein wichtiger Parameter um die Verschweißungsqualität zu quantifizieren. Die Bestimmung des DOF-Wertes erfolgt durch mechanische Tests, eine Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop und die Bestimmung der Versagensmodi. Die Methode ist nützlich hat jedoch Limitierungen und Nachteile, wie die Kosten und den hohen Aufwand. Daher ist die Entwicklung einer alternativen Methode die Verschweißung von Partikelschäumen zu bestimmen von großem Interesse. Die chemische Gasphasenabscheidung von Poly(*para*-xylylen) könnte diese Alternative sein, da die CVD von PPX die Beschichtung von komplexen Strukturen erlaubt. Deshalb sollte diese Technik als neue analytische Methode für die Visualisierung von Fehlstellen in porösen Strukturen untersucht werden.

In ihrer Dissertation konnte Ilka Paulus bereits zeigen, dass das Monomergas der CVD in der Lage ist, in die Fehlstellen und Zwischenräume von EPS zu diffundieren und sich dort PPX bilden kann. Untersuchungen bei denen versucht wurde die mechanischen Eigenschaften von dünnen EPS-Proben durch die zusätzliche PPX-Beschichtung zu verbessern, zeigten, dass die E-Moduli mit steigender PPX-Beschichtungsdicke ebenfalls zunahmten, allerdings erwiesen sich die Knotenpunkte der Partikel noch immer als größte Schwachstellen¹⁴⁸. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass nach der Extraktion des Polystyrols die inverse Struktur des EPS in Form eines PPX-Gerüsts erhalten wird (Schema 6). Eine systematische Untersuchung sollte nun klären, welche Möglichkeiten sich aus diesen Beobachtungen ergeben können.



Schema 6: Schematische Darstellung der Herstellung inverser PPX-Strukturen von porösen Templaten. Adaptiert mit der Erlaubnis von 199.

Wie bereits erwähnt, kann EPS unterschiedliche Dichten, Partikelgrößen, Morphologie und Verschweißungsgrade aufweisen. EPS-Probenkörper (20 x 20 x 12 mm) mit einer Dichte von 25 g/l und 40 g/l und jeweils einer guten (g) und einer schlechten (b) Verschweißung, welche bei der Herstellung des EPS über die Verschweißungszeit kontrolliert wurde, wurden mit unterschiedlichen Mengen PPX-N beschichtet (Abbildung 47, Tabelle 15). Wichtig war hierbei die Abscheidekammer für eine lange Zeit (3 h) zu evakuieren bevor mit dem Beschichtungsprozess begonnen wurde, da das Gas erst aus den Probenkörpern herausdiffundieren musste. Nach der Beschichtung durfte das System nur langsam belüftet werden, um ein Kollabieren der Proben zu verhindern. Anschließend konnte festgestellt werden, dass auf den EPS Proben mit der geringeren Dichte mehr PPX abgeschieden wurde als auf den Proben mit der höheren Dichte. Außerdem fiel auf, dass die besser verschweißten Proben einen höheren prozentualen Anteil PPX aufwiesen. Die eingesetzten Mengen von 2, 4 und 6 g [2.2]Paracyclophan führten zu PPX-Filmen mit Dicken von 0,75, 1,50 und 2,00 μm .

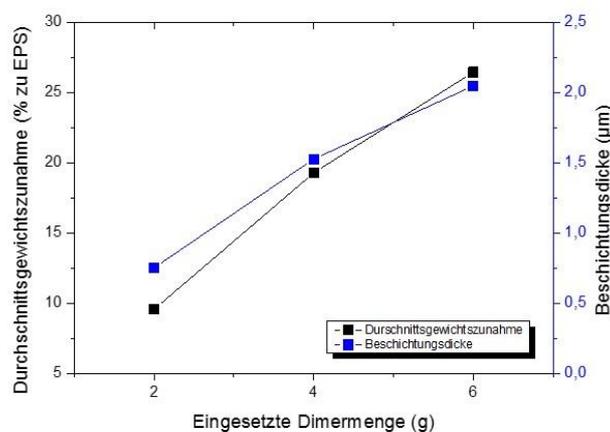


Abbildung 47: Die Auftragung der durchschnittlichen Gewichtszunahme der schlecht verschweißten Proben (Dichte 25 g/l) und der erhaltenen Beschichtungsdicke gegen die eingesetzte Menge an Dimer lässt den linearen Zusammenhang erkennen.

Tabelle 15: Detaillierte Informationen zu den EPS Proben (20 x 20 x 12 mm) vor und nach der PPX-N-Beschichtung. Es wurden Proben mit einer Dichte von 25 g/l und 40 g/l und pro Dichte einer guten (g) und schlechten (b) Verschweißung beschichtet. Die angegebenen Werte entsprechen dem Mittelwert von jeweils vier Probenkörpern.

Dimer Menge / g	Probe	Gewicht vor Beschichtung / mg	Gewicht nach Beschichtung / mg	PPX in Gew% zu EPS	PPX-Dicke / μm
2	25-b	126,53	138,65	9,56	0,75
	25-g	116,94	134,83	15,29	
	40-b	183,34	196,75	7,31	
	40-g	162,92	179,37	10,10	
4	25-b	124,85	148,92	19,28	1,50
	25-g	116,81	149,61	28,13	
	40-b	181,88	207,36	14,02	
	40-g	158,66	186,12	17,30	
6	25-b	126,39	159,79	26,45	2,00
	25-g	121,55	162,75	33,93	
	40-b	168,91	203,17	20,27	
	40-g	161,65	201,68	24,74	

Die erfolgreiche Beschichtung mit PPX-N wurde durch den Vergleich der IR-Spektren von reinem EPS, PPX-beschichtetem EPS und reinem PPX nachgewiesen (Abbildung 48 A). Das Spektrum der reinen EPS Probe wies die für monosubstituierte Benzylringe charakteristischen Absorptionsbanden bei 694 und 754 cm^{-1} auf. Das Spektrum der reinen PPX-Probe wies eine Absorptionsbande bei 820 cm^{-1} auf. Diese Bande ist typisch für *para*-substituierte Benzylringe. Die beschichtete EPS-Probe wies alle drei Banden auf und belegte damit die erfolgreiche Beschichtung. Abbildung 48 B zeigt neben den IR-Spektren der reinen Polymere die Spektren für die drei unterschiedlichen Beschichtungsdicken, wobei nur der Bereich zwischen 600 und 1600 cm^{-1} abgebildet ist. Beim Vergleich der drei Beschichtungsdicken konnte eine deutliche Zunahme der Intensität der PPX-Bande bei 820 cm^{-1} mit zunehmender Beschichtungsdicke beobachtet werden. Gleichzeitig nahm die Intensität der beiden Banden des Polystyrols ab. Um nachzuweisen, dass die Proben auch im Inneren mit PPX beschichtet wurden, wurden diese aufgeschnitten und IR-Spektren vom Inneren der Proben aufgenommen

(Abbildung 48 C + D). Die Spektren C und D unterscheiden sich lediglich in der Dichte des verwendeten EPS. Das EPS aus dem Spektrum C wies eine geringere Dichte (25 g/l) als das EPS aus dem Spektrum D (40 g/l) auf. In beiden Spektren sind die charakteristischen Banden des PPX und Polystyrols zu sehen. Dabei sind die PPX-Banden auf der äußeren Oberfläche wesentlich stärker als im Inneren der Proben. Beim Vergleich der Spektren aus dem Inneren der beiden Proben zeigte sich deutlich, dass die PPX-Bande des EPS mit der geringeren Dichte stärker war als in dem EPS mit der höheren Dichte. Diese Beobachtung deutete darauf hin, dass die Dichte des EPS einen Einfluss auf das Diffusionsverhalten der reaktiven Spezies in die Probe hatte. Durch diese Beobachtung konnte gezeigt werden, dass die CVD von PPX für die Sichtbarmachung der inversen Struktur von Partikelschäumen geeignet ist.

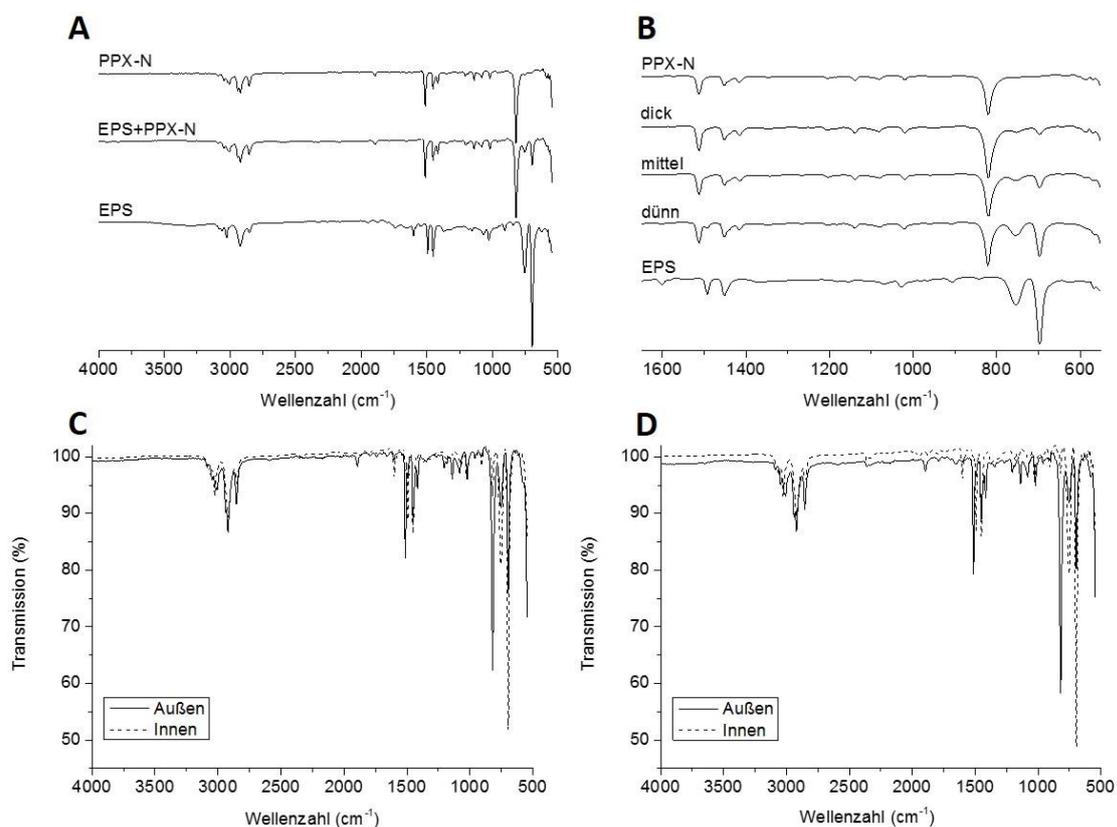


Abbildung 48: IR-Spektroskopie bestätigte die erfolgreiche PPX-Beschichtung von EPS-Proben sowohl von außen als auch von innen. Vergleich der IR-Spektren von EPS, beschichtetem EPS und PPX (A) und der Vergleich für verschiedene Beschichtungsdicken (B). IR-Spektren der äußeren Oberfläche und dem Inneren der Proben für EPS-Proben mit einer Dichte von 25 g/l (C) und 40 g/l (D). Adaptiert mit der Erlaubnis von 199.

In Abbildung 49 sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von unbeschichteten (A,C) und PPX-beschichteten (B,D) EPS-Proben zu sehen. Hier zeigte sich, dass die PPX-Beschichtung die makroskopische Struktur des EPS nicht beschädigt. Der Vergleich der Abbildung 49 C und D zeigte eine zusätzliche Polymerschicht auf den Partikelwänden, welche durch die PPX-Beschichtung erhalten wurde. Diese Aufnahmen bezeugen die gute Diffusion des PPX auch ins Innere der Schäume.

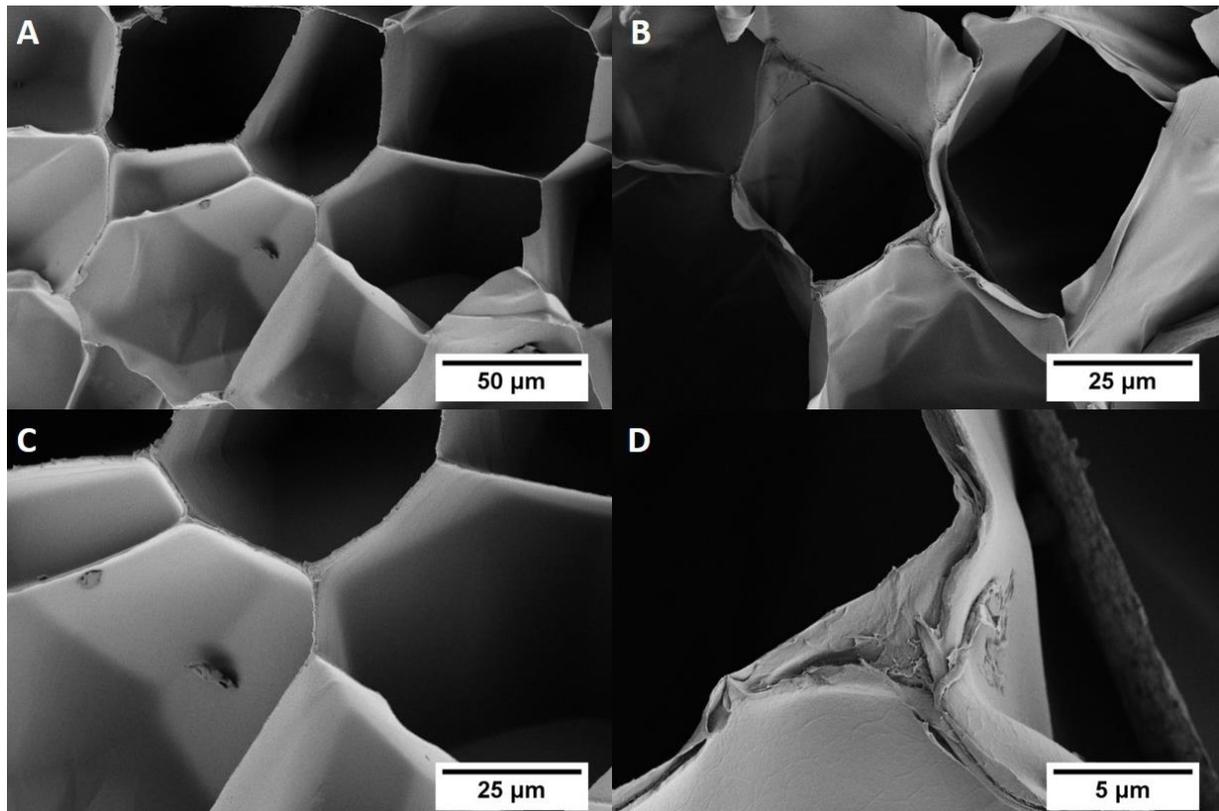


Abbildung 49: REM-Aufnahmen der EPS-Proben vor (A, C) und nach (B, D) der PPX-Beschichtung. Die Beschichtung hatte keinen Einfluss auf die Struktur der einzelnen Partikel im EPS. Wiedergegeben mit Erlaubnis von 199.

Die IR-Spektren und REM-Aufnahmen belegten die Beschichtung des EPS mit PPX sowohl von außen als auch von innen, sodass das Polystyrol durch das Einlegen in Tetrahydrofuran (THF) extrahiert werden konnte. Das THF wurde dabei gerührt um eine höhere Diffusion zu erhalten. Außerdem wurde das Lösungsmittels mehrmals gewechselt. Nach der Extraktion des Polystyrols wurde ein stabiler PPX-Würfel mit den gleichen Ausmaßen (20 x 20 x 12 mm) wie das EPS-Templates erhalten (Abbildung 50 A). Jedoch wurden je nach Verschweißungsgrad und Dichte des EPS unterschiedliche Strukturen erhalten (Abbildung 50 B). Das gasförmige Monomer konnte besser in die schlecht verschweißten EPS Proben penetrieren. PPX bildete

sich in den vorhandenen Fehlstellen der Schäume und machte diese sichtbar (Abbildung 51 A + C). Im Gegensatz dazu waren die PPX-Strukturen der gut verschweißten EPS-Proben im Inneren nahezu frei von PPX (Abbildung 51 B + D). Neben der Verschweißungsqualität hatte die Dichte der Template ebenfalls einen Einfluss auf die Penetration des Monomergases. Dies wurde bereits mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen. Der Vergleich der Abbildung 51 B und D zeigte deutlich, dass mehr Monomergas in das EPS der geringeren Dichte (B) diffundieren konnte als in das EPS mit der höheren Dichte (D).

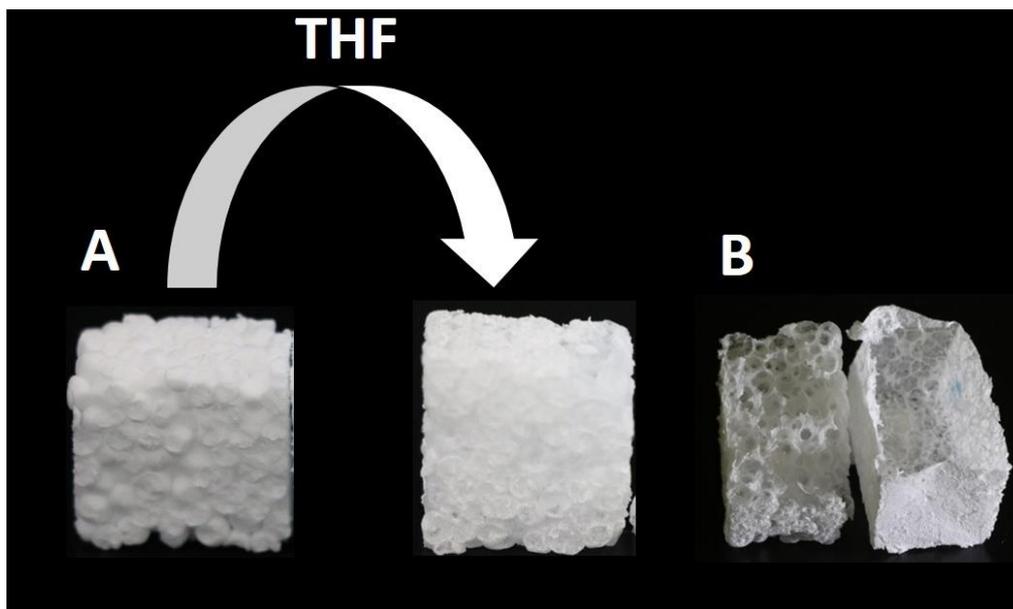


Abbildung 50: Schema der Polystyrolextraktion die zur Bildung eines PPX-Würfels führte (A). Foto der inversen PPX-Strukturen für ein schlecht (links) und gut (rechts) verschweißtes EPS. Hier zeigte die PPX-Struktur des schlecht verschweißten EPS deutlich die Fehlstellen, wohingegen die PPX-Struktur des gut verschweißten EPS nahezu hohl war (B). Wiedergegeben mit Erlaubnis von 199.

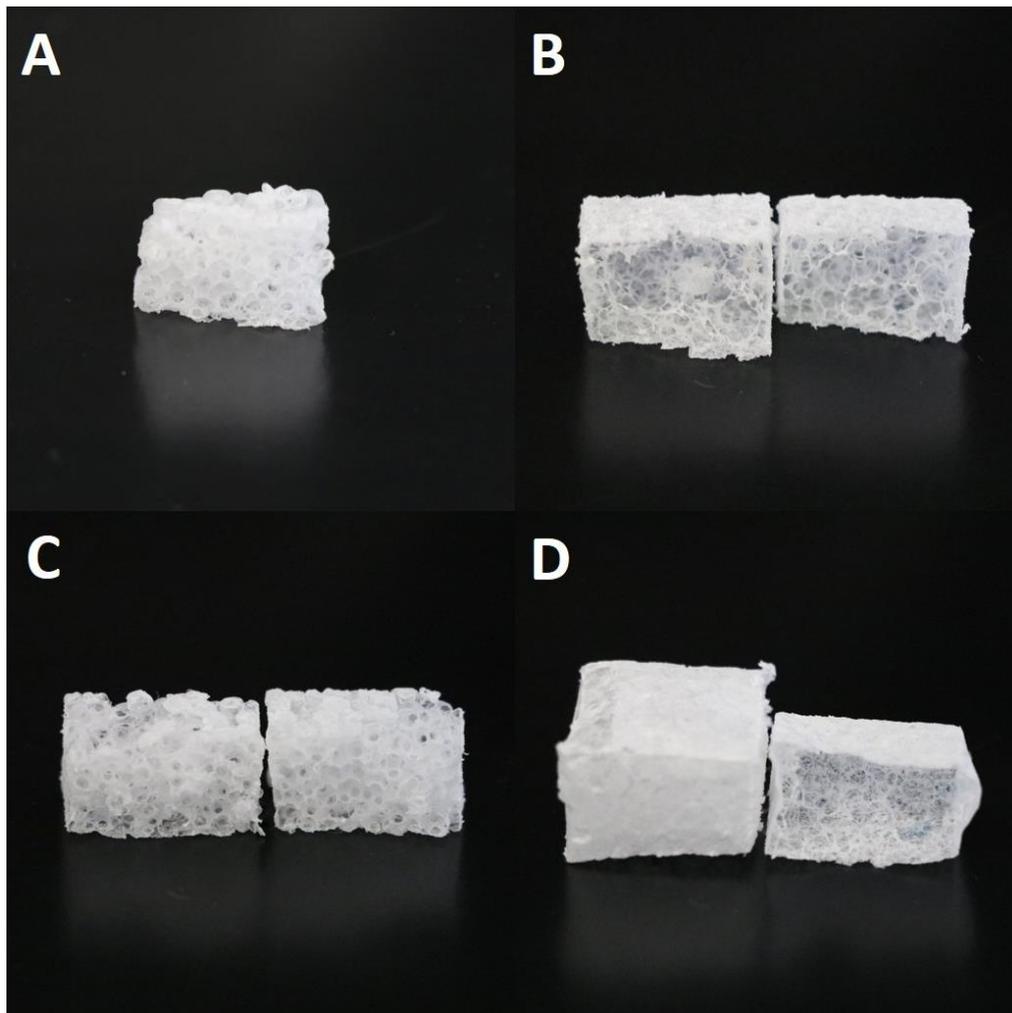


Abbildung 51: Fotos der erhaltenen PPX-Strukturen nach der Extraktion des Polystyrols für EPS-Templates mit einer Dichte von 25 g/l (A, B) und 40 g/l (C, D) und einer schlechten (A, C) und guten Verschweißung (B, D). Wiedergegeben mit Erlaubnis von 199.

Um das Brandverhalten vor und nach der PPX-Beschichtung zu untersuchen, wurde expandiertes Polypropylen (EPP) in Probenkörper mit den Maßen von 125 x 15 x 22 mm zugeschnitten (Abbildung 52). Die Maße wurden in Anlehnung an die Vorschrift UL-94 für „Tests zur Brennbarkeit von Kunststoffen für Teile in Geräten und Anwendungen“ gewählt. Aufgrund der Größe der zur Verfügung stehenden EPP-Proben wurden die Maße etwas erhöht im Vergleich zu der Vorschrift UL-94. Es wurde EPP mit vier unterschiedlichen Verschweißungsgraden untersucht. Von jedem Verschweißungsgrad wurden vier Probenkörper mit PPX beschichtet. Die Proben wurden mit 5 g Präkursor beschichtet, was zu einer PPX-Beschichtung von etwa 2,1 μm führte. Tabelle 16 fasst die Eigenschaften der Proben nach der PPX-Beschichtung zusammen. Der Trend, dass die Menge an PPX auf den Probenkörpern mit

steigender Verschweißungsqualität sinkt, konnte durch gravimetrische Messungen der Probenkörper vor und nach der Beschichtung beobachtet werden.

Tabelle 16: Zusammenfassung der EPP-Probeneigenschaften nach der PPX-Beschichtung.

Verschweißungsgrad	Durchschnittliche Gewichtszunahme / mg	PPX-Dicke / μm
--	64,55	2,11
-	50,55	2,19
+	50,90	2,19
++	47,37	2,11

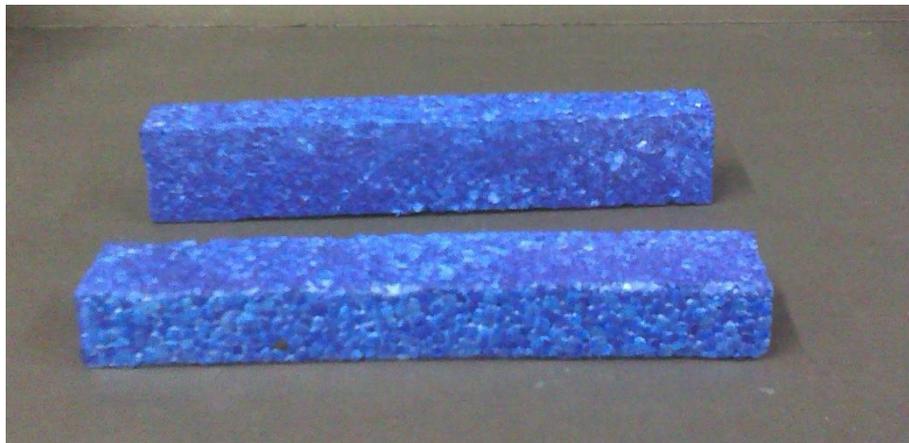


Abbildung 52: Probenkörper aus expandiertem Polypropylen (EPP) für die Brandtests mit den Maßen 125 x 15 x 22 mm.

Die Brandtests wurden in Anlehnung an die UL-94 durchgeführt, wobei jedoch einige kleinere Modifikationen vorgenommen wurden. So wurde neben der bereits erwähnten Probengröße auch die Entzündungszeit mit der Bunsenbrennerflamme modifiziert und von 30 s auf 10 s reduziert, da die Proben sehr gut brannten. Abbildung 53 zeigt Fotos des Brandtestes von reinem EPP mit der schlechtesten Verschweißung (--). Sehr gut ist das Heruntertropfen von brennendem Polypropylen nach 15 s zu sehen. Dies ist unerwünscht, da heruntertropfender, brennender Kunststoff im Ernstfall zur Entzündung weiterer Materialien führen kann. Die 75 mm Marke wurde nach 35 s erreicht und es dauerte 20 s bis die 100 mm Marke erreicht

wurde. Der Probenkörper war nach 90 s vollständig verbrannt, wobei noch heruntergetropftes Material unter dem Aufbau brannte. Dies entspricht einer Brenngeschwindigkeit von 83 mm/min. Diese ist viel zu hoch um nach UL-94 eine HB-Klassifizierung zu erhalten.

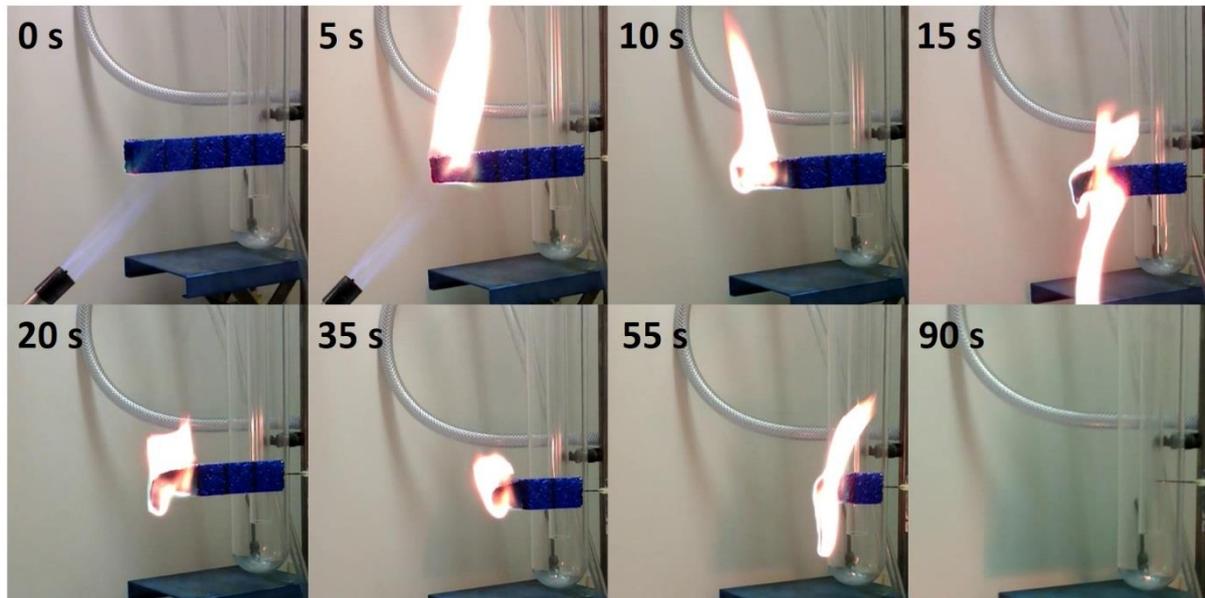


Abbildung 53: Fotos des Brandtestes der schlecht verschweißten, unbeschichteten EPP-Probe.

Fotos des Brandtestes des gleichen EPPs mit der PPX-Beschichtung sind in Abbildung 54 abgebildet. Auch bei diesem Test tropfte Material herunter, wie nach 20 s zu sehen ist. Die herunterfallenden Materialtropfen waren in diesem Fall jedoch kleiner als bei dem unbeschichteten EPP. Die 75 mm Marke wurde auch hier nach 35 s erreicht, jedoch dauerte es 23 s bis die 100 mm Marke erreicht wurde. Der Probenkörper war nach 100 s vollständig verbrannt. Dies entspricht einer Brenngeschwindigkeit von 75 mm/min. Durch die verkürzte Entzündungszeit und die geänderten Probenmaße reicht dieser Wert ebenfalls nicht aus um nach UL-94 klassifiziert zu werden.

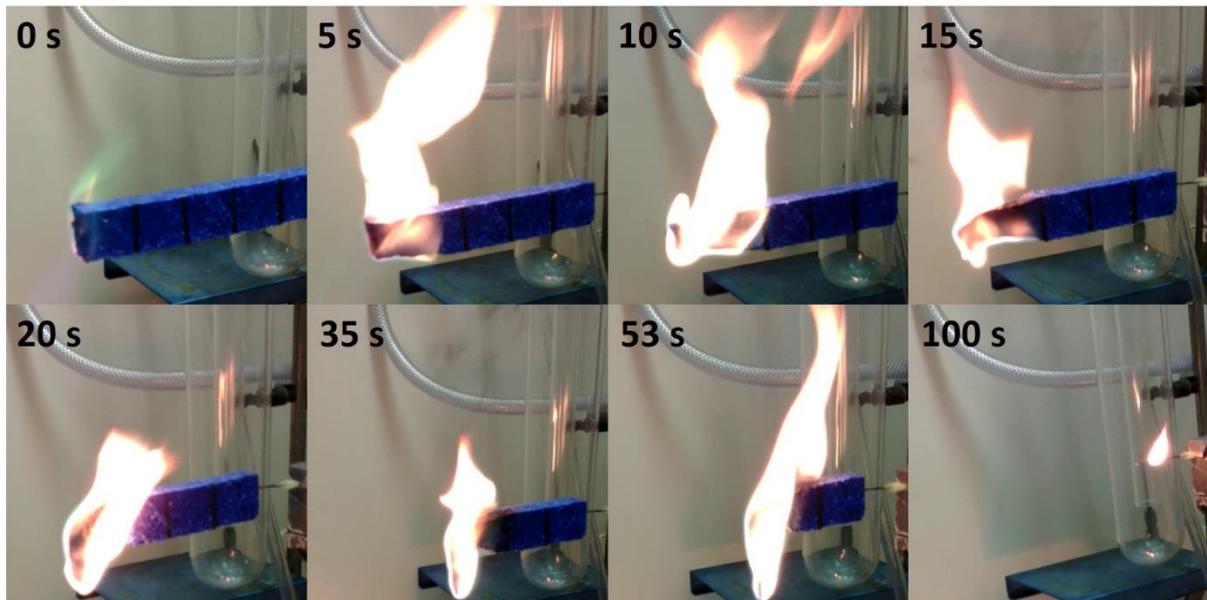


Abbildung 54: Fotos des Brandtestes der schlecht verschweißten, PPX-beschichteten EPP-Probe.

Die Gesamtbrandzeit und die Brandzeit von 25 mm der vier verschiedenen Verschweißungsgrade im reinen und beschichteten Zustand sind in Abbildung 55 graphisch dargestellt. Die Gesamtbrandzeit wurde durch die PPX-Beschichtung für drei Verschweißungsgrade um jeweils etwa zehn Sekunden verlängert. Bei der mittel-schlecht verschweißten Probe (-) konnte kein Unterschied gemessen werden. Die Brandzeit von 25 mm wurde ebenfalls durch die PPX-Beschichtung verlängert. Hier ließen sich jedoch kein Trend oder vergleichbare Differenzen feststellen. So betrug der Unterschied bei der am schlechtesten verschweißten Probe (-) weniger als eine Sekunde während die mittel-gute Verschweißung (+) eine Differenz von fast sieben Sekunden betrug.

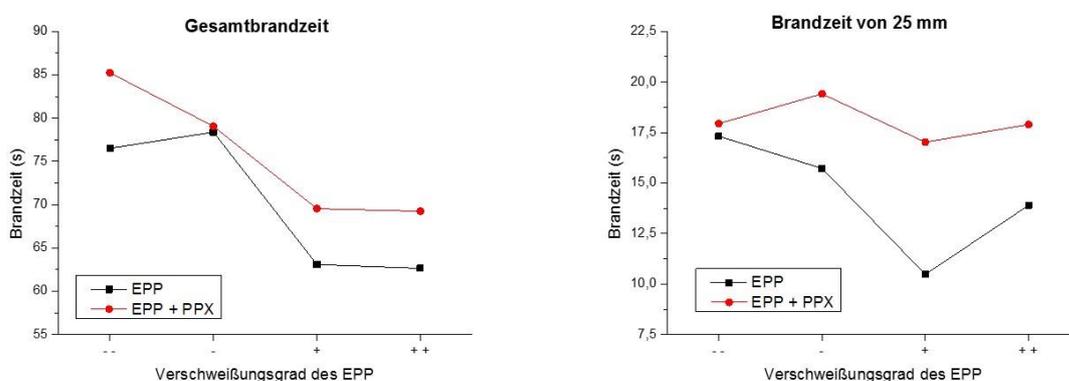


Abbildung 55: Auftragung der Gesamtbrandzeit (links) und der Brandzeit von 25 mm (rechts) von reinen und beschichteten EPP-Probren der vier Verschweißungsgrade.

3.2.2. Ultraleichte Schäume aus PPX mittels templat-unterstützter CVD

In Kapitel 3.2.1 konnte gezeigt werden, dass das Chinodimethangas in poröse Strukturen diffundieren und die inverse Struktur des EPS nachbilden kann. Um zu zeigen, dass dieses Konzept auch auf andere poröse Materialien angewendet werden kann, wurden Zuckerwürfel mit den gleichen drei Dicken PPX beschichtet wie die EPS-Proben. Anschließend wurde der Zucker in einer mehrtägigen Extraktion mit warmen Wasser entfernt (Abbildung 56 A). Für alle drei Beschichtungsdicken konnten stabile PPX-Schäume erhalten werden und der Querschnitt durch einen Schaum zeigte, dass das Monomer durch die gesamte Struktur diffundiert (Abbildung 56 B). Bei Beschichtungen mit einer Dicke von 0,50 μm konnten keine stabilen Schäume erhalten werden, da die PPX-Menge zu gering war um stabile Schäume zu bilden. Dies kann mit der bereits erwähnten Abnahme der Beschichtungsdicke mit zunehmender Distanz in kleinen Öffnungen erklärt werden. Je nach Beschichtungsdicke wiesen die Schäume eine Porosität über 98% und Dichte zwischen 7 g/l und 20 g/l auf (Tabelle 17), d.h. die Schäume können aufgrund der Dichte von unter 10 mg/cm^3 als ultraleicht bezeichnet werden²⁰⁰. Diese Werte für die Dichte und Porosität sind in dem Bereich von neu entdeckten, ultraleichten Schäume, welche aus elektrogesponnenen Kurzschnittfasern hergestellt wurden. Diese besaßen Dichten zwischen 3 g/l und 9 g/l und eine Porosität von 99,6%¹⁹⁹. Mikrocomputertomografieaufnahmen ($\mu\text{-CT}$) belegten die durchgängige Schaumbildung auch in ihrem Inneren (Abbildung 56 C + D). Die Querschnittanalyse gab hierbei einen guten Eindruck von der verworrenen Struktur der PPX-Schäume.

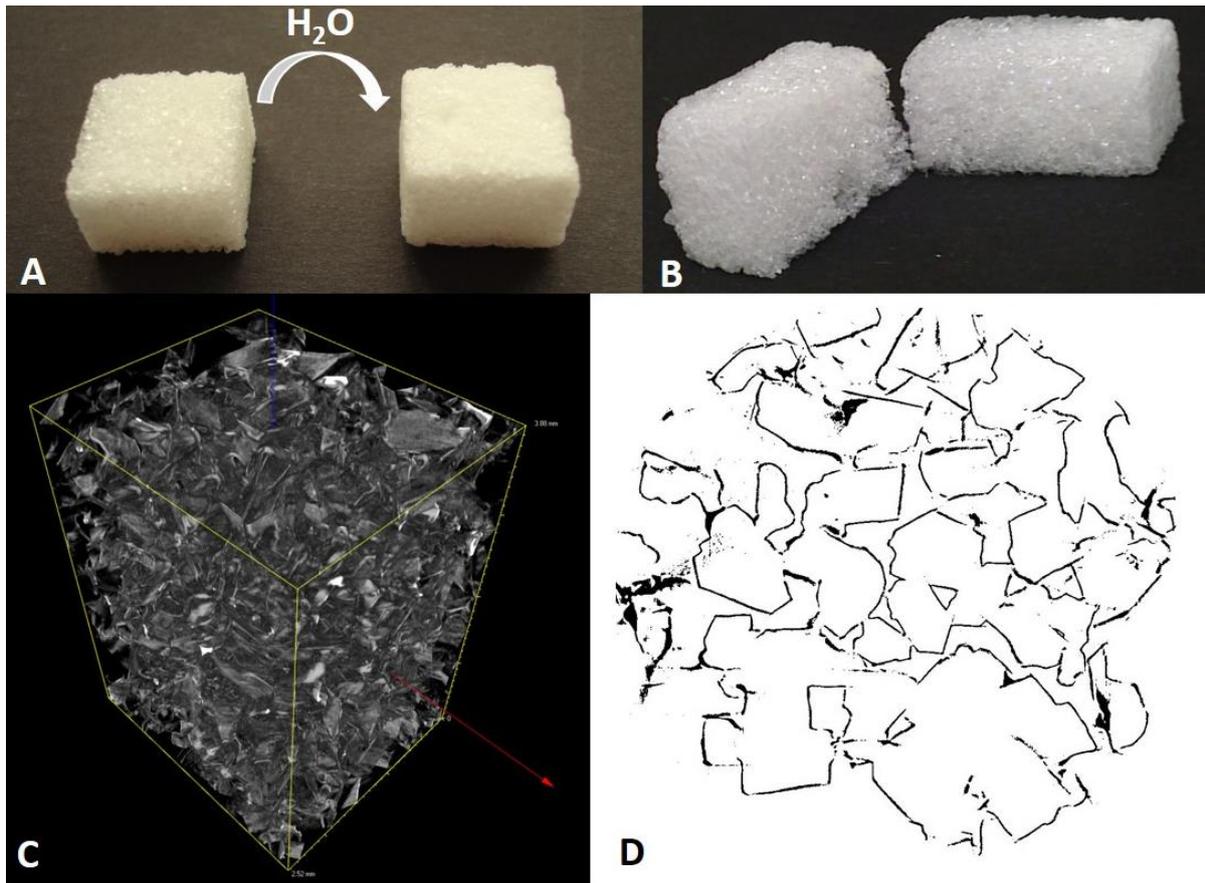


Abbildung 56: Zuckerwürfel dienten als Template für die Herstellung von PPX-Schäumen. Der Zucker wurde mit warmen Wasser extrahiert, sodass der PPX-Schaum gebildet wurde (A). Ein Querschnitt durch den PPX-Schaum zeigte das vollständige Eindringen des Monomergases in das Innere des Zuckerwürfels (B). μ -CT-Untersuchungen bestätigten das durchgängige PPX-Gerüst und wurden verwendet um eine 3D-Struktur des Schaumes zu erzeugen und für eine Querschnittsanalyse (D). Wiedergegeben mit Erlaubnis von 199.

Tabelle 17: Zusammenfassung der Eigenschaften der drei verschiedenen PPX-Schäume.

Probe	PPX Dicke / μm	Dichte / g/l	Porosität / %
Schaum 1	0,75	7,27	99,3
Schaum 2	1,50	13,44	98,8
Schaum 3	2,00	19,47	98,2

REM-Aufnahmen (Abbildung 57 A + B) zeigten sehr deutlich die rechteckige Form der PPX-Hüllen, welche durch die Beschichtung der rechteckigen Zuckerkristalle und der nachfolgenden Extraktion des Zuckers erhalten wurden.

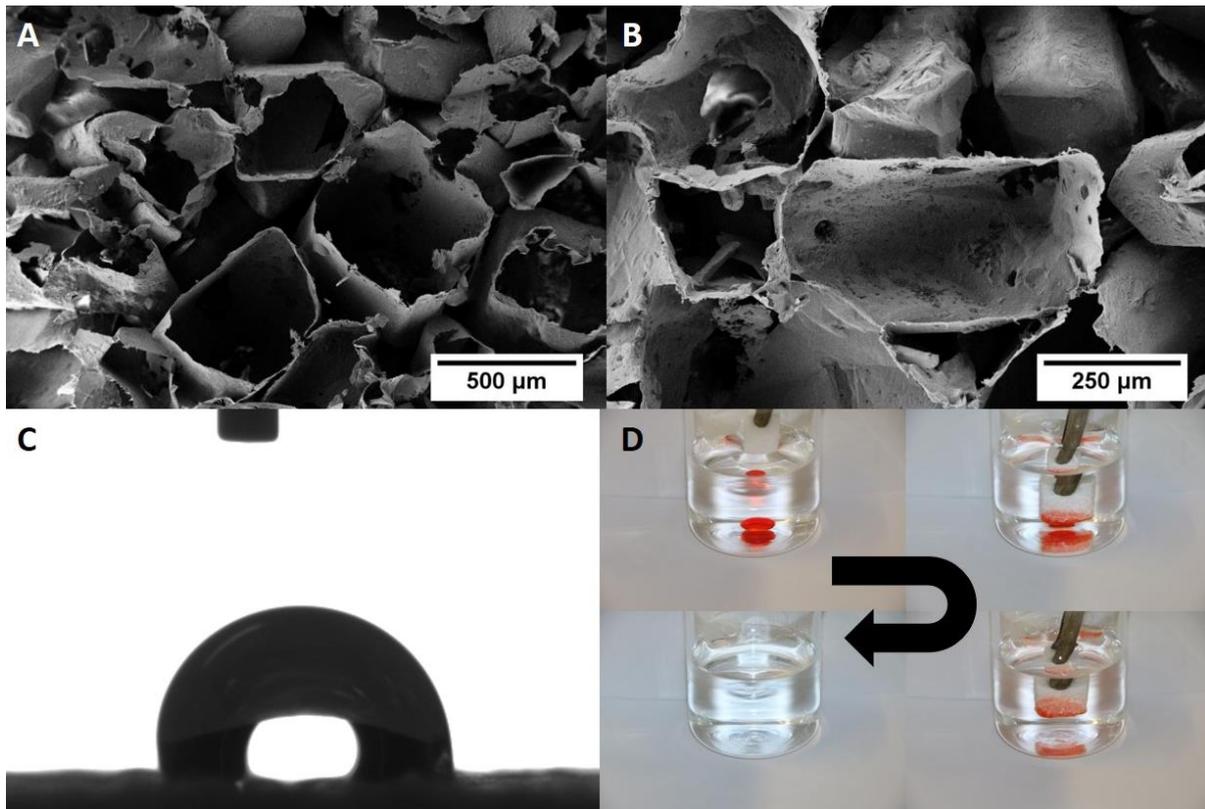


Abbildung 57: REM-Aufnahmen der PPX-Schäume nach der Extraktion des Zuckers zeigten die gebildete PPX-Struktur und die ursprüngliche Form der Zuckerkristalle (A,B). Ein Wassertropfen auf dem PPX-Schaum (C). Fotos der Separationsfähigkeiten des PPX-Schaumes (D). Ein angefärbter Tropfen Chloroform (Farbstoff: Disperse Red 1) wurde in ein Glas mit Wasser gegeben. Der Schaum wurde in das Wasser getaucht und absorbierte selektiv das Chloroform. Wiedergegeben mit Erlaubnis von 199.

Untersuchungen von PPX beschichteten, offenzelligen Schäumen zeigten, dass diese durch die Beschichtung ein superhydrophobes Verhalten zeigen können (Kapitel 3.1.1.6 und ²⁰²). Die Voraussetzungen, wie Hydrophobie und Rauigkeit, für ein superhydrophobes Verhalten sind durch die PPX-Schäume gegeben. Allerdings zeigte sich deutlich, dass die Schäume kein superhydrophobes Verhalten aufwiesen (Abbildung 57 C). Die erhaltenen Kontaktwinkel waren mit $112^\circ \pm 8^\circ$ sogar weit entfernt vom Grenzwert mit 150° . Eine Erklärung könnte sein, dass die gebildeten Lufttaschen unterhalb des Wassertropfens zu groß waren und dadurch das Wasser partiell in den Schaum penetrierte und ein metastabiler Zustand zwischen dem Cassie-Baxter- und dem Wenzel-Zustand gebildet wurde. Um hier ein superhydrophobes Verhalten beobachten zu können, dürfte der Tropfen jedoch nur im Cassie-Baxter-Zustand vorliegen. Obwohl keine Superhydrophobie vorlag, konnte der Schaum genutzt werden um hydrophile und hydrophobe Flüssigkeiten selektiv voneinander zu trennen. Ein angefärbter Tropfen Chloroform wurde in ein Gefäß mit Wasser gegeben (Abbildung 57 D). Der Schaum

wurde in das Wasser getaucht, welches nicht vom Schaum aufgenommen wurde. Als der Schaum jedoch das Chloroform berührte, wurde dieses sofort absorbiert. Die hergestellten PPX-Schäume können folglich eingesetzt werden um selektiv hydrophile und hydrophobe Flüssigkeiten voneinander zu trennen. Aufgrund der guten thermischen Eigenschaften und Lösungsmittelresistenz des PPX auch bei höheren Temperaturen, bieten sich diese Schäume beispielsweise für die Öl-Wasser-Trennung in Motoren an.

Um die hervorragenden Absorptionsfähigkeiten der PPX-Schäume zu zeigen, wurde die Absorptionskapazität für verschiedene Lösungsmittel bestimmt und diese ist in Abbildung 58 grafisch dargestellt. Die Absorptionskapazität κ wurde mittels folgender Gleichung bestimmt^{203,204}:

$$\kappa = \frac{(W_{\text{gesättigte Absorption}} - W_{\text{purer Schaum}})}{W_{\text{purer Schaum}}} \quad (11)$$

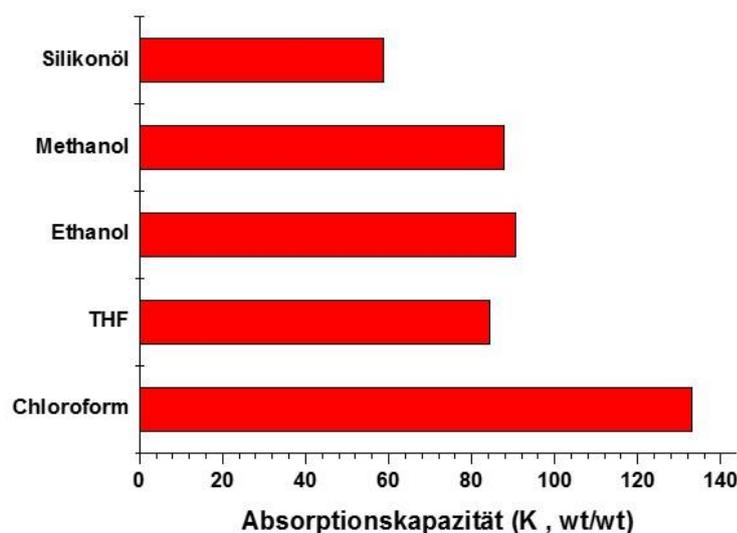


Abbildung 58: Absorptionskapazitäten der PPX-Schäume für Silikonöl und organische Lösungsmittel.

Hierbei fiel auf, dass die PPX-Schäume trotz ihres sehr geringen Gewichts von etwa 20 mg enorme Mengen der Lösungsmittel aufnehmen konnten. Die Unterschiede der Absorptionskapazität der einzelnen Lösungsmittel ist auf deren Dichte zurückzuführen. Bei der Betrachtung des Histogramms fiel auf, dass Silikonöl trotz einer vergleichbar hohen Dichte die geringste Absorptionskapazität aufwies. Dies kann auf die wesentlich höhere Viskosität des Silikonöls zurückgeführt werden. Diese verhinderte ein vollständiges Füllen des freien

Volumens im Schaum. Es wurde beobachtet, dass die Schäume das Silikonöl viel besser aufnehmen konnten, wenn sie zusammengedrückt wurden und die Luft so aus dem freien Volumen entfernt wurde. Bei der Entlastung des Schaumes sog dieser nun das Silikonöl auf.

Kommerziell eingesetzte Schäume finden Anwendung in der thermischen Isolation oder der Geräuschisolation. Messungen der thermischen Eigenschaften der PPX-Schäume mit einer Hot Disk ergaben eine Wärmeleitfähigkeit von 27 mW/m·K. Für die Temperaturleitfähigkeit wurde ein Wert von 0,80 mm²/s erhalten. Ein Vergleich der erhaltenen Werte mit denen von existierenden und für Isolationen eingesetzten Schäumen ist in Tabelle 18 zu sehen. Dabei fiel auf, dass die Werte der PPX-Schäume in der gleichen Größenordnung lagen und mit den existierenden Materialien konkurrieren können. Hinzu kommen noch die PPX-spezifischen Vorteile der Schäume wie die Lösungsmittel- und Hydrolysebeständigkeit oder die exzellente Biokompatibilität.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Wärmeleitfähigkeit von verwendeten Schäumen mit dem PPX-Schaum.

Material	Wärmeleitfähigkeit / mW/m·K	Dichte / g/l	Quelle
PPX	28	20	
EPS	35 – 42	10 – 40	172,205
Polyurethan	20 – 24	20 – 50	206
	28	104	207
Melaminformaldehyd	< 35	9	208

3.2.3. PPX-Beschichtungen von offenzelligen Schäumen

3.2.3.1. PPX-Beschichtung von ultraleichten Kurzschnittfaserschäumen

Die Entwicklung neuer Materialien mit verbesserten und neuen Eigenschaften ist eine der Herausforderungen für die Forschung in der heutigen Zeit. Dies gelang Duan *et al.* indem eine Dispersion von elektrogewebenen Kurzschnittfasern gefriergetrocknet wurde und dadurch offenzellige Schäume gebildet wurden²⁰¹. Diese Schäume zeichneten sich durch eine extrem geringe Dichte von unter 3 g/l, einer ausgesprochen hohen Porosität (99,6%) und guten Kompressionseigenschaften aus. Trotz der guten Ergebnisse konnte teilweise eine Desintegration

der Schäume unter bestimmten Bedingungen beobachtet werden. Um dieses Problem zu lösen und die Eigenschaften noch besser auf bestimmte Anwendungen maßzuschneidern, wurden diese Schäume mit PPX beschichtet. Die Eigenschaften der erhaltenen Komposit-Schäume ließen sich über die Beschichtungsdicke des PPX sehr gut kontrollieren. Die Dichte, Druckfestigkeit und der Kontaktwinkel gegen Wasser änderten sich je nach Beschichtungsdicke. Schäume mit Dichten von 4,34 bis 8,42 g/l (detaillierte Aufführung der Dichten im Anhang Tabelle 33) wurden mit PPX-Schichten zwischen 100 und 1000 nm beschichtet und der Einfluss auf die Eigenschaften untersucht²⁰². Abbildung 59 zeigt den Zusammenhang der Druckfestigkeit der Komposit-Schäume in Abhängigkeit von der Dichte und der PPX-Beschichtungsdicke. Aus der Grafik wird gut ersichtlich, dass die Dichte und Druckfestigkeit sehr gut an die individuellen Bedürfnisse angepasst werden kann. Außerdem wurde die Lösungsmittelbeständigkeit durch die PPX-Beschichtung erheblich verbessert. Trotz dieser Verbesserungen wurde die Morphologie und poröse Struktur der Schäume nicht signifikant verändert²⁰².

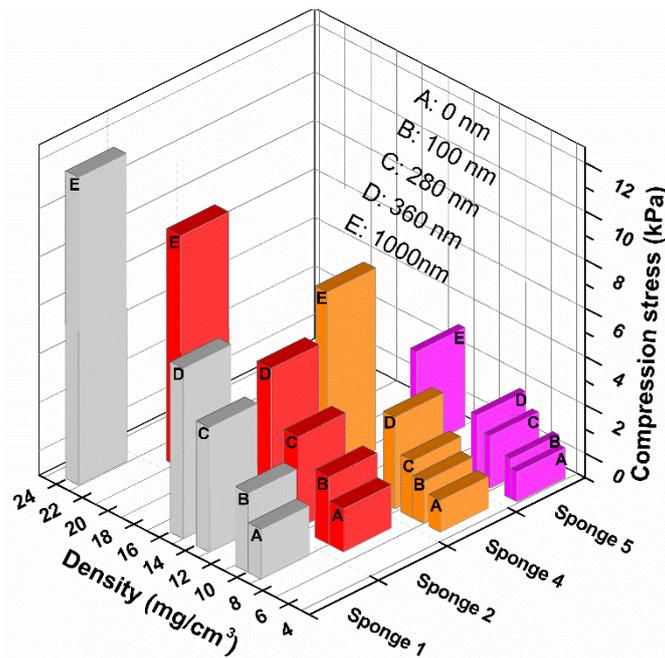


Abbildung 59: Die Druckfestigkeit der Schäume vor und nach der PPX-Beschichtung in Abhängigkeit von der Dichte. Wiedergegeben mit der Erlaubnis von 202.

Die mechanischen Eigenschaften von PPX sind nicht besonders gut. So besitzt PPX-N eine Bruchdehnung von 30% und eine Zugfestigkeit von 45 mPa¹⁸⁵. Aus diesem Grund sollte überprüft werden, welchen Einfluss die Kompression der Komposit-Schäume auf die äußere PPX-

Schicht hat und ob diese gegebenenfalls beschädigt wird. Dazu wurden Polyacrylat-Schäume mit 190 nm bzw. 1,10 μm PPX-N beschichtet und im Inneren eines Rasterelektronenmikroskops um bis zu 55% komprimiert, um die Auswirkungen auf die PPX-Beschichtung zu beobachten. Dazu wurden in der Mitte jeder Probe drei Punkte ausgewählt und die Probe schrittweise komprimiert, wobei nach jedem Kompressionsschritt alle drei Punkte der Probe untersucht wurden.

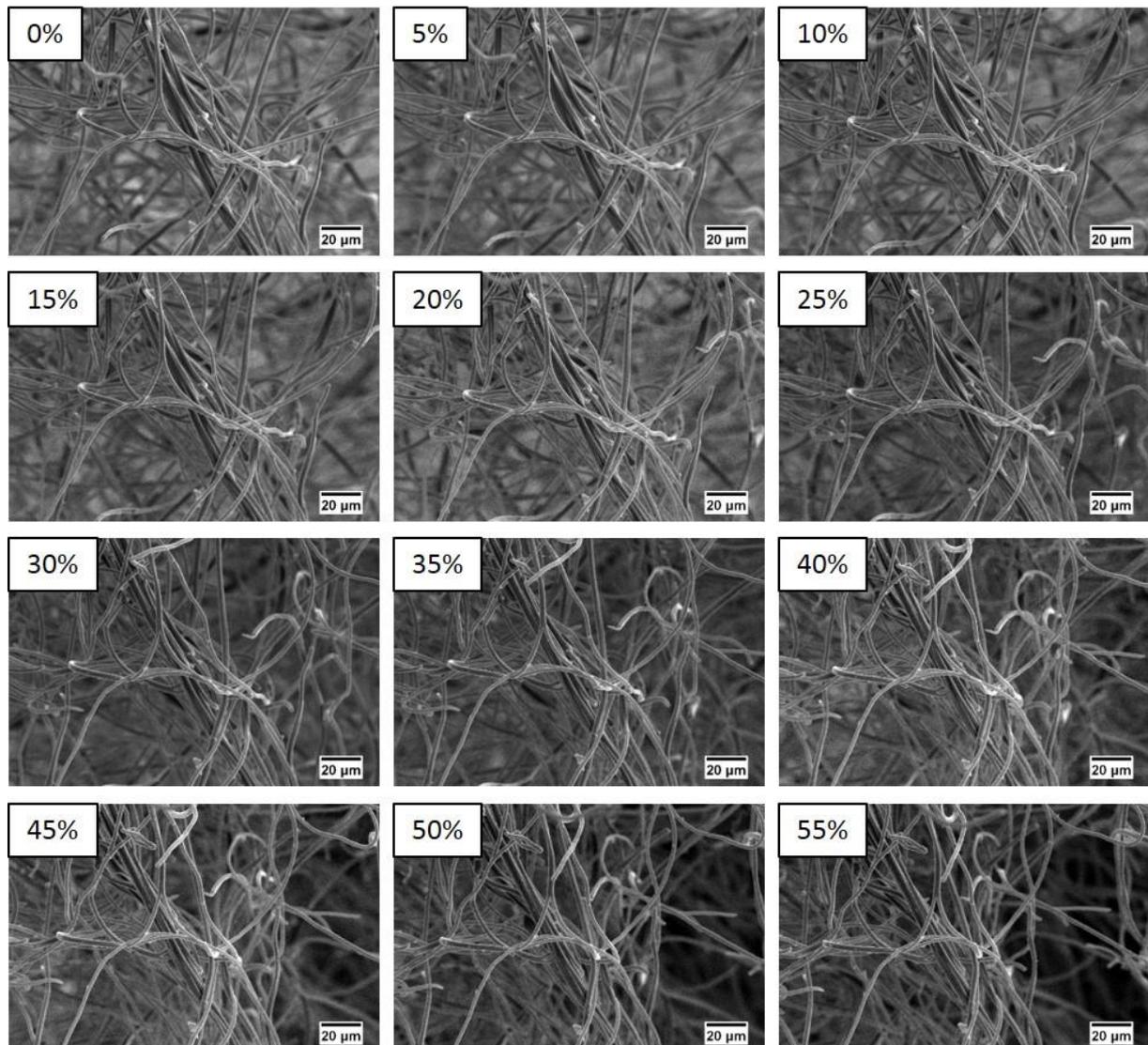


Abbildung 60: REM-Aufnahmen eines Untersuchungspunktes des Schaumes mit der 190 nm PPX-Beschichtung während der Kompression von 0% bis 55%.

Abbildung 60 und Abbildung 61 zeigen die Probe mit der niedrigeren PPX-Beschichtung (190 nm) an zwei der ausgewählten Positionen bei verschiedenen Kompressionen. Es konnte gut beobachtet werden, dass die einzelnen Fasern durch das Zusammendrücken ihre Position

veränderten. Dies konnte ebenfalls bei der dritten Position festgestellt werden. Auch bei einer Kompression von 55% konnte an keiner der gewählten Positionen eine Beschädigung der PPX-Schicht beobachtet werden. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die gewählten Positionen bei der maximalen Stauchung nach oben gedrückt wurden. Dies ist gut in Abbildung 62 A sichtbar, wo der linke und rechte Rand der REM-Aufnahmen wesentlich dunkler sind, da sich durch die Kompression Furchen gebildet haben und diese Teile des Schaumes tiefer lagen als die Gebiete im mittleren Teil der Aufnahme. Abbildung 63 zeigt ein Foto des Schaumes bei einer Kompression von etwa 50%. Der ziehharmonika-ähnliche Charakter des Schaumes mit der Bildung von Furchen und Erhöhungen ist hier sehr gut sichtbar.

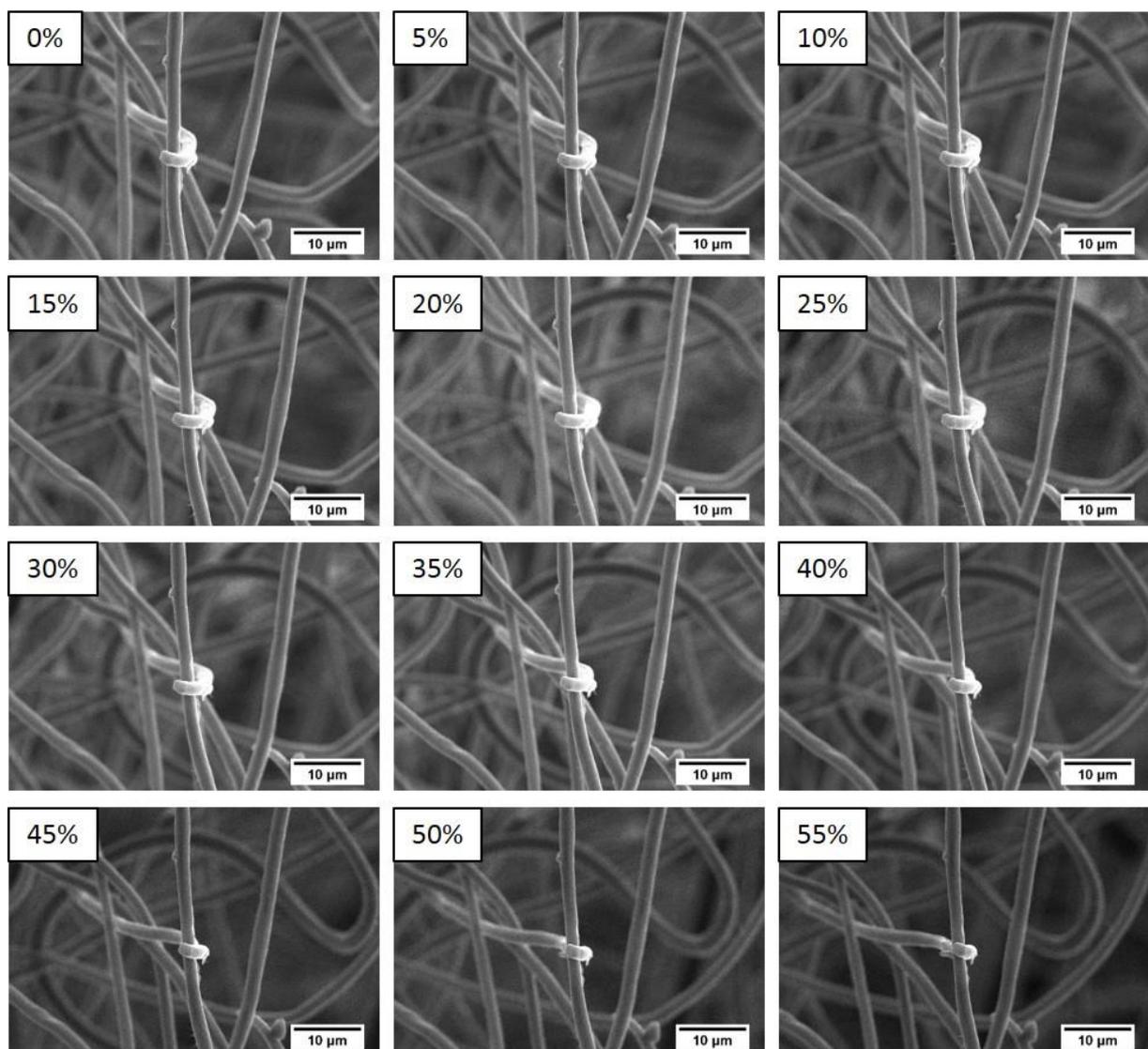


Abbildung 61: REM-Aufnahmen eines Untersuchungspunktes des Schaumes mit der 190 nm PPX-Beschichtung während der Kompression von 0% bis 55%.

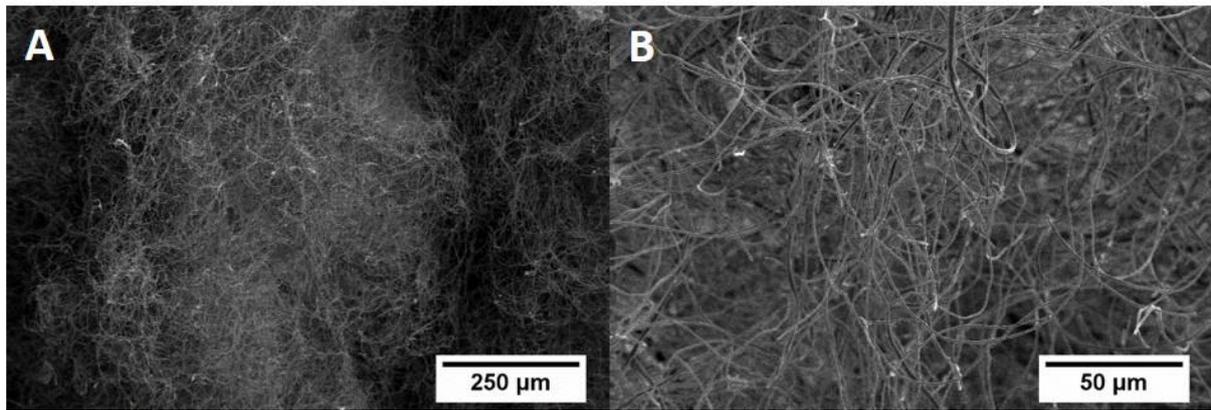


Abbildung 62: Übersichtsaufnahmen von zwei der untersuchten Positionen des Schaumes mit einer PPX-Beschichtung von 190 nm bei einer Kompression von 55%.

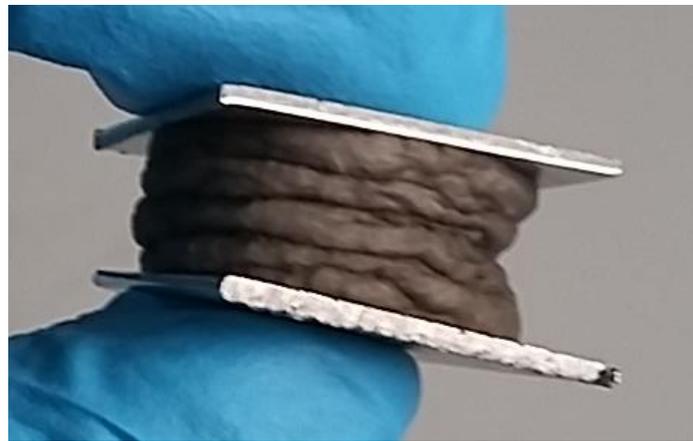


Abbildung 63: Foto des beschichteten Schaumes (190 nm) zwischen den Metallplatten der Kompressionsanlage bei einer Kompression von etwa 50%

Bei der Untersuchung des Schaumes mit der 1,10 µm PPX-Beschichtung zeigten sich bereits vor der ersten Kompression Risse in der PPX-Schicht (Abbildung 64). Diese bildeten sich vermutlich während der Probenpräparation, da die Proben dort schon einer mechanischen Belastung ausgesetzt waren, um sie zwischen den Metallplatten zu befestigen.

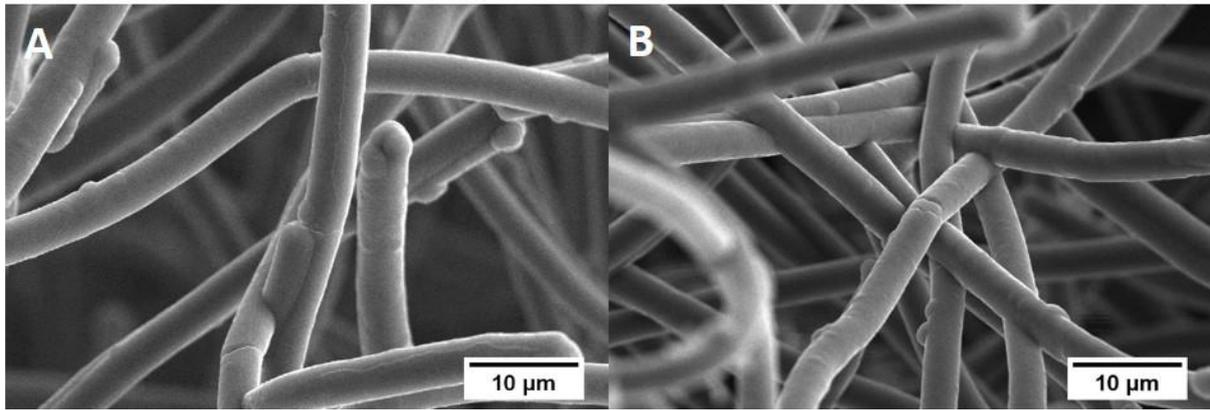


Abbildung 64: REM-Aufnahmen des Schaumes mit der 1,10 μm PPX-Beschichtung zeigten bereits vor der Kompression Risse in der PPX-Schicht. Diese könnten während der Probenpräparation gebildet worden sein.

Abbildung 65 zeigt die Probe mit der dickeren PPX-Beschichtung erneut an einer Position während der Kompression von 0% bis 55%. Diesmal bildeten sich während der Kompression jedoch Risse in der PPX-Schicht. Bei einer Stauchung von 25% zeigte der Knotenpunkt in der Mitte der Übersicht noch keine Defekte in der PPX-Schicht. Bei steigender Kompression zeigte sich jedoch ein Riss. In Abbildung 66 ist eine Vergrößerung der entsprechenden Position zu sehen und hier kann deutlich der gebildete Riss gesehen werden. Dies war die einzige Stelle an der eine Rissbildung der PPX-Schicht beobachtet werden konnte. Allerdings konnte nur diese eine Position bei höheren Kompressionen untersucht werden, da die anderen beiden Positionen bei den höheren Stauchungen durch Fasern überlagert wurden.

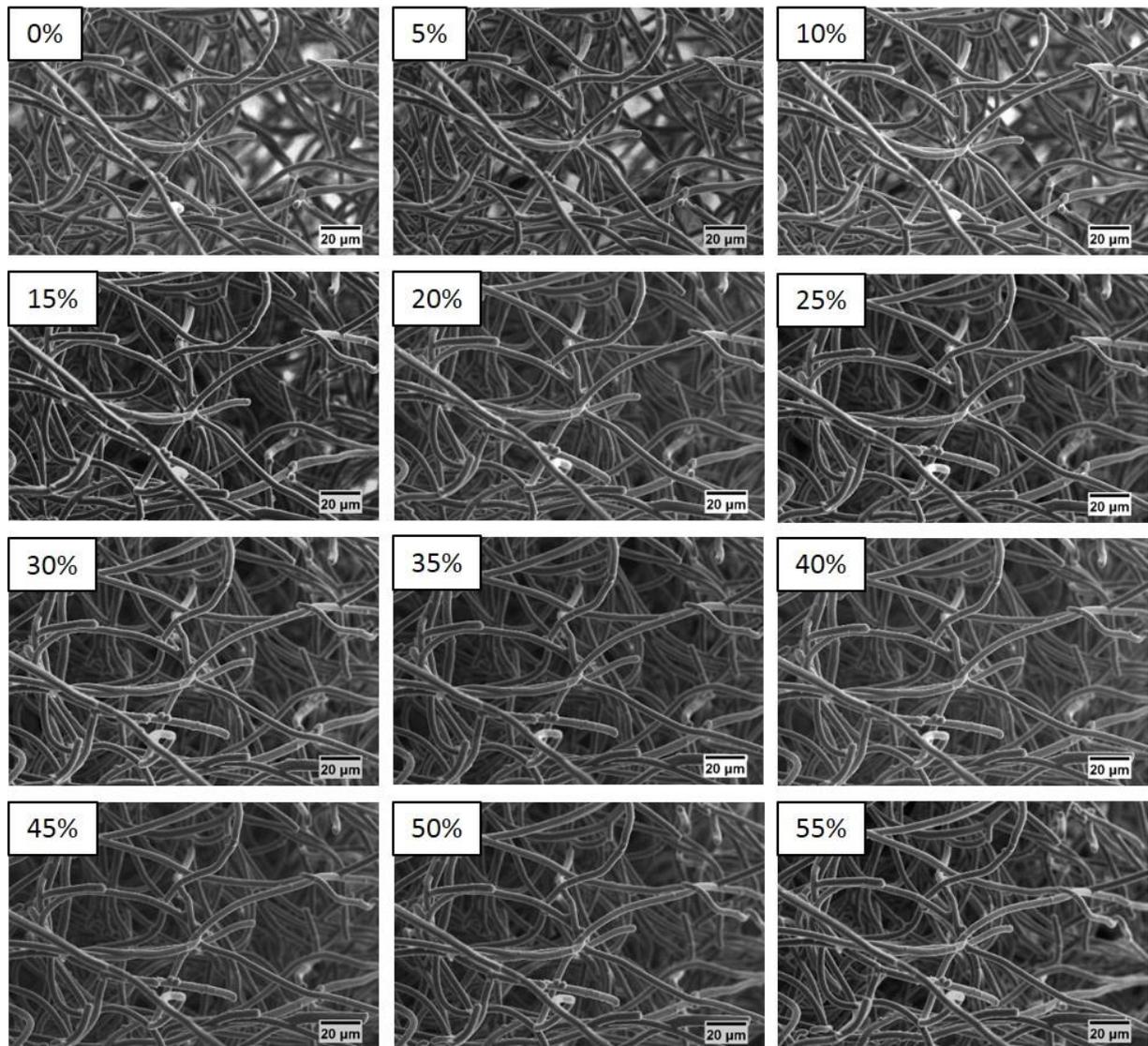


Abbildung 65: REM-Aufnahmen eines Untersuchungspunktes des Schaumes mit der 1,10 µm PPX-Beschichtung während der Kompression von 0% bis 55%.

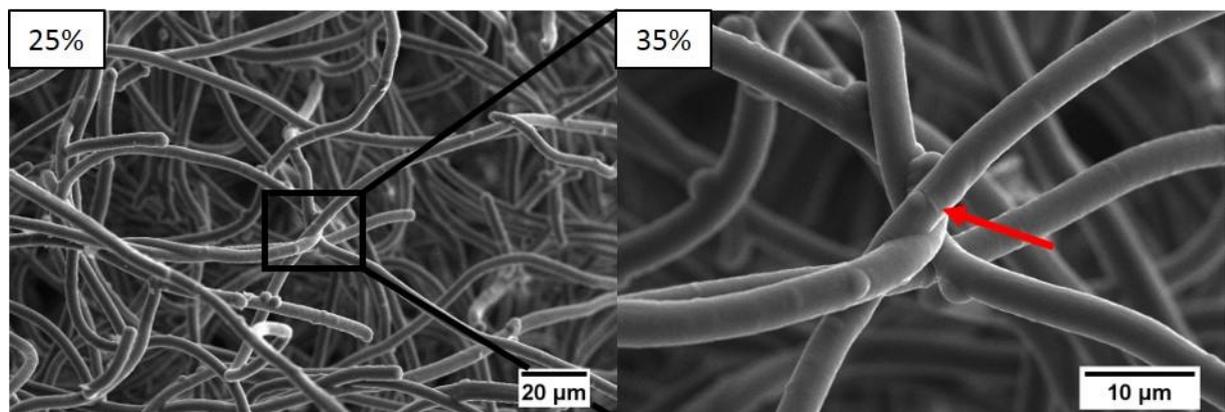


Abbildung 66: REM-Aufnahmen der Probe mit einer PPX-Schicht von 1,10 µm. Bei einer Kompression von 25% (links) zeigte sich noch kein Riss in der PPX-Schicht, während bei einer Kompression von 35% (rechts) deutlich ein Defekt im PPX (Pfeil) sichtbar wurde.

Der Schaum mit der dünnen PPX-Beschichtung von 190 nm zeigte während einer Kompression von bis zu 55% keinerlei Rissbildung in der PPX-Schicht. Im Gegensatz dazu konnten bei dem Schaum mit der dicken PPX-Beschichtung (1,10 μm) mehrere Risse beobachtet werden. Diese waren teilweise bereits vor der Kompression sichtbar oder bildeten sich während ebendieser. Grund für die unterschiedlichen Beobachtungen bei den verschiedenen PPX-Dicken könnten die gewählten Positionen sein. So lagen die untersuchten Positionen bei der dünnen Probe auf Erhöhungen, während die Positionen bei der dicken Probe in Furchen lagen. In den Furchen wirkten höhere Kräfte als in den Erhöhungen. Außerdem kam der spröde Charakter des PPX bei einer dickeren Beschichtung vermutlich mehr zum Tragen als bei der dünneren Beschichtung, wodurch die Rissbildung weiter gefördert wurde.

3.2.3.2. PPX-Beschichtung von Melaminformaldehydschäumen

Graphen-beschichtete Schäume, welche ein superhydrophobes und superoleophiles Verhalten zeigten, wurden durch *dip-coating* eines kommerziell erhältlichen Melamin-Formaldehyd-Schaumes von Tai *et al.* hergestellt²⁰³. Der Einfluss einer PPX-Beschichtung auf das Benetzungsverhalten eines Melamin-Schaumes sollte daher untersucht werden. Bereits in Kapitel 3.1.1.6 wurden zerkleinerte Melaminformaldehyd-Schäume verwendet, um die gebildeten Teilstücke für die Induzierung von Rauigkeit von PPX-Oberflächen zu verwenden. Dabei wurde beobachtet, dass hohe Kontaktwinkel möglich waren. Dies war ein weiterer Grund, weshalb der Effekt einer PPX-Beschichtung auf einen unversehrten Schaum untersucht werden sollte. Dafür wurde der Melamin-Schaum mit unterschiedlichen Dicken PPX beschichtet und der Kontaktwinkel anschließend bestimmt. Der Tabelle 19 kann entnommen werden, dass durch die Beschichtung hydrophobe Schäume erhalten wurden, bei denen mit steigender PPX-Dicke die Kontaktwinkel ebenfalls leicht stiegen und Werte von 135° erreicht wurden. Der unbeschichtete Melaminschaum ist im Gegensatz dazu hydrophil. Die Hydrophobizität war so stark, dass induziertes Wasser sich den kürzesten Weg aus dem Schaum suchte und dort austrat (Abbildung 67). Abbildung 68 zeigt, dass ein Tropfen Olivenöl umgehend in den beschichteten Schaum penetrierte während die Wassertropfen auf der Oberfläche sitzen blieben. In Abbildung 69 A kann beobachtet werden, dass der pure Schaum sich mit Wasser vollzog und sank, während der beschichtete Schaum auf dem Wasser schwamm. Wurde der beschichtete Schaum in das Wasser getaucht, so bildete sich ein Luftpolster um den Schaum.

Die gezeigte Lipophilie und Hydrophobie des beschichteten Schaumes erlaubte die Verwendung zur selektiven Trennung von organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Toluol und Wasser (Abbildung 69 B – D).

Tabelle 19: Zusammenfassung der Eigenschaften der beschichteten Melaminschäume.

PPX-Dicke / nm	PPX-Zunahme / Gew%	Kontaktwinkel / °
102	7,8	132
576	32,5	134
989	50,0	135

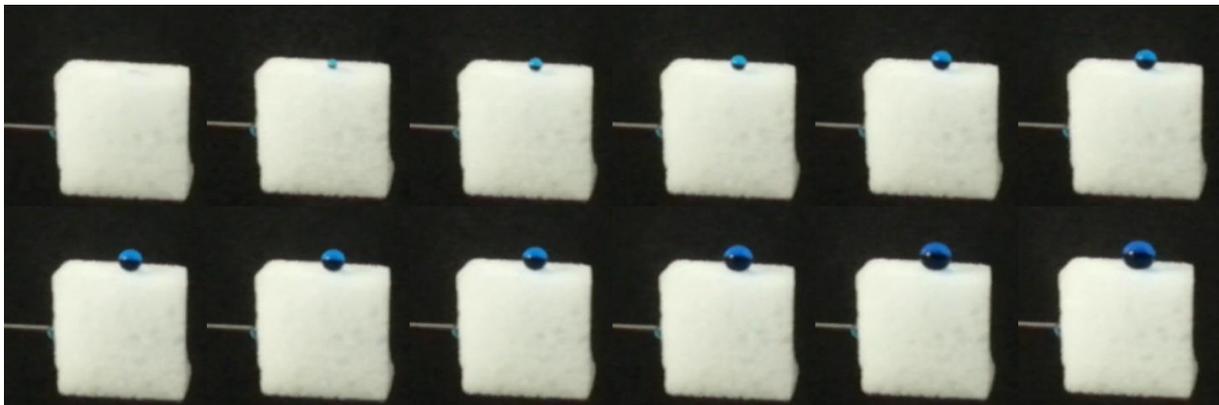


Abbildung 67: Die Hydrophobizität des beschichteten Schaumes führte dazu, dass induziertes Wasser (angefärbt mit Methylblau) sich den direktesten Weg nach draußen suchte und aus dem Schaum austrat.

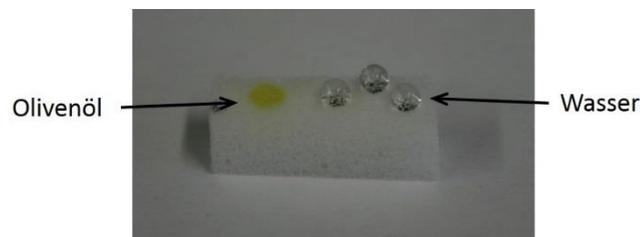


Abbildung 68: Nach der PPX-Beschichtung war der Schaum lipophil und hydrophob, sodass ein Tropfen Olivenöl sofort eingesogen wurde, während die Wassertropfen auf der Oberfläche sitzen blieben.

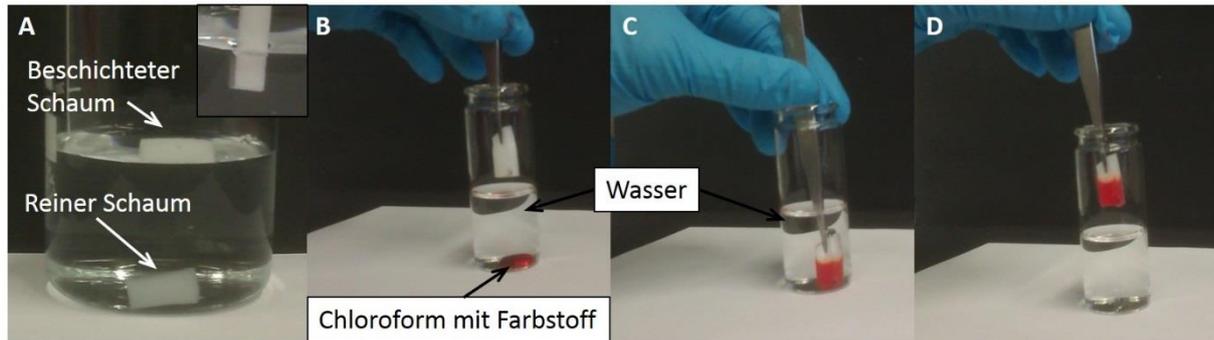


Abbildung 69: Der reine Melamin Schaum saugte sich aufgrund seiner Hydrophilie mit Wasser voll, während der PPX-beschichtete Schaum schwamm (A). Beim Eintauchen eines beschichteten Schaumes in Wasser konnte die Bildung eines Luftpolsters um den Schaum beobachtet werden (A Inset). Aufgrund der Lipophilie und Hydrophobizität des beschichteten Schaumes konnte dieser verwendet werden, um selektiv Chloroform aus Wasser zu entfernen (B-D).

Mit seiner hervorragenden Separationseigenschaft ist eine Vielzahl an Anwendungen für einen beschichteten Schaum denkbar. So wären Anwendungen im Motorenbereich wo hohe Temperaturen herrschen ebenso denkbar wie Einsätze um Ölverschmutzungen aus Gewässern zu entfernen. Um die Effizienz für spezifische Lösungsmittel zu ermitteln, wurde die Absorptionskapazität bestimmt. Dazu wurden 1 cm^3 Melamin-Schaum-Würfel mit 185 nm PPX beschichtet. Dies entsprach einem PPX-Gewichtsanteil von 8 – 11,5%. Die Proben wurden einige Sekunden in die Flüssigkeit getaucht und direkt im Anschluss wurde gravimetrisch die aufgenommene Menge Lösungsmittel bestimmt. Das Olivenöl konnte aufgrund seiner hohen Viskosität die Luft nicht vollständig aus dem Schaum verdrängen, sodass hier ein wenig nachgeholfen werden musste, indem der Schaum mehrmals zusammengedrückt wurde. Die Formel für die Absorptionskapazität κ wurde bereits in Kapitel 3.2.2 verwendet. In Abbildung 70 A sind die bestimmten Absorptionskapazitäten verschiedener Lösungsmittel aufgetragen. Je nach Dichte des Lösungsmittels konnten die Schäume ein Vielfaches ihres eigenen Gewichtes aufnehmen. Der höchste Wert wurde erwartungsgemäß für Chloroform erreicht, wo der Schaum fast das 150-fache seines eigenen Gewichtes an Lösungsmittel aufnahm.

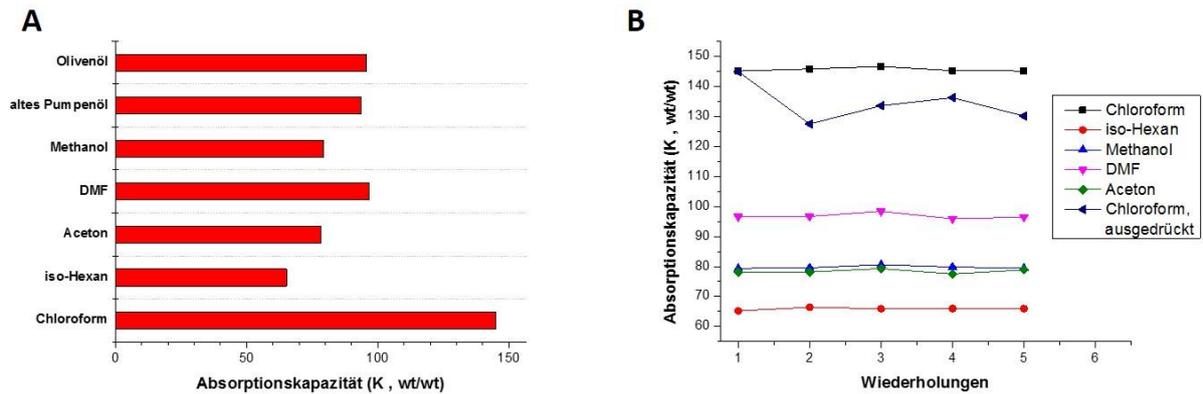


Abbildung 70: Die beschichteten Melamin-Schäume wiesen sehr hohe Absorptionskapazitäten für verschiedene organische Lösungsmittel auf (A). Außerdem zeigten Wiederholungen, dass die Schäume durch Trocknen leicht recycelt werden konnten (B).

Damit diese Schäume zum Beispiel erfolgreich in der Reinigung von Gewässern eingesetzt werden können, ist ihre Wiederverwertbarkeit enorm wichtig um Kosten und weitere Verschmutzungen zu vermeiden. Abbildung 70 B zeigt die Absorptionskapazitäten verschiedener Lösungsmittel bei fünf Wiederholungen. Nach jedem Zyklus wurden die Schäume bei 45 °C und vermindertem Druck über Nacht getrocknet, ehe die nächsten Messungen durchgeführt wurden. Deutlich ist zu erkennen, dass die Absorptionskapazitäten konstant auf dem gleichen Niveau blieben und die Schäume somit gut wiederverwendet werden können. Da diese Methode recht umständlich und zeitintensiv war, wurde mit einem Schaum getestet, wie sich die Absorptionskapazität änderte, wenn dieser nach jedem Zyklus lediglich ausgepresst wurde. Hier ließ die Aufnahmefähigkeit des Schaumes nach der ersten Lösungsmittel-aufnahme aufgrund geringer Mengen zurückgebliebenen Lösungsmittels etwas nach. Allerdings waren die erhaltenen Werte der folgenden Aufnahmen mit mindestens 125% immer noch sehr hoch. Das Ausdrücken des Schaumes führte allerdings aufgrund der Sprödigkeit des PPX zu Schäden der Beschichtung. In Abbildung 71 B sind diese gut zu sehen, während das Trocknen im Ofen die PPX-Schicht nicht beschädigte (Abbildung 71 A). Bei Kontaktwinkelmessungen konnten für die beschädigte Probe jedoch noch keine verringerten Werte festgestellt werden. Die Wiederverwertbarkeit nach der Beladung mit Pumpenöl und Olivenöl wurde ebenfalls bestimmt. Hier konnten jedoch nicht ansatzweise die guten Ergebnisse wie für die Lösungsmittel erreicht werden. Bei der ersten Aufnahme wurden noch Absorptionskapazitäten von 100 erreicht, aber schon bei der zweiten Aufnahme sank der Wert

auf unter 10. Dies lag daran, dass das Öl aus der ersten Aufnahme aufgrund seiner hohen Viskosität nicht von selbst aus dem Schaum lief und auch das Ausdrücken des Schaumes entfernte nur einen Bruchteil des aufgenommenen Öls. Folglich sind die beschichteten Schäume nicht für die Aufnahme von hochviskosen Flüssigkeiten geeignet.

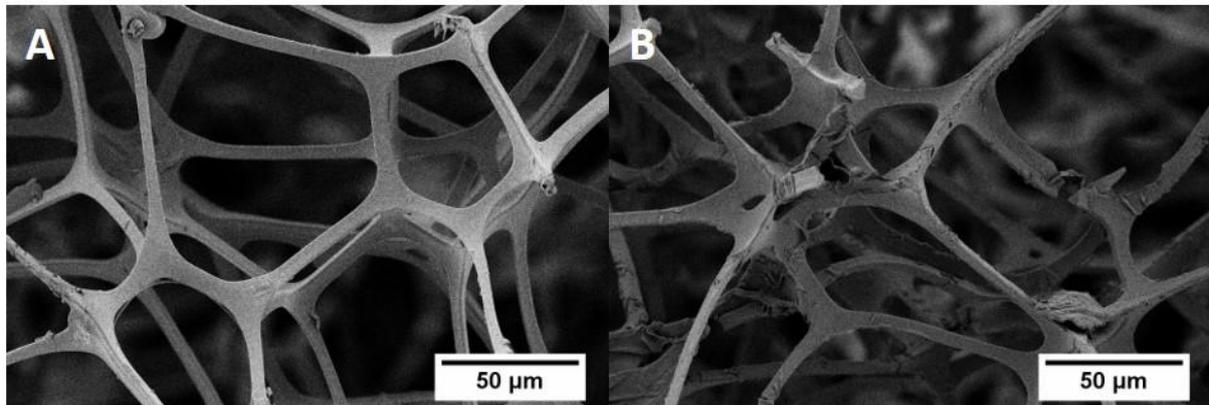


Abbildung 71: REM-Aufnahmen der Schäume nach fünf Beladungen mit Lösungsmittel zeigten, dass das Trocknen im Ofen keine Schäden der PPX-Schicht zur Folge hatten (A), während das PPX nach dem Ausdrücken Defekte aufwies (B).

Es wurde gezeigt, dass Wasser nicht in den beschichteten Schäumen blieb, wenn dieses direkt induziert wurde. Wenn Wasser im Inneren eines Schaumes festgehalten werden kann, wären verschiedene Anwendungen für diese beladenen Schäume denkbar. Daher wurde untersucht, welchen Einfluss der umgebende Schaum auf das Verdampfungsverhalten des Wassers hatte. In Abbildung 72 A ist der Gewichtsverlust von Wassertropfen innerhalb und außerhalb eines Schaumes graphisch dargestellt. Hierbei wurde deutlich, dass der Schaum die Verdampfung des Wassers zwar etwas verzögerte, aber keinen Schutz vor der Verdampfung lieferte. Aus diesem Grund lieferten μ -CT-Messungen auch nicht die gewünschten Ergebnisse nach der exakten Lage des Tropfens im Schaum, da der Tropfen im warmen Gerät zu schnell verdampfte (Abbildung 72 B). Der Tropfen war bereits nach 30 Minuten vollständig verdampft und eine Messung dauerte zwei Stunden.

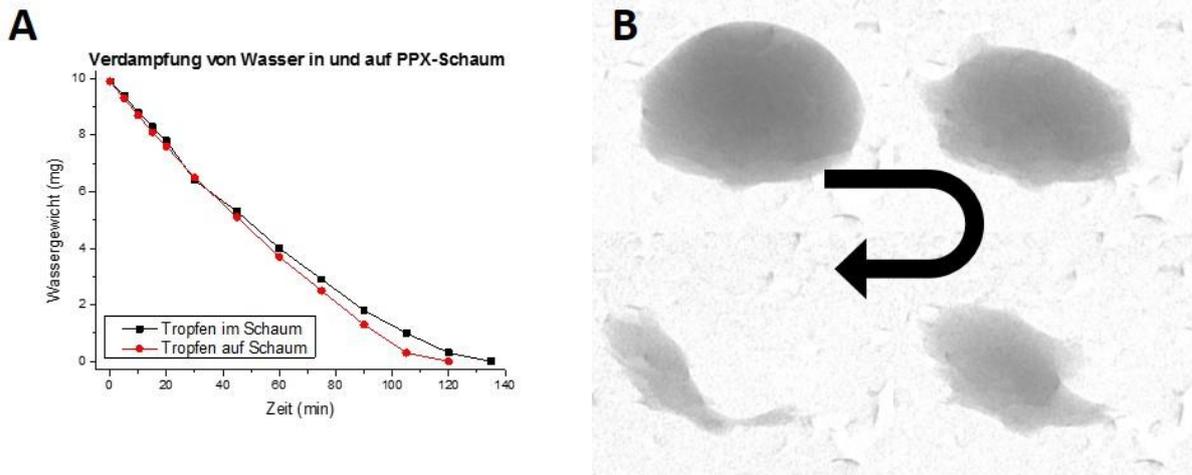


Abbildung 72: Graphische Darstellung des Gewichtsverlustes eines Wassertropfens innerhalb und außerhalb eines PPX-beschichteten Melamin-Schaumes (A). Bilder aus der μ -CT-Messungen zeigen das schnelle Verdampfen des Wassers nach 0, 10, 20 und 25 Minuten während der Messung (B).

Die Synthese von sphärischen Hydrogel-Partikeln erfordert die Verwendung von großen Mengen organischen Lösungsmitteln²⁰⁹. Dies ist neben der Erzeugung großer Mengen Abfall auch für Anwendungen im medizinischen Bereich nicht erwünscht. Daher wurde untersucht, inwiefern sich PPX-Beschichtungen für die Herstellung von Hydrogel-Partikeln eignen. Beschichtete Melamin-Schäume eignen sich ebenso wie Ruß, welcher mit dünnen Schichten PPX versehen wurde (Abbildung 73 A-C).

Hanefeld *et al.* zeigten, dass PPX für die kontrollierte Freisetzung von Medikamenten eingesetzt werden kann²¹⁰. Mittels superkritischem Kohlenstoffdioxid ($sc\text{-CO}_2$) können Stoffe in PPX eingelagert werden²¹¹ und dies wurde nun mit dem Medikament Doxycyclin untersucht. Dazu wurden PPX-beschichtete Schäume im Autoklav mittels $sc\text{-CO}_2$ mit den Medikamenten beladen. Die Freisetzung wurde mit UV-Vis-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 73 D). Bereits nach einer Minute konnte Doxycyclin nachgewiesen werden, wobei es sich vermutlich um oberflächlich gebundenes Medikament handelte. Jedoch konnten nach 30 und 60 Minuten erhöhte Werte des Medikaments nachgewiesen werden, was ein eindeutiger Hinweis für die verzögerte Freisetzung durch das PPX war. Weitere Experimente zur Medikamentenfreisetzung aus beschichteten PPX-Schäumen sollten durchgeführt werden, da Schäume aufgrund ihrer Morphologie interessante Diffusionsprofile aufweisen.

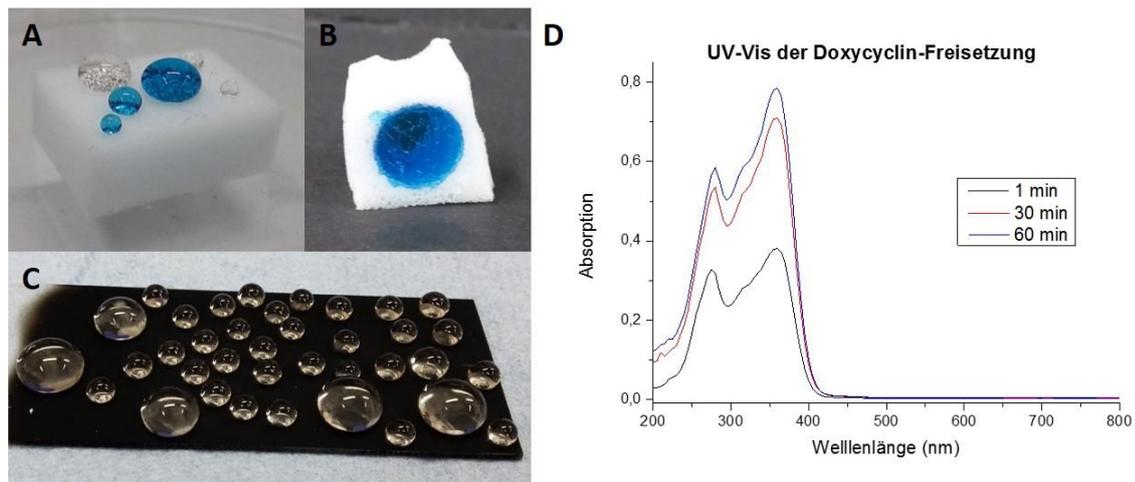


Abbildung 73: PVA-Hydrogel (partiell mit Methylenblau anfärbt) auf (A) und in (B) PPX-beschichtetem Melamin-Schaum und auf beschichtetem Ruß (C). UV-Vis-Spektrum des Release-Mediums nach einer, 30 und 60 Minuten zeigten die verzögerte Doxycyclin-Freisetzung aus PPX.

Die Verwendung von PPX-beschichteten Melaminschäumen und anderen superhydrophoben Oberflächen zur Synthese von Hydrogelen aus Poly(vinylalkohol) (PVA) wurde von Marius Feldmann im Zuge seiner Masterarbeit weiter untersucht²¹². Hierbei gelang es mittels eines Inkjet-Druckers Hydrogelpartikel auf einem PPX-beschichteten Melaminschaum zu drucken. Durch die Verwendung von Fluorescein-beladenen und anschließend mit PPX-beschichteten Schäumen und von Methylenblau-beladenen Hydrogelen konnte ein hybrides Freisetzungssystem entwickelt werden. Die Hydrogele gaben den Farbstoff sofort frei, während das Fluorescein durch die PPX-Schicht eine deutlich verzögerte Freisetzung zeigte. Diese Erkenntnisse können in Zukunft beispielsweise für die kontrollierte Freisetzung von Medikamenten verwendet werden.

3.2.4. Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass das 1,4-Chinodimethan in der Lage ist in poröse Strukturen wie EPS zu penetrieren und dort zu polymerisieren. Dadurch kann die inverse Struktur des porösen Materials erhalten werden. Mit dieser Technik können die Fehlstellen und leeren Bereiche in Partikelschäumen visualisiert werden. Des Weiteren können Aussagen bezüglich der Verschweißungsqualität und der Dichte des Schaumes gemacht werden.

Die Brandtests zeigten, dass die Brenndauer durch die PPX-Beschichtung etwas verlängert werden konnte, allerdings besaßen sowohl die Probenkörper aus reinem expandierten Polypropylen als auch die PPX-beschichteten Probenkörper eine zu hohe Brenngeschwindigkeit, als dass sie nach der UL-94 eine Klassifizierung für flammenhemmende Kunststoffe erreichten.

Der Transfer des Konzeptes zur Beschichtung von Partikelschäumen konnte auf andere poröse Materialien übertragen werden. Die Verwendung von Zuckerwürfeln als Templat erlaubte die Erzeugung von PPX-Schäumen mit außergewöhnlichen Eigenschaften. Neben einer geringen Dichte sind vor allem die guten Isolationseigenschaften und die selektive Aufnahme von lipophilen Flüssigkeiten von besonderem Interesse, sodass einige Anwendungen wie im Motorenbereich für die PPX-Schäume vorstellbar sind.

Die Stabilität und Kontaktwinkel von ultraleichten Polyacrylat-Schäumen konnte durch PPX-Beschichtungen erhöht werden. Untersuchungen der PPX-Schichten zeigten, dass diese bei niedrigen Schichtdicken um über 50% komprimiert werden können. Bei Schichtdicken über einem Mikrometer wurden jedoch Defekte der PPX-Schicht nachgewiesen.

Die Beschichtung des kommerziellen Melamin-Formaldehyd-Schaumes Basotect ermöglichte ebenfalls die Erzeugung von Schäumen mit interessanten Eigenschaften. So führte die Beschichtung zu einem Wechsel des Benetzungsverhaltens von hydrophil zu hydrophob. Infolge dieses Wechsels war es nun möglich selektiv organische Lösungsmittel von Wasser zu trennen. Erste Versuche zur Herstellung von Hydrogelen auf den Schäumen und für die retardierte Freisetzung von Medikamenten zeigten vielversprechende Ergebnisse, sodass weitere Untersuchungen im Rahmen einer Masterarbeit durchgeführt wurden.

3.3. Elastisches Poly(*para*-xylylen)

3.3.1. Motivation und Konzept

Eine Vielzahl an Krankheiten hängt mit der Verkalkung und Verengung der Blutgefäße zusammen, weshalb die Verengung behandelt werden muss. Für einige Krankheitsbilder ist die Erweiterung der Blutgefäße mittels perkutaner transluminale Angioplastie (PTA) ungeeignet, sodass Stents zum Einsatz kommen. Diese haben jedoch den Nachteil, dass sie die Bildung von Blutgerinnseln (Thrombose) begünstigen¹¹. Arbeiten von Lahann *et al.* zeigten, dass die Beschichtung eines Metallstents mit PPX-C und einer anschließenden Plasmabehandlung zu einer Verringerung der Haftung der Thrombozyten am Stent führte. Aufgrund der limitierten mechanischen Eigenschaften von PPX traten jedoch Mikrorisse bei der Expansion der Stents auf (Abbildung 74)¹¹. Diese Risse können eine erneute Verengung der Blutgefäße (Restenose) fördern, weshalb eine elastische Beschichtung aus der Gasphase hergestellt werden sollte.

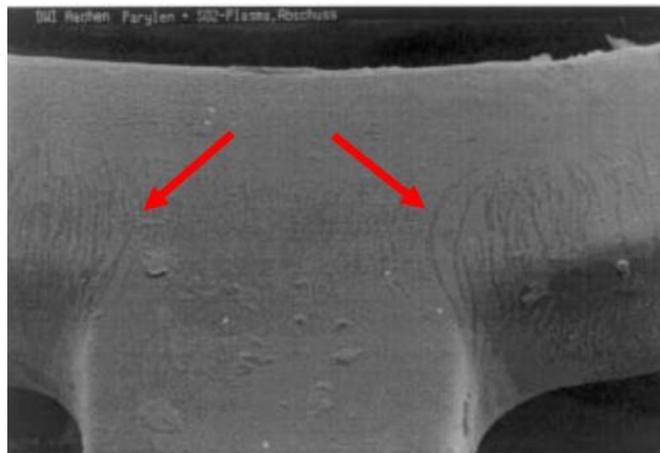


Abbildung 74: REM-Aufnahme eines PPX-C beschichteten Stents zeigte nach der Expansion Mikrorisse. Wiedergegeben mit Erlaubnis von 11.

Durch die Vernetzung eines PPX-Derivates mit einer Glasübergangstemperatur unter der Nutzungstemperatur sollte diese elastische Beschichtung hergestellt werden. Hierbei sollten das Propyl-, Butyl- und Pentyl-PPX mit Glasübergangstemperaturen der Homopolymere von 2, -4 und -11 °C näher betrachtet werden. Die Quervernetzung sollte mit Hilfe des Vinylfunktionalisierten Startmaterials 4-Vinyl-[2.2]paracyclophan erfolgen. Idealerweise erfolgt die Vernetzung bereits während der Synthese, sodass kein zusätzlicher Schritt für die Quervernetzung notwendig ist. Eine Reihe von Copolymeren mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden wurden hergestellt und die mechanischen Eigenschaften untersucht.

3.3.2. Quervernetztes Poly(butyl-*p*-xylylen)

Das Startmaterial 4,12-Dibutyl-[2.2]paracyclophan wurde analog der Literaturvorschrift hergestellt⁶³. Das Vinyl-Paracyclophan wurde in einer zweistufigen Synthese aus [2.2]Paracyclophan hergestellt. Zuerst erfolgte die Synthese des 4-Formyl-[2.2]paracyclophan, ehe dieses zum 4-Vinyl-[2.2]paracyclophan umgesetzt wurde. Die Copolymere wurden im selbstgebauten Pyrolysereaktor (Details in Kapitel 4.3.2) hergestellt, indem die beiden Startmaterialien 4,12-Dibutyl-[2.2]paracyclophan und 4-Vinyl-[2.2]paracyclophan zusammen in die Verdampfungskammer gegeben wurden. Der Anteil an Vinyl-substituierten Repetiereinheiten lag zwischen 0,5% und 2,5%. Bei einer Verdampfungstemperatur von 120 °C, einer Pyrolysetemperatur von 500 °C und einem Druck von $3,2 \cdot 10^{-2}$ mbar wurden die Copolymerfilme auf einem 10 °C kalten Aluminiumsubstrat abgeschieden.

Die Analysen aller Copolymere wurden gleich durchgeführt, weshalb hier stellvertretend nur die Charakterisierung des Copolymers mit einem Vinylanteil von 2,5% detailliert beschrieben wird. Anschließend werden die relevanten Ergebnisse aller Copolymere miteinander verglichen. Der Erfolg der Synthese wurde mit Hilfe von IR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Valenzschwingungen der CH₂- und CH₃-Gruppen zwischen 2850 und 3000 cm⁻¹ konnten ebenso identifiziert werden wie die Deformationsschwingungen zwischen 1370 und 1470 cm⁻¹. Im Fingerprintbereich waren die typischen Schwingungen substituierter Aromaten zu finden. Bei hohen Anteilen des Vinyl-substituierten PPX (mindestens 2,5%) konnte die Schwingung der Vinylgruppe bei 988 cm⁻¹ nachgewiesen werden (Abbildung 75 A). Folglich kam es während der Synthese zu keiner oder nur zu einer unvollständigen Vernetzung. Mit der Baeyer-Probe wurde die Anwesenheit von Doppelbindungen im Copolymer bestätigt (Abbildung 75 C). So bildete sich in den Lösungen mit dem Copolymer Braunstein wodurch die Lösung braun wurde, während die Lösung mit der Blindprobe (PPX-N) ihre violette Färbung beibehielt.

Die thermischen Eigenschaften der Copolymere wurden ebenfalls untersucht. Die TGA-Analyse zeigte einen zweistufigen Abbau. Dabei lag der Massenverlust der ersten Abbaustufe (etwa 200 °C) bei maximal 15%. Hierbei handelte es sich vermutlich um unreaktiertes Monomer und niedermolekulare Ketten, welche im Homopolymer durch Ausfällen entfernt wurden²¹³. Die zweite Abbaustufe bei ungefähr 460 °C zeigte Massenverluste von über 80% und hier wurde das Polymer abgebaut. Die DSC-Analyse (Abbildung 75 B) zeigte einen

exothermen Peak bei etwa 345 °C und die freigesetzte Energie betrug 13 J/g bei einem Vinylanteil von 2,5%. Dieser exotherme Peak ließ sich nicht beim Butyl-Homopolymer beobachten. Bei einem Copolymer mit einem Vinylanteil von 5% war die freigesetzte Energie wesentlich höher (ca. 56 J/g), sodass hier vermutlich die Quervernetzung stattgefunden hat. Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie, DSC und der Baeyer-Probe deuteten darauf hin, dass keine Quervernetzung während der Synthese stattfand. Löslichkeitstests zeigten hingegen, dass die Copolymere sowohl in Chloroform als auch in THF unlöslich waren, was für ein vernetztes Copolymer sprach. Folglich konnte davon ausgegangen werden, dass es während der Synthese zu einer partiellen Vernetzung der Vinylgruppen kam.

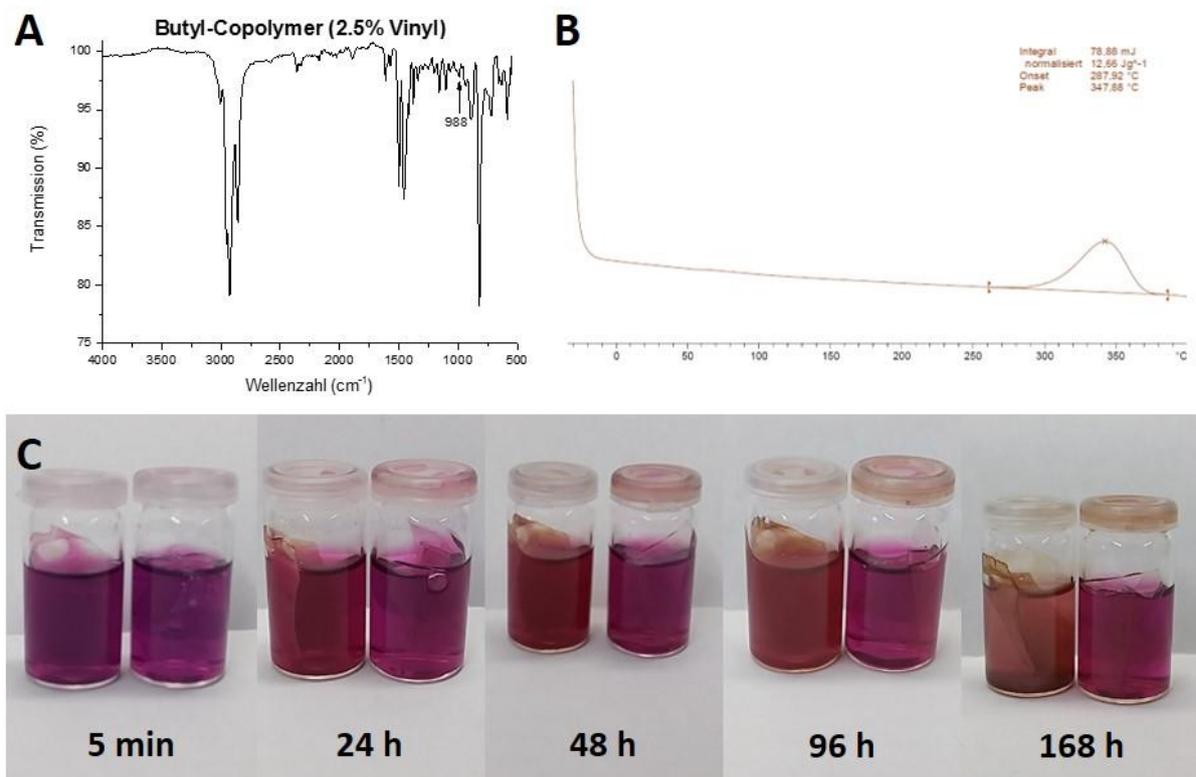


Abbildung 75: IR-Spektrum des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 2,5% (A). DSC-Kurve des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 2,5% (B). Baeyer-Probe zum Nachweis von freien Doppelbindungen mit dem Copolymer (immer links) und PPX-N (immer rechts) nach unterschiedlichen Zeitintervallen (C).

Die mechanischen Eigenschaften der Proben wurden mittels Zug-Dehnungs-Messungen untersucht. Dazu wurden knochenförmige (2 x 20 mm B x L) Probenkörper aus den abge-schiedenen Filmen gestanzt. Neben der maximalen Dehnung bis zum Versagen der Proben-körper wurde auch das elastische Verhalten untersucht, indem die Proben reversibel (20-mal)

um 100% gedehnt wurden. Dabei zeigte sich, dass die benötigte Kraft für eine 100%ige Dehnung mit jedem Zyklus etwas abnahm. Der Probenkörper war bereits nach der ersten Dehnung deformiert und kehrte nicht wieder in seine Ausgangsform zurück. Abbildung 76 A zeigt die Bruchdehnungsmessungen von drei Probenkörpern des Copolymers mit einem Vinylanteil von 2,5%. Diese rissen alle bei einer Dehnung von 130 - 140% und im Vergleich zum Butyl-Homopolymer, welches eine Bruchdehnung von 300% aufweist⁶³, waren diese Werte sehr gering. Einen Einfluss könnte die direkte Verwendung der abgeschiedenen Filme haben. So waren diese sehr ungleichmäßig und in der Mitte dicker als außen, was mit der Geometrie der Abscheidungskammer zusammenhing. In der Literatur wurde das Polymer aufgereinigt und die Proben für die mechanischen Tests wurden über Solvent-Casting hergestellt, wodurch diese gleichmäßiger und dicker waren. Des Weiteren wurde beobachtet, dass das Copolymer kristallisierte (Abbildung 76 B). Kristalle beeinflussen die elastischen Eigenschaften eines Polymers negativ, sodass dies vermutlich ebenfalls einen Einfluss auf die niedrigen Resultate hatte.

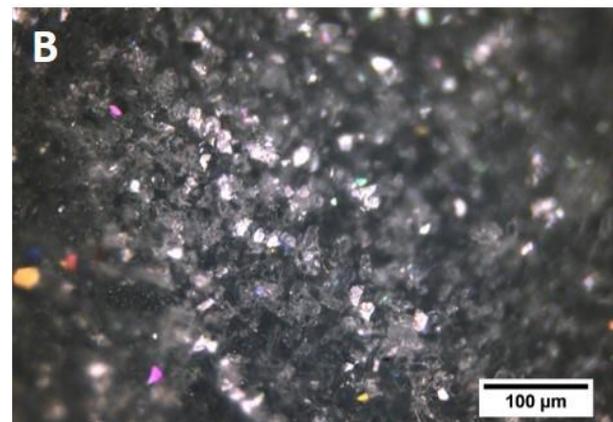
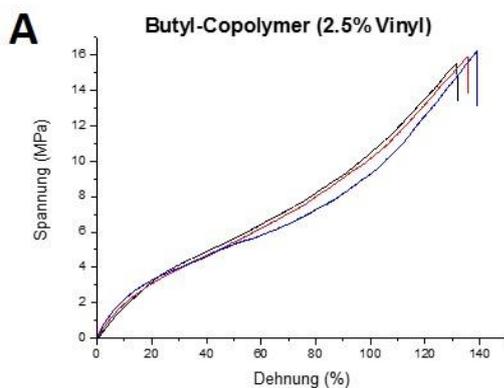


Abbildung 76: Bruchdehnungsmessung des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 2,5% (A). Die Mikroskop-Aufnahme des Copolymers zeigte die gebildeten Kristalle im Copolymer (B).

Da die mechanischen Eigenschaften des Copolymers wesentlich hinter denen des Homopolymers lagen und nur ein Teil der Vinylgruppen reagiert hatten, wurde versucht den Vernetzungsgrad zu erhöhen. Dies kann durch die Bestrahlung mit Licht oder eine thermische Behandlung erreicht werden. Zuerst wurde dies mit Hilfe von UV-Licht versucht. Dazu wurde das Copolymer bestrahlt und nach definierten Zeitintervallen wurden IR-Spektren aufgenommen, um den Einfluss auf die Vinyl-Schwingung zu beobachten. Abbildung 77 A zeigt den relevanten Ausschnitt der Spektren nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten. Da die

Bestrahlung in der Anwesenheit von Luft durchgeführt wurde, führte dies zu Einbau von Sauerstoff und die Schwingungen der neu gebildeten Sauerstoff-Bindungen überlagerten die Vinyl-Schwingung (Abbildung 77 A). Die Vernetzung musste also unter Ausschluss von Sauerstoff stattfinden.

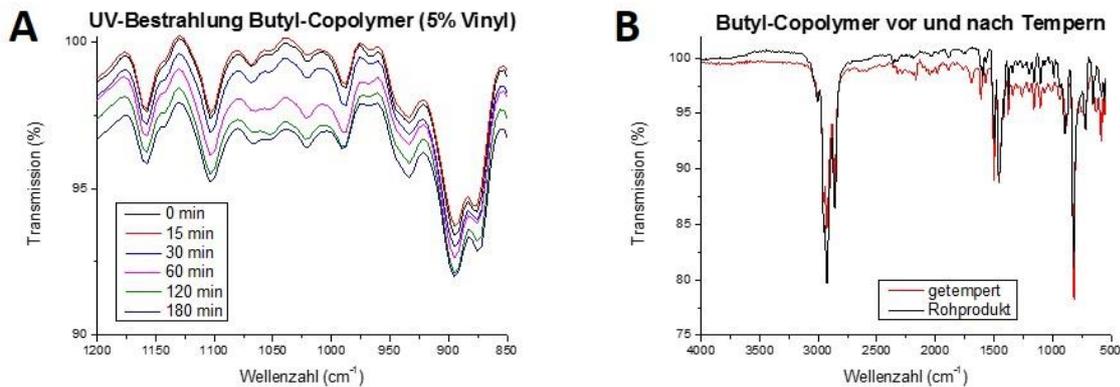


Abbildung 77: IR-Spektren des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers nach definierten Zeitintervallen der UV-Licht-Bestrahlung (A). IR-Spektren des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers vor und nach dem Tempern für fünf Minuten bei 350 °C im Vakuum (B).

Da der Ausschluss von Sauerstoff für die thermische Vernetzung leichter zu gewährleisten war, indem der Aufbau der Copolymersynthese Verwendung fand, wurde der Fokus auf die thermische Vernetzung gelegt. Dazu wurden die Proben in einem Pyrolyserohr für mindestens 30 Minuten evakuiert und anschließend für fünf Minuten bei 350 °C getempert. Abbildung 77 B zeigt die IR-Spektren vor und nach der thermischen Behandlung des Copolymers. Bei genauerer Betrachtung wurde festgestellt, dass die Vinyl-Schwingung bei 988 cm^{-1} durch das Tempern nicht mehr sichtbar war. Die TGA-Analyse der getemperten Polymerprobe zeigte nun nur noch eine Abbaustufe bei etwa 460 °C, sodass durch das Tempern nicht nur der Vernetzungsgrad erhöht wurde, sondern auch die niedermolekularen Verbindungen entfernt wurden. Die Probe wirkte durch das Tempern fester als vorher. Die Bestimmung der Bruchdehnung bestätigte diesen Eindruck (Abbildung 78 A). Diesmal wurden Werte von mindestens 250% erhalten und eine Probe erreichte sogar über 300%. Die zyklischen Belastungstests zeigten, dass das Polymer nach der ersten Dehnung um über 45% gestreckt blieb (Abbildung 78 B). Aber in den nachfolgenden Zyklen behielt das Polymer seine Form nahezu und die gleiche Kraft musste aufgebracht werden um eine 100%-Dehnung zu erreichen.

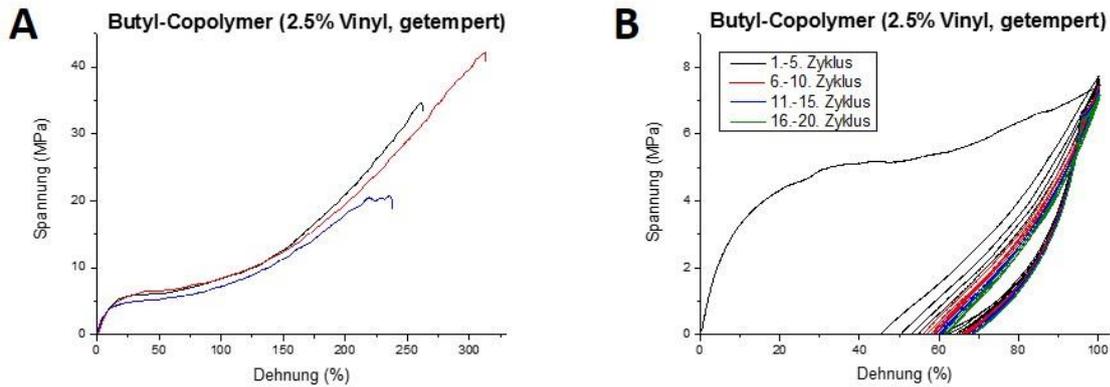


Abbildung 78: Bruchdehnungsmessungen des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 2,5% (A). Zyklischer Belastungstest des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 2,5% (B) jeweils nach der thermischen Behandlung.

Wie bereits erwähnt, wurden Copolymere mit unterschiedlichen hohen Anteil Vinylgruppen hergestellt. Die Eigenschaften dieser Copolymere werden im Folgenden miteinander verglichen um den optimalen Vernetzungsgrad zu bestimmen. Tabelle 20 fasst die Ergebnisse der TGA-Analysen zusammen. Hier konnte für die unbehandelten Copolymere ein zweistufiger Abbau beobachtet werden. Die Abbaustufen und Massenverluste waren hierbei annähernd identisch. Nach dem Tempern verschwand bei allen Proben die erste Abbaustufe und der Abbau des Copolymers fand bei Temperaturen über 460 °C statt. Die erste Abbaustufe resultierte vermutlich aus unreaktierten Monomerresten und niedermolekularen Verbindungen. Durch den Verlust der ersten Abbaustufe erhöhte sich der Wert des 5%-Abbaus um über 200 °C auf etwa 450 °C. Bei allen gemessenen Proben betrug die Restmasse etwa 5%.

Tabelle 20: Zusammenfassung der TGA-Analysen der Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymere mit unterschiedlichen Vinylanteilen vor und nach der thermischen Behandlung.

Vinylanteil / %	5%-Abbau / °C	1.Abbaustufe / °C (Massenverlust / %)	2.Abbaustufe / °C (Massenverlust / %)	Restmasse / %
0	221	209 (23)	465 (73)	4
0 getempert	446	465 (95)		5
0,5	231	206 (15)	461 (81)	3
0,5 getempert	449	465 (95)		4
1,0	250	195 (8)	462 (87)	4
1,0 getempert	449	466 (95)		5
1,25	224	201 (15)	466 (80)	5
1,25 getempert	450	466 (95)		5
2,5	242	213 (13)	465 (83)	4
2,5 getempert	447	465 (95)		5

Die mechanischen Eigenschaften der Copolymere sind in Abbildung 79 graphisch aufgetragen und in Tabelle 21 nochmal zusammengefasst (siehe Anhang für alle Graphen der mechanischen Tests). In der Tabelle zeigt der obere Teil die Ergebnisse der unbehandelten Copolymere und der untere Teil die Ergebnisse der getemperten Copolymere. Die besten Ergebnisse bei der Bruchdehnung wurden für die Copolymer mit 0,5% bzw. 1% Vinyl nach dem Tempern erhalten. Den niedrigsten E-Modul zeigte das Copolymer mit einem Prozent Vinylanteil. Bei der Betrachtung der Daten wurde festgestellt, dass sich sowohl die Bruchdehnung und die dafür benötigte Kraft als auch der E-Modul aller Copolymer durch das Tempern erhöhte. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die behandelten Proben in den zyklischen Test nach der ersten Dehnung um etwa 45% gestreckt blieben, während die unbehandelten lediglich um etwa 25% gestreckt blieben. Der Anstieg der E-Moduln könnte auf den Verlust der niedermolekularen Verbindungen zurückzuführen sein, welche als Weichmacher fungieren können. Jedoch steht dies im Widerspruch zum Anstieg der Bruchdehnung. Um diese Beobachtung zu verstehen, wurde daher der Einfluss der Kristallinität untersucht. Diese beeinflusst die mechanischen Eigenschaften eines Polymers maßgeblich, weshalb Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) Messungen zur Untersuchung der Copolymere gemacht wurden.

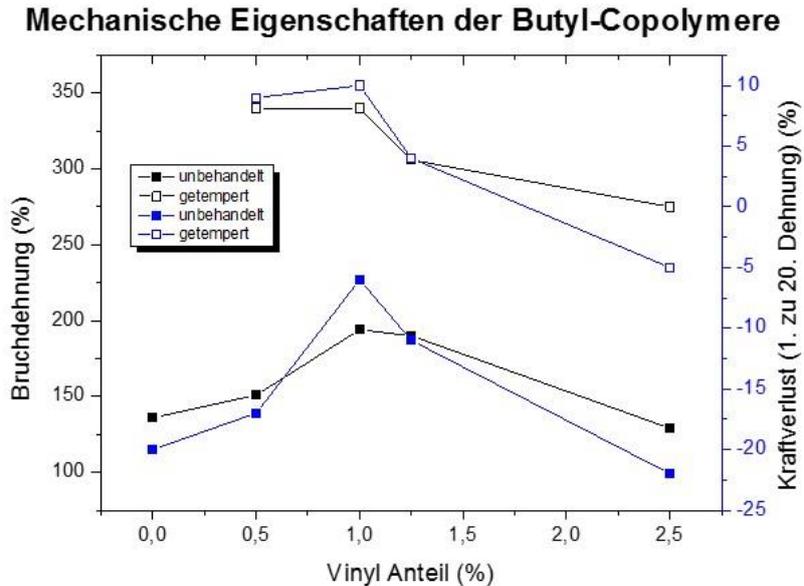


Abbildung 79: Auftragung der mechanischen Eigenschaften der Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymere mit unterschiedlichen Vinylanteilen vor (ausgefüllte Quadrate) und nach (leere Quadrate) dem Tempern im Vakuum bei 350 °C für fünf Minuten

Tabelle 21: Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften der Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymere mit unterschiedlichen Vinylanteilen vor (oberer Teil) und nach (unterer Teil) dem Tempern im Vakuum bei 350 °C für fünf Minuten. Die Angabe der Formveränderung wurde anhand der 2. Dehnung bestimmt.

	0% Vinyl	0,5% Vinyl	1,0% Vinyl	1,25% Vinyl	2,5% Vinyl
Bruchdehnung / %	136	151	193	190	129
F _{max} / N	3,80	4,54	2,78	3,55	3,23
E-Modulus / GPa	0,031	0,027	0,037	0,025	0,033
Formveränderung / %	30	25	28	25	25
Bruchdehnung / %		340	340	306	275
F _{max} / N		6,24	5,48	5,66	5,45
E-Modulus / GPa		0,047	0,035	0,046	0,054
Formveränderung / %		48	48	44	45

Abbildung 80 zeigt die Diffraktogramme der WAXS-Messungen für die verschiedenen Copolymere vor und nach dem Tempern. Beim Copolymer mit einem Vinylanteil von 0,5% zeigte das Diffraktogramm vor der thermischen Behandlung einen sehr scharfen Reflex bei 15° und einige kleinere Reflexe (Abbildung 80 A). Durch das Tempern ging der scharfe Reflex verloren

und die Intensität der meisten anderen Reflexe ging etwas zurück. Ein breiter Halo bildete sich und das Tempern führte zu einer Reduzierung der Kristallinität. Auch bei der Untersuchung des Copolymers mit einem Prozent Vinyl-Anteil zeigte sich ein Verlust an Reflexen und deren Intensität, was folglich eine Reduktion der Kristallinität deutete (Abbildung 80 B). Die Proben mit Vinylanteilen von 1,25% bzw. 2,5% zeigten jedoch nicht diese deutlichen Ergebnisse. Beim Copolymer mit 1,25% zeigte sich lediglich eine geringere Intensität nach dem Tempern wohingegen das Copolymer mit 2,5% eine deutliche Intensitätssteigerung nach dem Tempern aufwies. Reflexe mit geringen Intensitäten verschwanden jedoch auch bei diesen Proben durch die thermische Behandlung.

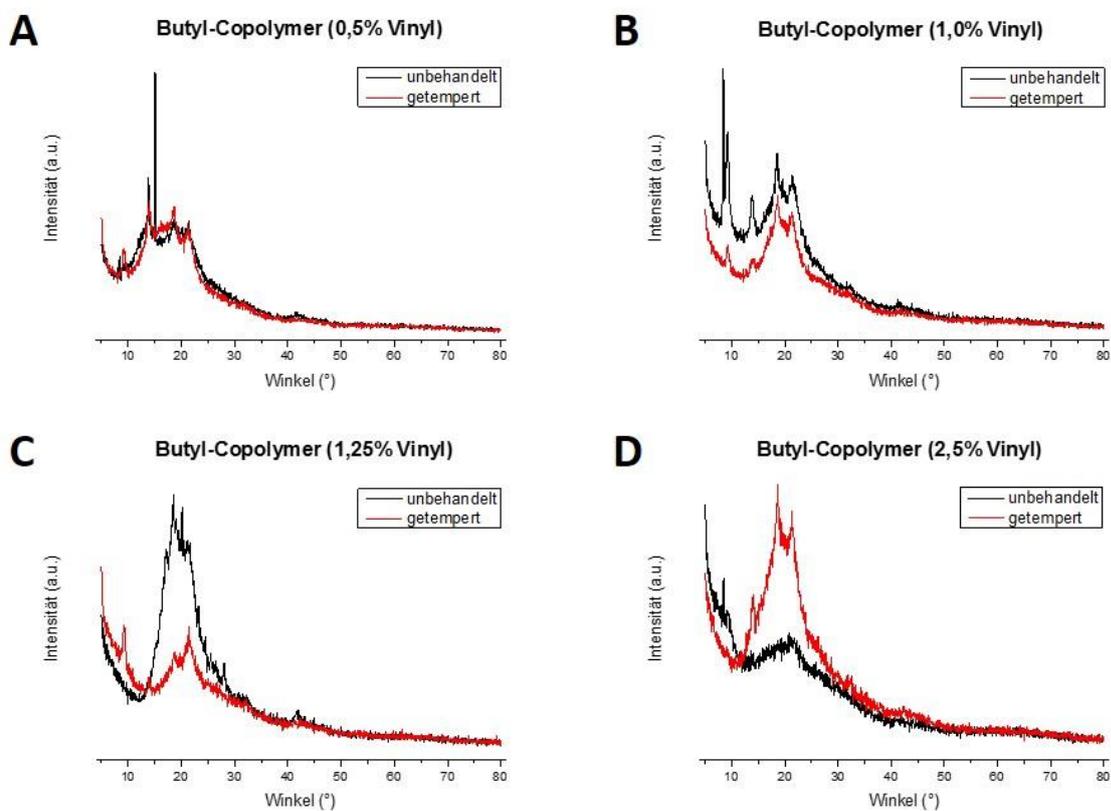


Abbildung 80: WAXS-Diffraktogramme der Copolymere mit unterschiedlichen Vinylanteilen vor und nach dem Tempern.

Um die mechanische Eigenschaften in einer Anwendung zu testen, wurden Stents mit PPX-C und dem Butyl-Vinyl-Copolymer (1%-Vinylanteil) beschichtet. Das Copolymer wurde für fünf Minuten bei 350 °C getempert und anschließend wurden beide Stents dreimal zusammengedrückt und wieder auseinandergezogen um die Beschichtungen zu belasten. REM-Aufnahmen der Stents sind in der Abbildung 81 zu sehen. Hierbei fiel auf, dass die PPX-C-Beschichtung

eine höhere Rauigkeit aufwies (Abbildung 81 B). Des Weiteren konnte deutlich eine Beschädigung der PPX-Schicht an den Knotenpunkten des Stents beobachtet werden (Abbildung 81 A). Diese Beschädigungen sind auf die mechanische Belastung der Stent zurückzuführen und führten dazu, dass die Metalloberfläche des Stents freigelegt wurde. Mikrorisse konnten in dieser Probe jedoch nicht festgestellt werden. Abbildung 81 C und D zeigen den Copolymerbeschichteten Stent. Die Beschichtung wies an den Knotenpunkten fast keine Beschädigungen auf und das Polymer lag noch immer um den Stent, sodass keine Metalloberfläche sichtbar wurde. Dies sollte zu einem verringerten Restenoserisiko führen. Des Weiteren war die Beschichtung ebener als die PPX-C-Beschichtung. Die Verwendung des Butyl-Vinyl-Copolymers führte zu einer verbesserten Stentbeschichtung, da diese robuster gegenüber mechanischer Belastung war und eine glattere Oberfläche aufwies.

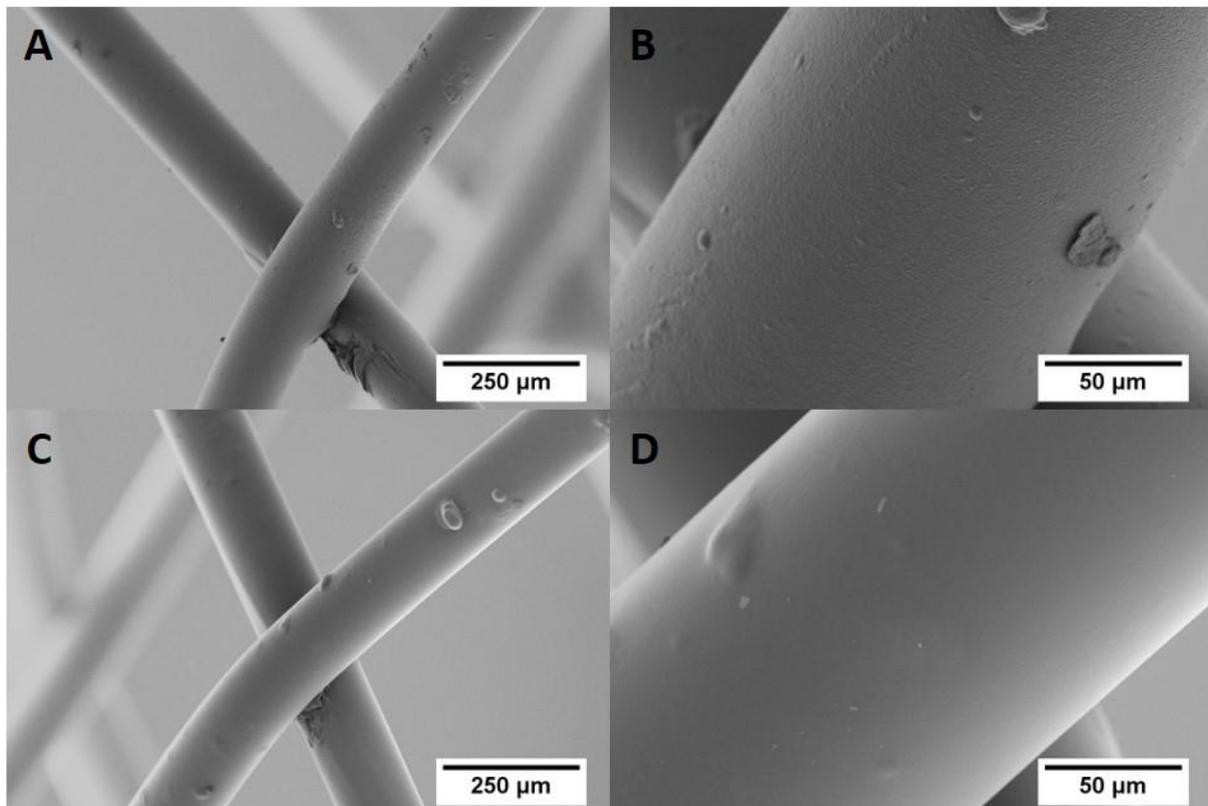


Abbildung 81: REM-Aufnahmen eines PPX-C beschichteten Stents (A,B) und eines Stents, welcher mit dem Butyl-Vinyl-Copolymer beschichtet wurde (C,D).

3.3.3. Quervernetztes Poly(propyl-*p*-xylylen)

Neben dem Butyl-PPX wurde auch das Propyl-PPX für die Herstellung von elastischem PPX untersucht, da dieses eine ähnliche Glasübergangstemperatur ($T_g = 2\text{ °C}$) aufweist, aber eine höhere Bruchdehnung und keinen Schmelzpunkt in der DSC zeigt¹³. Analog zu den Butyl-Copolymeren wurden auch Propyl-Copolymere mit Vinylanteilen von 0,5%, 1%, 1,25% und 2,5% hergestellt. Abbildung 82 zeigt die Graphen der mechanischen Analyse des Copolymers mit einem Vinylanteil von 0,5% (siehe Anhang für weitere Graphen). Bei den Bruchdehnungsmessungen zeigte das Propyl-Copolymer mit über 250% seine Belastbarkeit. Auch die zyklische Belastung um 100% konnte getestet werden, ohne dass die Proben versagten. Allerdings wurde wie schon beim Butyl-Copolymer eine Streckung von über 30% nach der ersten Dehnung festgestellt. Die unbehandelten Proben wiesen somit schon sehr hohe Werte für die Bruchdehnung auf und waren vergleichbar mit den Werten der getemperten Butyl-Copolymere. Diese vielversprechenden Resultate sollten durch die thermische Behandlung weiter verbessert werden.

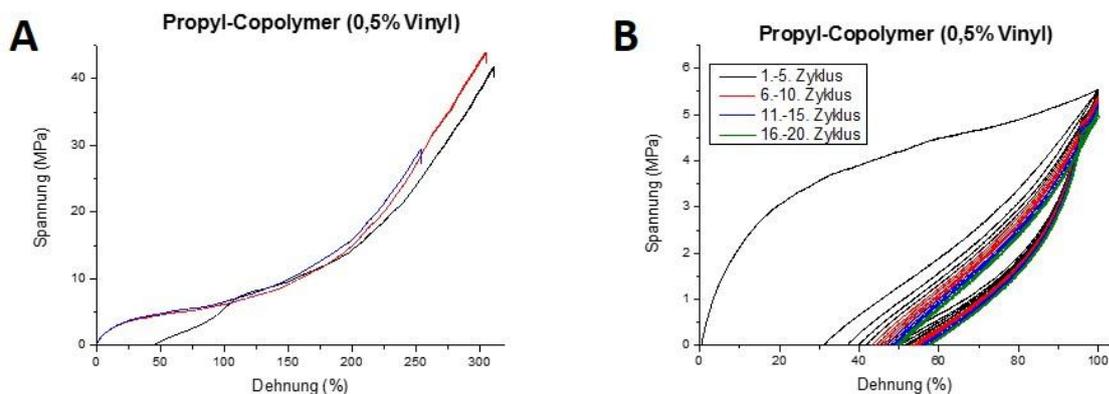


Abbildung 82: Bruchdehnungsmessungen des Propyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 0,5% (A). Zyklischer Belastungstest des Propyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 0,5% (B).

Die Propyl-Copolymere wurden analog der Butyl-Copolymere für fünf Minuten bei 350 °C im Vakuum getempert und anschließend untersucht. Die Tabelle 22 fasst die Ergebnisse der mechanischen Analysen aller Copolymere zusammen. Dabei fielen die höheren Werte der Bruchdehnung und der maximal Kraft der unbehandelten Copolymere im Vergleich zum Butyl-Copolymer auf. Diese Ergebnisse konnten nach der thermischen Behandlung jedoch nicht bestätigt werden. Hier zeigte sich eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

Neben den schlechteren mechanischen Eigenschaften wurde bei zwei Proben ein Verschmelzen mit der Alufolie und sich selbst beobachtet, sodass bei diesen Proben keine Analysen durchgeführt werden konnten.

Tabelle 22: Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften der Propyl-co-Vinyl-PPX-Copolymere mit unterschiedlichen Vinylanteilen vor (oberer Teil) und nach (unterer Teil) dem Tempern im Vakuum bei 350 °C für fünf Minuten. Die Angabe der Formveränderung wurde anhand der 2. Dehnung bestimmt.

	0,5% Vinyl	1,0% Vinyl	1,25% Vinyl	2,5% Vinyl
Bruchdehnung / %	288	317	337	206
F _{max} / N	6,76	7,44	6,80	2,65
E-Modulus / GPa	0,034	0,038	0,045	0,201
Formveränderung / %	31	33	44	37
Bruchdehnung / %	277	*	293	*
F _{max} / N	2,87	*	3,96	*
E-Modulus / GPa	0,030	*	0,063	*
Formveränderung / %	41	*	41	*

* während des Tempern schmolzen die Proben zusammen, sodass keine Messungen möglich waren

Insgesamt zeigten die unbehandelten Propyl-Copolymere interessante mechanische Eigenschaften, welche mit den getemperten Butyl-Copolymeren konkurrieren konnten. Eine weitere Verbesserung konnte durch die thermische Behandlung bei den Propyl-Copolymeren jedoch nicht erhalten werden. Dennoch sollte die Verwendung des Propyl-PPX für die Herstellung eines elastischen PPXes noch nicht ausgeschlossen werden, denn unter Umständen können die Eigenschaften noch auf anderem Wege, wie mittels UV-Licht-Behandlung, weiter verbessert werden.

3.3.4. Quervernetztes Poly(pentyl-*p*-xylylen)

Als drittes PPX-Derivat weist das Homopolymer des Pentyl-PPX eine Glasübergangstemperatur ($T_g = -11 \text{ °C}$) im relevanten Bereich unterhalb der Anwendungstemperatur auf¹³. Daher wurde auch von diesem PPX-Derivat ein Copolymer mit einem Vinylanteil von einem

Prozent hergestellt und die mechanischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 83 zeigt die Bruchdehnungsmessungen dieses Copolymers. Deutlich zeigte sich eine sehr geringe Bruchdehnung von etwa 55%. Dieser geringe Wert reichte folglich nicht aus, um zyklische Belastungstests mit dem Pentyl-Copolymer durchzuführen. Aufgrund der niedrigen Werte wurden keine weiteren Pentyl-Copolymere hergestellt und untersucht.

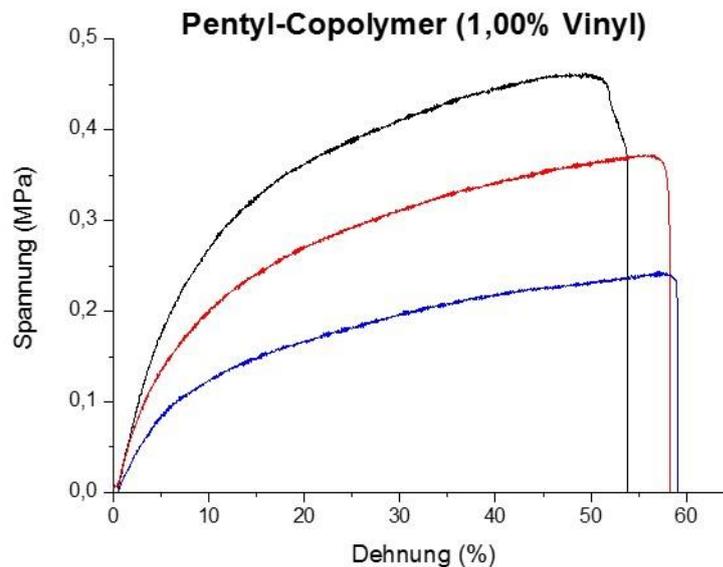


Abbildung 83: Bruchdehnungsmessungen des Pentyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 1,0%.

3.3.5. Quervernetztes Poly(butyl-co-pentyl-*p*-xylylen)

Die bisherigen Ergebnisse zeigten, dass die Kristallisation einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des PPX hatte. Um den Kristallisationsgrad zu verringern bzw. die Kristallisation ganz zu unterdrücken, könnte eine Mischung verschiedener PPX-Derivate mit unterschiedlich langen Alkyl-Ketten hilfreich sein. Daher wurde trotz der limitierten mechanischen Eigenschaften des Pentyl-Copolymers ein Copolymer aus Pentyl- und Butyl-PPX (Verhältnis 1:1) mit einem Vinylanteil von einem Prozent hergestellt. Abbildung 84 zeigt die Graphen der mechanischen Analysen dieses Terpolymers. Hier wurden sehr unterschiedliche Ergebnisse für die einzelnen Probenkörper bei der Bruchdehnung erhalten. So riss eine Probe bereits bei etwa 70% Ausdehnung, während die anderen Proben erst bei 125% bzw. 175% rissen. Diese große Varianz könnte durch Defekte oder Unregelmäßigkeiten der einzelnen Proben entstanden sein, weshalb weitere Untersuchungen getätigt werden sollten. Das

Terpolymer konnte auch in einem zyklischen Belastungstest untersucht werden (Abbildung 84 B). Hier zeigte sich, wie schon bei den anderen Copolymeren, eine Streckung des Probenkörpers nach der ersten Dehnung von 48%.

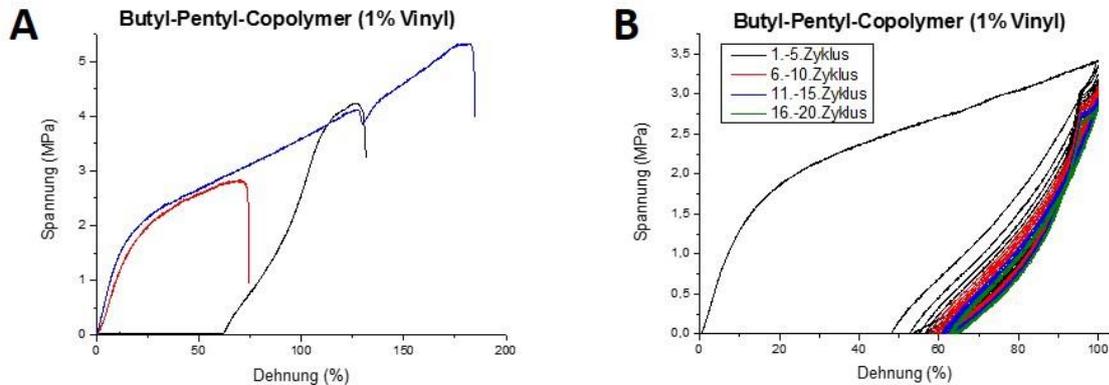


Abbildung 84: Bruchdehnungsmessungen eines Butyl-*co*-Pentyl-*co*-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 1,0% (A). Zyklischer Belastungstest des Butyl-*co*-Pentyl-*co*-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 1,0% (B).

Die WAXS-Analyse des Terpolymers in Abbildung 85 zeigte keine scharfen Reflexe. Zwischen 10° und 30° wurde ein sehr breites Signal mit zwei Spitzen erhalten, welches beispielsweise ähnlich beim Butyl-Copolymer mit einem Vinylanteil von 1,25% erhalten wurde (Abbildung 80 C). Durch die thermische Behandlung könnte die Intensität dieses Signales deutlich reduziert werden, weshalb dies auch für das Terpolymer eine Option sein könnte. Jedoch wurde die Reduktion der Kristallinität und infolge dessen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften nicht erreicht.

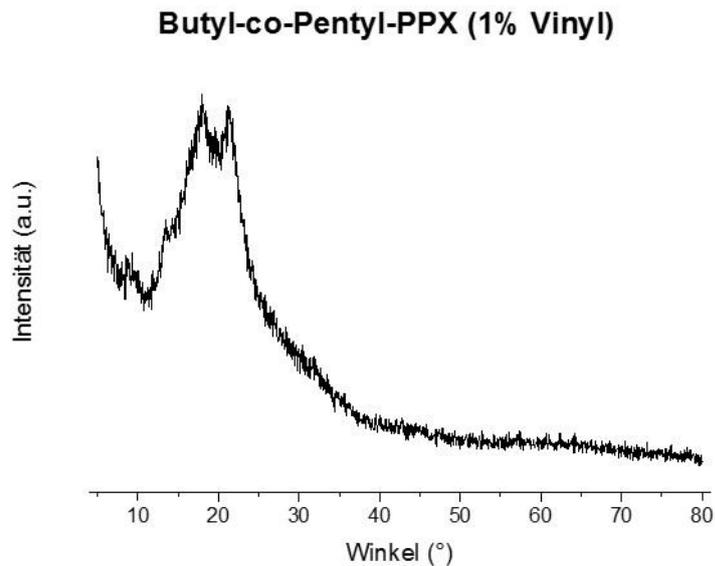


Abbildung 85: WAXS-Diffraktogramm eines Butyl-co-Pentyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 1,0%.

Die mechanischen Eigenschaften des Butyl-Pentyl-Vinyl-Copolymers waren in einem ersten Versuch durchschnittlich nicht so hoch wie die der Butyl- bzw. Propyl-Copolymere, aber dennoch zeigten einzelne Messungen hohe Werte, sodass weitere Versuche und Optimierungen durchgeführt werden sollten. Des Weiteren sollte die exakte Zusammensetzung des Terpolymers, auch räumlich, untersucht werden, da durchaus eine Blockbildung oder Separation der PPX-Derivate denkbar ist, wodurch sich die erhaltenen Werte erklären ließen.

3.3.6. Fazit

Poly(para-xylylen)-Beschichtungen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften konnten durch die Herstellung von quervernetzten Filmen erhalten werden. Dabei wurden die *n*-Alkyl-substituierten PPX-Derivate Propyl-, Butyl- und Pentyl-PPX näher untersucht. Diese wurden mit Hilfe des 4-Vinyl-[2.2]Paracyclophan Startmaterials quervernetzt und Analysen zeigten, dass die Vernetzung während der Synthese nicht vollständig erfolgte. Die nachträgliche Erhöhung des Vernetzungsgrades konnte durch eine thermische Behandlung erreicht werden.

Die Butyl-Copolymer zeigten vor der thermischen Behandlung Bruchdehnungen von bis zu 200% und die zyklischen Belastungstests zeigten eine Streckung der Proben von 25% nach der

ersten Dehnung. Durch das Tempern erhöhte sich die Bruchdehnung auf über 300% aber gleichzeitig erhöhte sich auch die Verformung der Proben im zyklischen Belastungsexperiment auf 45%. Die besten Ergebnisse wurden dabei für einen Vinylanteil von einem Prozent erhalten. Im Gegensatz dazu zeigten die Propyl-Copolymer keine verbesserten mechanischen Eigenschaften nach der thermischen Behandlung. Bei diesen führte das Tempern sogar zu einer Verschlechterung der Bruchdehnung. Allerdings wiesen die unbehandelten Propyl-Copolymere mit Bruchdehnungen über 300% und Formänderungen um die 30% vergleichbare Werte wie die getemperten Butyl-Copolymere auf. Das Pentyl-Copolymer wies hingegen so niedrige Bruchdehnungswerte auf, dass lediglich ein Copolymer untersucht wurde und keine weiteren Anstrengungen mit diesem PPX-Derivat unternommen wurden.

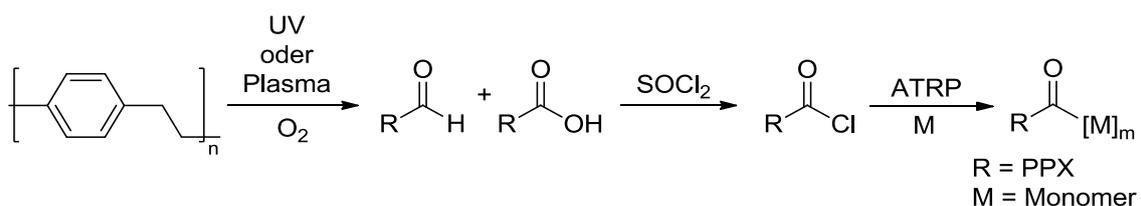
WAXS-Messungen der Butyl-Copolymere zeigten einen Rückgang der Kristallinität durch das Tempern und erklärten die verbesserten mechanischen Eigenschaften nach der thermischen Behandlung. Um den zusätzlichen Arbeitsschritt des Temporns überflüssig zu machen, wurde untersucht, ob ein Copolymer aus verschiedenen Alkyl-Derivaten die Kristallisation unterbindet. Erste Untersuchungen eines Butyl-Pentyl-Copolymers lieferten jedoch weder bei den Analysen der mechanischen Eigenschaften noch bei den WAXS-Untersuchungen einen eindeutigen Hinweis, ob eine Verringerung der Kristallinität erreicht wurde.

3.4. Oberflächenmodifizierung von PPX

3.4.1. Motivation und Konzept

Neben der bereits ausführlich besprochenen Erzeugung superhydrophober PPX-Oberflächen besteht auch ein Interesse an der Erzeugung hydrophilerer und funktionalisierter PPX-Oberflächen. Die Bedeutung von PPX für medizinische Anwendungen wurde mehrfach herausgestellt und die Kontrolle der Oberflächeneigenschaften könnten zu weiteren Verbesserungen und Anwendungen für PPX im medizinischen Sektor führen. So könnte die kontrollierte oder gezielte Medikamentenfreisetzung aus medizintechnischen Geräten ein potenzieller Anwendungsbereich sein.

In Kapitel 2.1.4 wurde bereits auf die Behandlung von PPX mit UV-Licht oder Plasma eingegangen. Diese Behandlungen führten zur Oxidation des PPX und zur Bildung hydrophiler Gruppen wie Aldehyd- oder Carbonsäuregruppen insbesondere an der Oberfläche. Diese funktionellen Gruppen ermöglichen eine einfach zugängliche Modifikation an der Oberfläche durchzuführen und je nach den gestellten Anforderungen spezifische Eigenschaften zu erzeugen. So lassen sich Carbonsäuren leicht in Säurechloride überführen, welche aufgrund des induktiven Effektes des Chlors deutlich reaktiver sind. Die neu erzeugten Säurechloride können schließlich als Makroinitiator für die „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP) dienen (Schema 7). So kann eine Vielzahl unterschiedlicher Monomere auf das PPX grafted werden und die Eigenschaften der PPX-Oberfläche werden maßgeschneidert hergestellt.



Schema 7: Schematische Darstellung der Oberflächenfunktionalisierung von PPX durch die Oxidation mit UV-Licht oder Plasma, Umsetzung zum Säurechlorid und aufpfropfen eines anderen Monomers.

Im folgenden Teil soll die Oxidation von PPX mit UV-Licht und Plasma, die Umsetzung zum Säurechlorid und das „grafting from“ mit Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM) genauer untersucht werden. Dabei wurde PNIPAM ausgewählt, da dieses Polymer mit seiner LCST (*lower critical solution temperature*) interessant für medizinische Anwendungen ist.

3.4.2. Oxidation mit UV-Licht

Pruden *et al.* gaben die maximale Dosis der Bestrahlung zur Erzeugung hydrophiler Gruppen auf der PPX-Oberfläche mit 10.000 mJ/cm^2 an, sodass mit der hier verwendeten Lichtquelle diese Dosis innerhalb weniger Minuten erreicht werden sollte¹⁰³. PPX-C-Filme wurden unterschiedlich lang mit UV-Licht bestrahlt und anschließend der Erfolg der Oxidation mit IR-Spektroskopie überprüft. In Abbildung 86 A sind der Übersicht halber lediglich die IR-Spektren eines unbehandelten PPX-C Filmes, und von Filmen nach einer Bestrahlung von zehn Sekunden und nach 280 Minuten zu sehen. Bei keiner der untersuchten Proben konnten Schwingungen einer Carbonyl-Verbindung bei etwa 1700 cm^{-1} nachgewiesen werden. Daraufhin wurde der Abstand der Probe zur Lampe verringert und auch nach sechs Stunden Bestrahlung konnten noch immer keine Carbonyl-Schwingungen nachgewiesen werden. Es wurde gezeigt, dass die chemische Veränderung hauptsächlich in den oberen 200 nm des PPX-Filmes erfolgten¹⁰³. Da der IR-Strahl aber mehrere Mikrometer in den Film eindringt und das Spektrum ein gemittelter Wert ist, könnte es sein, dass die Carbonyl-Schwingungen nicht sichtbar waren. Neben der IR-Spektroskopie wurden die Filme nach der UV-Bestrahlung auch mittels Kontaktwinkelmessungen gegen Wasser untersucht. Diese sollten durch die polaren Gruppen kleiner werden. Der Kontaktwinkel war mit 82° nahezu identisch mit denen eines unbehandelten Filmes mit einem Kontaktwinkel von 84° , sodass auch dieses Ergebnis nicht auf Carbonylgruppen an der Oberfläche des Filmes schließen ließ. Zusätzlich wurden die Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und dem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. In den REM-Aufnahmen wurden keine Unterschiede zwischen den Proben vor und nach der Beschichtung sichtbar (Abbildung 86 C + D). Während die Rauigkeitsanalyse mit dem AFM eine leichte Zunahme der Rauigkeit offenbarte (Abbildung 86 B).

Obwohl keine Carbonyl-Gruppen auf der Oberfläche der PPX-Filme nachgewiesen werden konnten, wurden diese für weitere Experimente eingesetzt. Dabei war zu beachten, dass die Filme nach der Bestrahlung umgehend weiterverarbeitet wurden, da in früheren Untersuchungen mit Plasma behandelten Filmen eine Erholung der Filme, d.h. ein Verlust der hydrophilen Gruppen, beobachtet wurde⁹⁶. Die Filme wurden für 16 Stunden in reinem Thionylchlorid eingelegt um die Säurechloride zu erzeugen. Die Proben wurden anschließend aufgrund der hohen Reaktivität von Säurechloriden lediglich im Vakuum getrocknet, ehe sie in die Reaktionslösung der ATRP gegeben wurden.

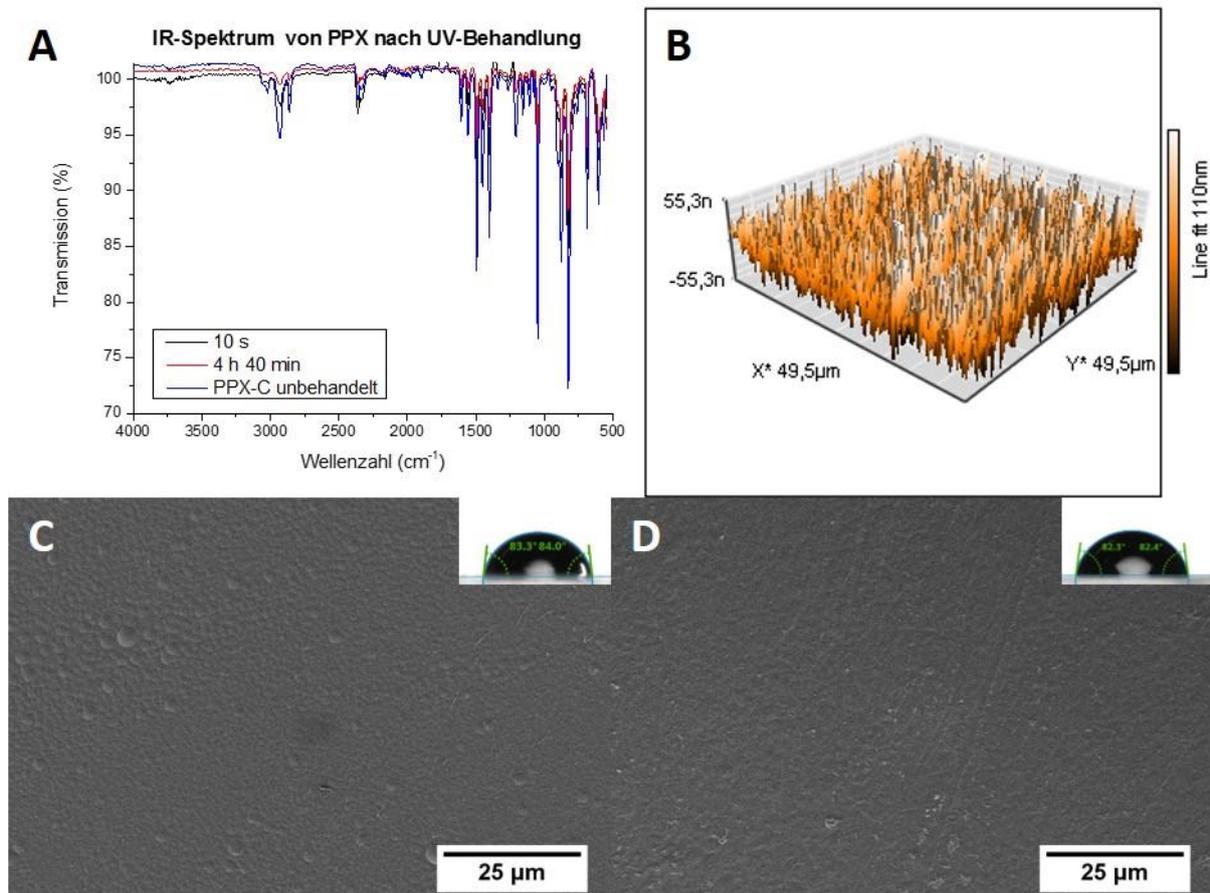


Abbildung 86: IR-Spektren von PPX-C vor und nach der UV-Bestrahlung zeigten keine Carbonyl-Banden (A). Die Untersuchung der Oberflächen zeigten, dass diese durch die UV-Behandlung etwas rauer wurde (B). Wohingegen REM-Aufnahmen und Kontaktwinkelmessungen der Filme vor (C) und nach (D) der UV-Bestrahlung keine Unterschiede zeigten.

Die Proben wurden nach der ATRP intensiv mit Wasser und Ethanol gewaschen um freies Polymer von der Oberfläche zu entfernen. Anschließend wurden die Proben mittels IR, Kontaktwinkelmessung und REM untersucht. Abbildung 87 A zeigt das IR-Spektrum nach der ATRP. Deutlich waren nun die Schwingungen einer Carbonyl-Gruppe bei 1647 cm^{-1} zu sehen. Außerdem war eine schwache Bande bei etwa 3300 cm^{-1} zu sehen, welche der Valenzschwingung der N-H-Bindung zugeordnet werden konnte. Da PNIPAM ein thermoresponives Polymer mit einer LCST bei 32 °C ist, wurde der Kontaktwinkel gegen Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (Abbildung 87 B). Bei niedrigen Temperaturen besitzen LCST-Polymer einen niedrigeren Kontaktwinkel, während bei Temperaturen über der LCST ein höherer Kontaktwinkel vorliegt, da das Polymer ausfällt und das Wasser nicht mehr zwischen den Molekülketten ist. Hier war ein deutlich steigender Kontaktwinkel von 64° auf 78° mit steigender Temperatur zu erkennen. Die erhaltenen Kontaktwinkel waren für PNIPAM

insgesamt recht hoch im Vergleich zum Literaturwerte von 45° bei 10°C .⁹¹ Dies hing vermutlich mit der sehr geringen grafting-Dichte zusammen. REM-Aufnahmen bestätigten diesen Verdacht, da nur an einigen Stellen PNIPAM in sehr großen Domänen auf dem PPX-Film zu sehen war (Abbildung 87 C).

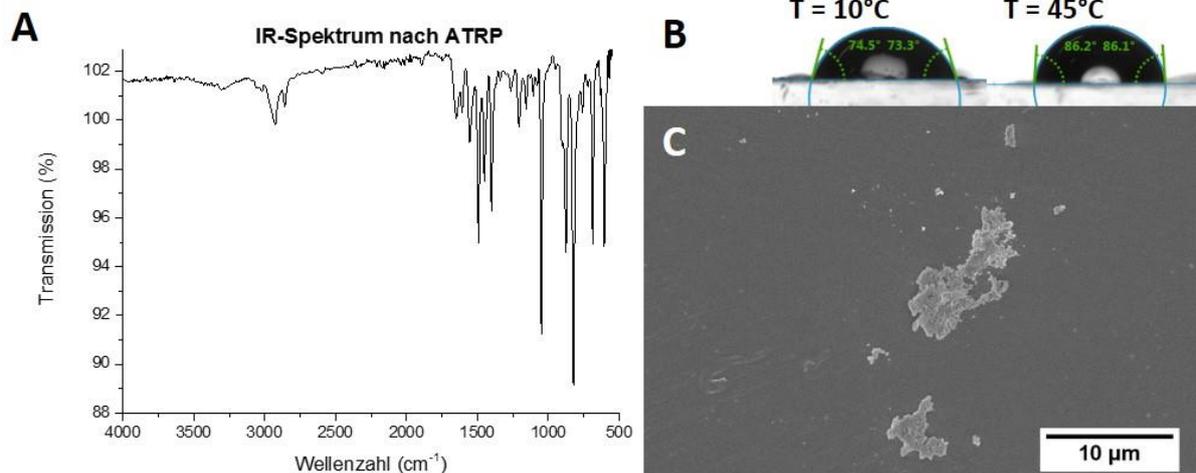


Abbildung 87: Das IR-Spektrum wies nach der ATRP neue Banden auf, welche dem PNIPAM zugeordnet werden konnten (A). Temperaturabhängige Kontaktwinkelmessungen ließen ebenfalls auf die Anwesenheit von PNIPAM schließen (B). REM-Aufnahmen zeigten ebenfalls die Anwesenheit eines aufgefropften Polymers (C).

3.4.3. Oxidation mit Plasma

Neben der Oxidation mit UV-Licht, ist dies auch mit Plasma möglich, was ebenfalls untersucht wurde. Dazu wurden PPX-Filme für unterschiedliche Zeiten mit Luft-Plasma behandelt und anschließend mittels IR-Spektroskopie und Kontaktwinkelmessungen untersucht. Abbildung 88 A zeigt die IR-Spektren nach der Plasma-Behandlung. Weder nach fünf Minuten noch nach 15 bzw. 30 Minuten konnte eine Carbonyl-Schwingung in den Spektren gefunden werden. Auch hier könnte wieder die hohe Eindringtiefe des IR-Strahles dazu führen, dass die Schwingungen nicht sichtbar waren. Diesmal zeigten Kontaktwinkelmessungen eindeutig einen geringeren Kontaktwinkel als bei einem unbehandeltem PPX-Film. Der Referenzfilm hatte einen Kontaktwinkel von 82° während der Plasma-behandelte Film lediglich einen Kontaktwinkel von 63° aufwies. Dies deutete auf den erfolgreichen Einbau von polaren Gruppen wie Carbonylgruppen hin.

Des Weiteren wurden die Filme erneut mit dem REM und AFM untersucht und diese Analysen zeigten eindeutig, dass die Plasmabehandlung zu einer Zunahme der Rauigkeit führte

(Abbildung 88 B – D). Die Bildung einer Oberflächenstrukturierung nach der Plasmabehandlung wurde bereits von Golda *et al.* beobachtet⁹⁹. Obwohl die Carbonyl-Gruppen nicht mittels IR nachgewiesen werden konnten, deuteten die anderen Ergebnisse auf die Bildung der hydrophilen Gruppen hin. Daher wurde wie bei der UV-Oxidation mit der Erzeugung der Säurechloride fortgefahren.

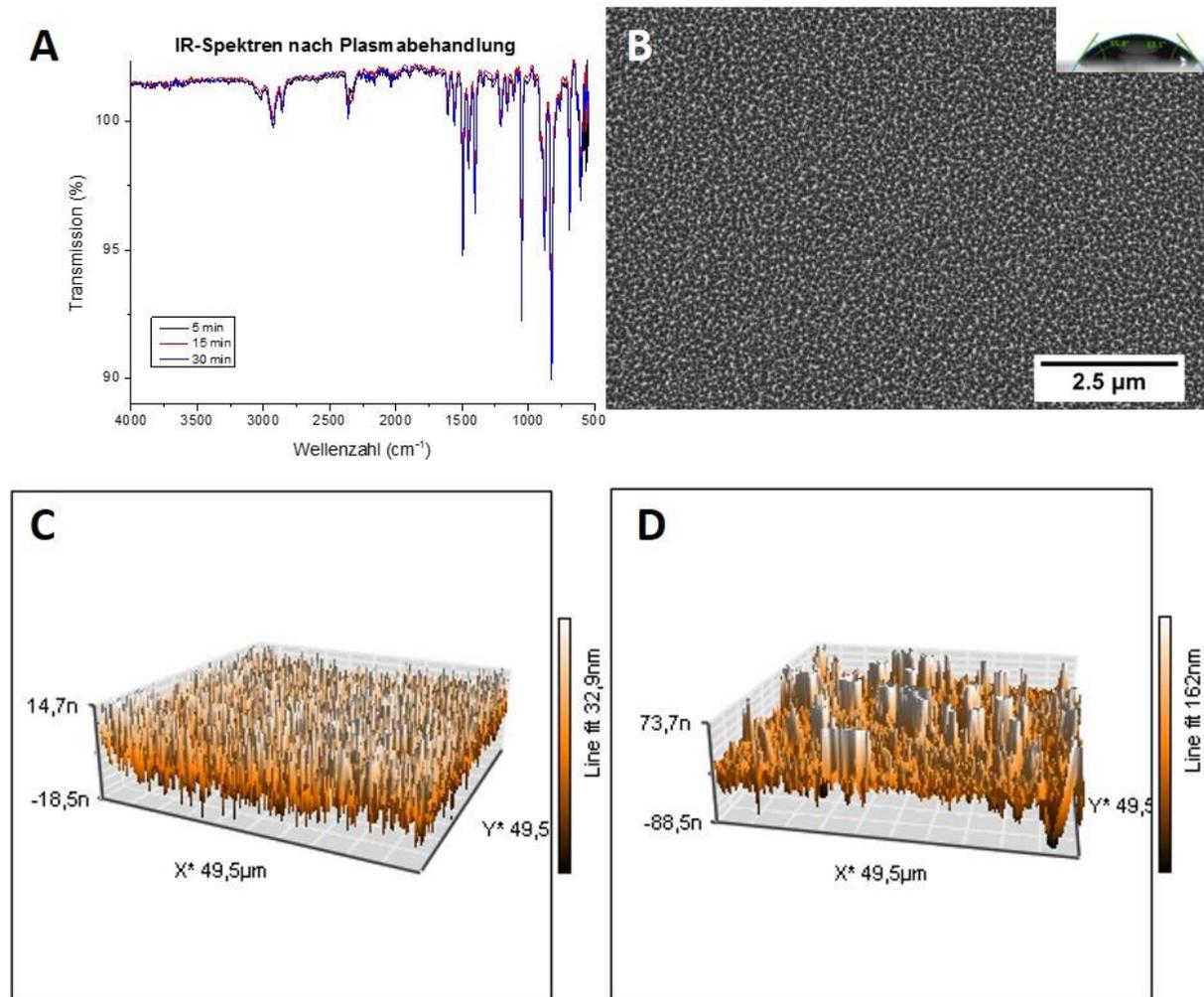


Abbildung 88: IR-Spektren von PPX-C nach der Plasmabehandlung zeigten keine Carbonyl-Banden (A). Kontaktwinkelmessungen lieferten einen stark verminderten Wert und REM-Aufnahmen offenbarten eine ausgeprägte Zunahme der Rauigkeit (B). Auch die Untersuchung der Oberflächen der Filme vor (C) und nach (D) der Plasmabehandlung zeigten, dass diese viel rauer wurden.

Nachdem die Filme über Nacht in Thionylchlorid gelagert wurden, trockneten sie im Feinvakuum ehe sie in die ATRP-Reaktionslösung gegeben wurden. Nach der ATRP wurde erneut darauf geachtet, dass die Filme ausreichend mit Wasser und Ethanol gewaschen wurden. Die IR-Analyse der Proben zeigte erneut die Banden der Carbonyl-Schwingung bei 1647 cm^{-1} und der N-H-Schwingung bei etwa 3250 cm^{-1} (Abbildung 89 A). Bei den temperaturabhängigen

Kontaktwinkelmessungen wurde diesmal ein wesentlich größerer Unterschied bei den verschiedenen Temperaturen festgestellt. So lag der Kontaktwinkel bei 10 °C bei lediglich 77° während bei 45 °C ein Kontaktwinkel von 106° vorlag. Den REM-Aufnahmen konnte entnommen werden, dass das PNIPAM in diesem Fall in wesentlich kleineren Domänen vorlag (Abbildung 89 C) als bei der UV-Oxidation. Diese Beobachtung könnte zusammen mit der wesentlich homogeneren Verteilung des PNIPAM für den größeren Unterschied der Kontaktwinkel bei unterschiedlichen Temperaturen verantwortlich sein.

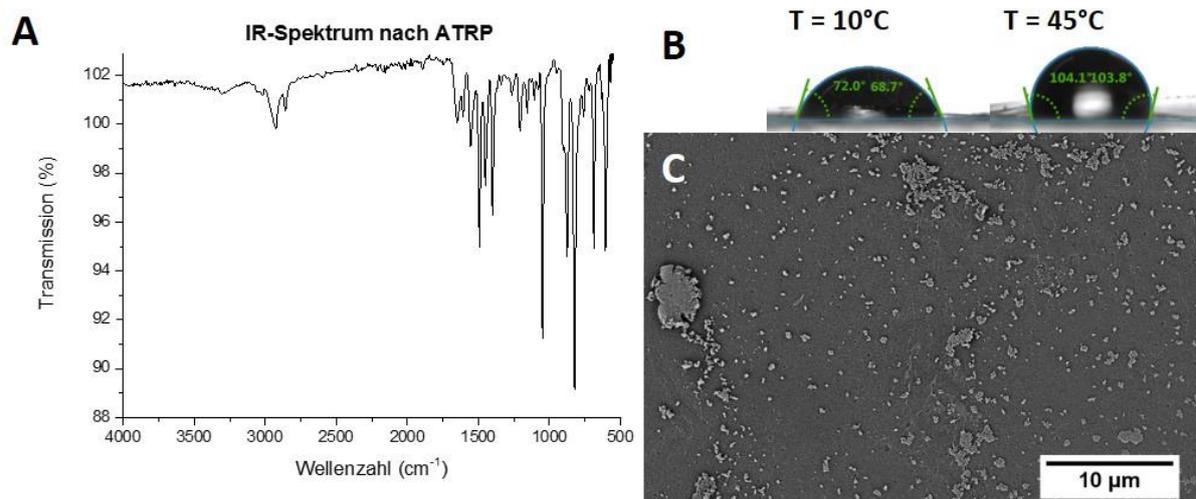


Abbildung 89: Das IR-Spektrum wies nach der ATRP neue Banden auf, welche dem PNIPAM zugeordnet werden konnten (A). Temperaturabhängige Kontaktwinkelmessungen ließen ebenfalls auf die Anwesenheit von PNIPAM schließen (B). REM-Aufnahmen zeigten ebenfalls die Anwesenheit eines aufgefropften Polymers (C).

3.4.4. Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass das Konzept der Oberflächenfunktionalisierung von PPX mittels ATRP funktionierte. Die Erzeugung eines Makroinitiators bietet für die Zukunft vielfältige Möglichkeiten zur gezielten Modifikation von PPX-Filmen. Die Funktionalisierung via Plasma- oder UV-Behandlung hat gegenüber den nasschemischen Verfahren den Vorteil, dass nicht der komplette PPX-Film sondern nur eine Seite bzw. einzelne Regionen des Filmes (bei der Verwendung einer Maske während der Bestrahlung) grafted werden können. So wäre es unter Umständen auch denkbar, die eine Seite des Filmes mit einem Polymer zu graften und anschließend die andere Seite mit einem anderen Polymer zu funktionalisieren, sodass ein strukturierter Film erzeugt wird.

4. Experimentalteil

4.1. Charakterisierungsmethoden und Instrumente

4.1.1. Differentialkalometrie (DSC)

Das thermische Verhalten der Polymere wurde mit einer Mettler Toledo DSC 821^e untersucht. Das Gerät wurde mit Indium und Zink kalibriert, die Auswertung erfolgte mit der Software Mettler STARe V 9.20. Für die Messungen wurden 5 – 10 mg Polymer in einen Aluminiumtiegel gegeben. Unter Stickstoffstrom (Flussrate 50 ml/min) wurden die Analysen mit Heiz- und Kühlraten von 20 K/min durchgeführt. Die thermische Vorgeschichte der Proben wurde eliminiert, indem diese im ersten Heizzyklus auf 200 °C erhitzt wurden. Für die Analyse wurde immer die zweite Heizkurve herangezogen.

4.1.2. Dip Coater

Tauchbeschichtungen wurden mit einem RDC 21-K Dip Coater der Firma Bungard Elektronik durchgeführt. Die Proben wurden dabei mit einer Geschwindigkeit von 90 mm/min eingetaucht und nach 5 s Verweilzeit mit der gleichen Geschwindigkeit wieder herausgezogen.

4.1.3. Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Größenbestimmungen von Partikeln wurde mittels dynamischer Lichtstreuung an einem ALV-5022F-Gerät bei 20 °C durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der After ALV Software.

4.1.4. Gaschromatographie (GC)

GC-Messungen wurden an einem Shimadzu GC-2010 Plus, ausgestattet mit einer Phenomenex Zebron ZB-5ms (30 m x 250 µm x 0.25 µm) Säule, durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mittels der Software LabSolutions Version 5.54 SP2. Der Säulenfluss betrug 1 ml/min mit Stickstoff als Trägergas. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von 80 – 300 °C bei einer Heizrate von 15 K/min und einer Injektionstemperatur von 300 °C gemessen.

4.1.5. Gaschromatographie – Massenspektrometrie (GC-MS)

GC-MS-Messungen wurden an einem 7890B GC System gekoppelt mit einem 5977A Massendetektor (Quadrupol) von Agilent Technologies durchgeführt. Zur Auswertung wurde die Software Agilent Mass Hunter B.07.01.1805 verwendet. Das Gerät war mit einer Agilent DB-5ms (30 m x 250 μm x 0.25 μm) Säule versehen. Der Säulenfluss betrug 1 ml/min mit Helium als Trägergas. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von 80 – 300 °C bei einer Heizrate von 15 K/min und einer Injektionstemperatur von 300 °C gemessen.

4.1.6. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molekulargewichte der Polymere wurden mittels GPC-Analysen in Chloroform untersucht. Die Konzentration der gemessenen Lösungen betrug 1 mg/ml. Die Auftrennung erfolgte durch zwei SDV-Trennsäulen mit einer Partikelgröße von 5 μm (PSS). Die Detektion des Signals geschah mit einem RI-Detektor SE-61 von Gynkotek. Mit einer Flussrate von 0,5 ml/min wurde bei 20 °C eluiert. Für die Kalibrierung wurden Polystyrol-Standards der Firma PSS verwendet. Die Auswertung wurde mit Hilfe der Software WinGPC 7 durchgeführt.

4.1.7. Infrarotspektroskopie (IR)

Mittels eines Digilab FT-IR Spektrometers des Typs Excalibur Series, ausgestattet mit einer ATR-Einheit bestehend aus einem ZnSe Kristall, wurden IR-Spektren aufgenommen. Die Daten wurden mit der Software WinIRPro Version 3.3.1.014 ausgewertet.

4.1.8. Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 300 A aufgenommen. Dazu wurden die Proben in deuterierten Lösungsmitteln gelöst. Die Auswertung erfolgte mit der Software MestReNova Version 6.1.0.

4.1.9. Kontaktwinkelmessungen

Kontaktwinkelmessungen wurden an einem Drop Shape Analyzer (Modell DAS 25S) der Firma Krüss mit Hilfe der Software Advance Drop Shape Version 1.3.1.0 durchgeführt. Dazu wurde

der Wassertropfen auf der Probe abgesetzt und mittels eines Modells, welches die Tropfenkontur am besten beschreibt, gefittet. Der Kontaktwinkel ist definiert als der Winkel zwischen der gefitteten Tropfenkontur am Dreiphasenpunkt und der Probenoberfläche. Für jede Probe wurden 5 – 10 Wassertropfen mit einem Volumen von 5 μl fünffach gemessen, sodass sich der Kontaktwinkel einer Probe aus 25 – 50 Einzelmessungen ergab.

4.1.10. Lichtmikroskopie mit Digitalkamera

Mikroskopaufnahmen wurden an einem Keyence VHX-100 mit einem VH-Z500 Objektiv-aufsatz aufgenommen. Die Bearbeitung der Bilder erfolgte mit der Software ImageJ Version 1.48v.

4.1.11. Mikrocomputertomografie ($\mu\text{-CT}$)

Mikrocomputertomografieaufnahmen wurden an einem Bruker SkyScan 1072 aufgenommen. Die Scanparameter waren 60x, 29 kV, 172 μA und eine 180° Rotation mit 0,23° Schritten. Die Bildbearbeitung erfolgte mit der Software MAVI Version 14.1.

4.1.12. Oberflächenmodifizierung im Plasmaofen

Für die Aktivierung der PPX-Oberflächen wurden die Proben im Plasmaofen MiniFlecto PC-MFC der Firma Plasma Technology für 45 Minuten mit einem Luftplasma behandelt.

4.1.13. Profilometrische Schichtdickenbestimmung

Um die Schichtdicke der PPX-Proben zu bestimmen wurde ein Referenzobjektträger mit den Proben beschichtet. Der PPX-Film auf dem Referenzobjektträger wurde an drei Stellen mit einem Skalpell eingeschnitten und die Höhe der Schnitte mittels eines Veeco Dektak 150 gemessen. Die Auswertung erfolgte mit der Software Dektak Version 9.2 von Veeco Instruments Inc.

4.1.14. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Charakterisierung der Fasern und Oberflächen wurde das Rasterelektronenmikroskop Zeiss Leo 1530 verwendet. Die Proben wurden vor den Messungen mit 1,3 – 2 nm Platin mit einem Cressington Sputtercoater 208 HR bedampft. Die Beschleunigungsspannung bei Messungen betrug 2 – 3 kV.

Die mechanische Stabilität von PPX-beschichteten offenzelligen Schäumen wurden an einem Zeiss EVO MA15 bei Beschleunigungsspannungen von 10 kV untersucht. Die Proben wurden vorher mit Kohlenstoff bedampft um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Ein computergesteuertes Zug-/Druckmodul 5kN von Kammrath & Weiss wurde zum Komprimieren der Proben im REM verwendet. Die zylindrischen Schäume (Länge: 2 cm; Durchmesser: 1,8 cm; Dichte: 7 g/l) wurden mit unterschiedlichen Dicken PPX beschichtet, zwischen zwei Metallplatten im Druckmodul fixiert und drei Punkte in der Mitte jeder Probe wurden untersucht. In 5%-Schritten wurden die Proben komprimiert und die gewählten Punkte nach jedem Kompressionsschritt überprüft. Die maximale Kompression betrug 55%.

4.1.15. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Oberflächenrauigkeit der Proben wurde mit Hilfe eines Nanosurf easyScan 2 Rasterkraftmikroskop charakterisiert. Die Auswertung erfolgte mit der Software Nanosurf easyScan Version 1.3.

4.1.16. Thermogravimetrische Analysen (TGA)

Thermogravimetrische Analysen wurden mittels einer Libra F1 TG209 von Netzsch durchgeführt. Für die Auswertung wurde die Software Proteus - Thermal Analysis Version 6.1.0 von Netzsch verwendet. Die Messungen wurden bei einem Stickstoffstrom von 50 ml/min ausgeführt. 5 – 10 mg der Probe wurden in einen Aluminiumoxidtiegel von 25 auf 800 °C erhitzt. Die Heizrate betrug 10 K/min.

4.1.17. Bestrahlung der Proben mit UV-Licht

Mit der UVAHAND 250 Lampe der Firma Hönle wurden die PPX-Filme bestrahlt. Die Intensität der Lampe ist mit 250 mW/cm^2 angegeben. Die Entfernung zwischen der Probe und dem Strahler betrug 15 cm, während die Bestrahlungszeit variiert wurde.

4.1.18. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit wurde an einer Hot Disk TPS 2500S, ausgestattet mit einem Kapton isolierten C5465 Sensor (Radius 3,189 mm), bestimmt. Ein externer PT100 Sensor maß die Umgebungstemperatur und eine Methode für Bulk-Materialien mit einer Messzeit von 10 s und einer Heizkraft von 5 mW wurde verwendet. Die erhaltenen Datenpunkte wurden mit der Software Hot Disk Thermal Analyzer Version 7.2.8 ausgewertet. Die Proben hatten eine Größe von 16 x 16 x 11 mm.

4.1.19. Zug-Dehnungs-Messungen

Die mechanischen Eigenschaften wurden mit dem Gerät Zwick/Roell Z0.5, ausgestattet mit einem Kraftnehmer Typ KAF-TC (Nennlast 200 N) und der Software testXpert II V3.0, bestimmt. Die Bruchdehnung wurde mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min gemessen. Die zyklischen Belastungstests wurden ebenfalls mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min bei einem Preload von 0,001 mPa durchgeführt. Die Proben wurden 20 Mal um 100% gedehnt, wobei die Probe bei jedem Zyklus für fünf Sekunden bei der 100%igen Dehnung und 0%igen Dehnung gehalten wurde. Die Probenkörper wurden mit einer Stanze von Rayran in der Knochenform gemäß ISO 5272-1BB hergestellt.

4.1.20. Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS)

Untersuchungen der Kristallinität der PPX-Proben wurden an einem Bruker D8 Advance mit monochromatischer Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Messdaten wurden mit der Software Bruker DIFFRAC plus XRD Commander (Version 2.6.1) aufgenommen. Die Proben wurde auf einem Glasobjektträger in Form eines Filmes fixiert und in Reflexion von $5^\circ - 80^\circ$ in Schritten von $0,05^\circ$ gemessen. Die Messzeit pro Schritt betrug fünf Sekunden.

4.2. Chemikalien

Acrylsäure	Sigma Aldrich, 99%, gereinigt durch Destillation
Aluminiumchlorid	Sigma Aldrich, $\geq 99\%$, eingesetzt wie erhalten
Ammoniumhydroxid-Lösung (25%)	Fluka, eingesetzt wie erhalten
1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-nickel(II)-chlorid	Sigma Aldrich, eingesetzt wie erhalten
1-Brombutan	Sigma Aldrich, 99%, eingesetzt wie erhalten
1-Brompentan	Sigma Aldrich, 98%, eingesetzt wie erhalten
1-Brompropan	Sigma Aldrich, 99%, eingesetzt wie erhalten
Butylacrylat	Sigma Aldrich, $\geq 99\%$, gereinigt durch Destillation
Carbon Nanotubes, multi-walled, O.D. x L 6-9 nm x 5 μm	Sigma Aldrich, 95%, eingesetzt wie erhalten
Chloroform	Sigma Aldrich, $\geq 99\%$, eingesetzt wie erhalten
4,12-Dichlor-[2.2]paracyclophan	Specialty Coatings Systems, gereinigt durch Umkristallisation aus 1,4-Dioxan
Dichlor-[2.2]paracyclophan	Specialty Coatings Systems, eingesetzt wie erhalten
Diethylether	Staub & Co. - Silbermann GmbH, technisch, gereinigt durch Destillation
Diethylether abs.	Staub & Co. - Silbermann GmbH, technisch, gereinigt durch Trocknung über Phosphorpentoxid und Destillation
Dinatriumhydrogenphosphat	Grüssing GmbH, 99%, eingesetzt wie erhalten
1,4-Dioxan	CSC Jäklechemie, technisch, gereinigt durch Destillation
Disperse Red 1	Sigma Aldrich, 95%, eingesetzt wie erhalten
Divinylsulfon	TCI, $> 96\%$, eingesetzt wie erhalten
Ethanol	CSC Jäklechemie, technisch, gereinigt durch Destillation
Ethanol abs.	Fisher Scientific, $> 99,5\%$, eingesetzt wie erhalten
Alpha-D-Glucose	Acros, $> 99\%$, eingesetzt wie erhalten
Isopropanol	CSC Jäklechemie, technisch, gereinigt durch Destillation

Experimentalteil

Kieselsäure, HDK 2000	Brenntag, eingesetzt wie erhalten
Kupfer(II)-acetat Monohydrat	Grüssing GmbH, 99%, eingesetzt wie erhalten
Kupfer(I)-chlorid	Sigma Aldrich, $\geq 99.99\%$, eingesetzt wie erhalten
Kaliumpersulfat	Sigma Aldrich, $> 99\%$, gereinigt durch Umkristallisation aus Wasser
Magnesiumspäne	Merck, $\geq 99\%$, eingesetzt wie erhalten
Magnesiumsulfat	Grüssing GmbH, 99%, eingesetzt wie erhalten
Methanol	CSC Jäklechemie, technisch, gereinigt durch Destillation
N-Isopropylacrylamid	TCI Chemicals, $> 98\%$, gereinigt durch Umkristallisation aus Toluol/Cyclohexan 6:1
[2.2]Paracyclophan	Specialty Coatings Systems, eingesetzt wie erhalten
Phosphorpentoxid	Merck, $\geq 97\%$, eingesetzt wie erhalten
Polyethylenimin, verzweigt, $M_w = 25.000$	Sigma Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Poly(vinylalkohol), $M_w = 13.000-23.000$	Sigma Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Salzsäure	Grüssing GmbH, 37%, eingesetzt wie erhalten
Silbernitrat	Sigma Aldrich, $>99,8\%$, eingesetzt wie erhalten
Styrol	Sigma Aldrich, $\geq 99\%$, gereinigt durch Destillation
Tetraethoxysilan	Sigma Aldrich, 98%, eingesetzt wie erhalten
Tetrahydrofuran	CSC Jäklechemie, technisch, gereinigt durch Destillation
Tetrahydrofuran abs.	Sigma Aldrich, 99%, gereinigt durch zweifache Destillation über Kalium
3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat (A-174)	Specialty Coatings Systems, eingesetzt wie erhalten

4.3. Chemische Gasphasenabscheidung von PPX

4.3.1. Beschichtung mit kommerziellen Labcoatern

PPX-Beschichtungen mit den kommerziell erhältlichen Präkursoren [2.2]Paracyclophan und Dichloro-[2.2]paracyclophan wurden, wenn nicht explizit erwähnt, mit kommerziell erhältlichen PPX-Beschichtungssystemen durchgeführt. Hierbei wurden zwei Maschinen der Firma Specialty Coating Systems (SCS), Indianapolis USA, verwendet. Der Labcoter® 2 PDS 2010 ist das Nachfolgemodell des Labcoter® 1 PDS 2010, wobei sich beide Maschinen in Aufbau (Abbildung 90) und Handhabung prinzipiell nicht unterscheiden.



Abbildung 90: Verwendete Labcoter PDS2010 1 (rechts) und 2 (links). Der Präkursor wurde in den Verdampfungssofen gebracht. Nach der Pyrolyse kam das gasförmige Monomer in die Verdampfungskammer, wo sich die Proben auf einem rotierenden Probenteller befanden.

Die Dicke der PPX-Beschichtung wurde über die eingesetzte Menge des Präkursors kontrolliert. Dieser wurde unter reduziertem Druck (ca. 30 mbar) bei 150 °C verdampft und bei 650 °C (PPX-N) bzw. 690 °C (PPX-C) pyrolysiert (Tabelle 23). Die Polymerisation erfolgte in der Beschichtungskammer bei Raumtemperatur. Um eine vollständige Umsetzung zu erhalten, wurde die Verdampfungstemperatur während der Beschichtung nach Unterschreiten des Basisdruckes schrittweise auf 180 °C erhöht. Zur Bestimmung der Beschichtungsdicke wurde ein Glasobjektträger in die Beschichtungskammer gelegt und die Dicke anschließend mittels Profilometrie bestimmt (siehe 4.1.13).

Tabelle 23: Zusammenfassung der Prozessparameter für die Beschichtung mit PPX-N und PPX-C in einem kommerziell erhältlichen Beschichtungssystem.

Präkursor	Basisdruck	Verdampfungstemperatur	Pyrolysetemperatur
	/ mbar	/ °C	/ °C
[2.2]Paracyclophan	~30	150	650
Dichloro- [2.2]paracyclophan	~30	150	690

4.3.2. Beschichtung mit selbstgebauter Pyrolyseapparatur

PPX-Derivate, welche aus nicht kommerziell erhältlichen Dimeren hergestellt wurden, wurden in einer selbst konstruierten Apparatur synthetisiert (Abbildung 91). Diese bestand aus einem Heizofen (Pyrolus AT) mit drei unabhängig regulierbaren Heizzonen. Das System wurde mittels einer Edwards 5 E5M5 Two Stage Ölpumpe evakuiert. Der Druck im System wurde an einem Vacuubrand VAP 5 Vakuum-Messgerät kontrolliert. Um zu verhindern, dass thermische Abbauprodukte in die Ölpumpe gelangten, waren zwischen der Pumpe und der Abscheidungskammer drei Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff installiert.

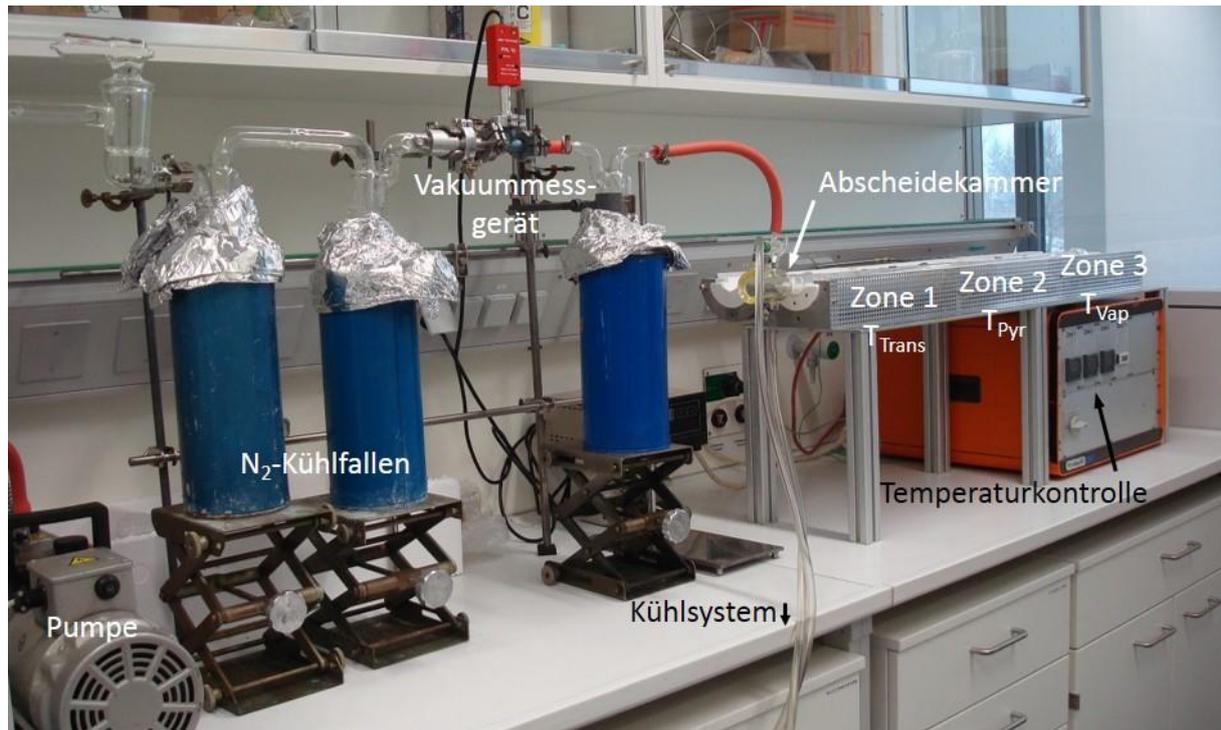


Abbildung 91: Aufbau der selbstgebauten Pyrolyseapparatur mit dem Dreizonenofen, der Abscheidekammer mit Kühlung und dem Vakuumsystem.

Das Beschichtungssystem bestand aus Glas, wobei die Sublimationskammer und Abscheidekammer aus Borosilikatglas waren, während das Pyrolyserohr aus Quarzglas bestand. Zwei unterschiedliche Designs der Abscheidekammer wurden für die PPX-Herstellung verwendet. Bei dem ersten Modell handelte es sich um eine doppelwandige Glaskammer, bei der das Kühlmittel durch die Ummantelung geleitet wurde, um die Abscheidetemperatur zu kontrollieren. Bei dem zweiten Modell wurde das PPX auf einem Metallblock mit Kühlmittelanschluss, bei welchem ebenfalls die Temperatur kontrolliert werden konnte, abgeschieden. Dieser wurde senkrecht zum Pyrolyserohr in einer Glaskammer befestigt. Zur Kontrolle der Abscheidetemperatur wurde die Abscheidekammer bzw. der Metallblock mit einem Kryostaten (Haake K40) verbunden. Um die Ausbeute an PPX zu optimieren, wurden die Glasteile außerhalb des Pyrolyseofens mit einem Heizband ausgestattet, damit sich das PPX erst in der Abscheidekammer bildete.

4.4. Allgemeine Arbeitsvorschriften

4.4.1. Auftragung des Adhäsionsvermittlers

Der Adhäsionsvermittler A-174 wurde in flüssiger Form appliziert. Dazu wurde ein Volumenprozent des Adhäsionsvermittlers mit jeweils einhundert Volumenprozent Wasser und Isopropanol vermischt und für mindestens zwei Stunden gerührt. Die Substrate wurden mit Isopropanol gereinigt, getrocknet und anschließend für 30 Minuten in die Adhäsionsvermittlerlösung gelegt. Anschließend wurden die Substrate für 30 Minuten an der Luft getrocknet und kurz mit Isopropanol abgespült. Nach 30 Minuten im Trockenschrank bei 70 °C und einer Stunde bei 70 °C und vermindertem Druck konnten die Substrate beschichtet werden.

Wurden Partikel in der Adhäsionsvermittlerlösung dispergiert, wurde ähnlich vorgegangen. Da die Dispersionen in der Regel jedoch nicht entmischungstabil waren, wurden die Dispersionen mittels einer Pipette auf die Substrate aufgebracht. Der Reinigungsschritt mit Isopropanol nach dem ersten Trocknen entfiel hier, um die Partikel nicht wieder vom Substrat zu spülen.

4.4.2. PPX-Beschichtungen von porösen Strukturen

Die Beschichtungen von porösen Strukturen wie Schäumen oder Zuckerwürfel wurden in einem der SCS Labcoter durchgeführt. EPS-Proben und Zuckerwürfel wurden vor der Beschichtung über Nacht bei 50 °C und reduziertem Druck getrocknet. Anschließend wurden die Schäume auf ein Nagelbrett gespießt um eine gleichmäßige Beschichtung von allen Seiten zu gewährleisten. Das Nagelbrett mit den Proben wurde anschließend auf den rotierenden Teller in der Beschichtungskammer gestellt. Die Zuckerwürfel wurden direkt auf dem rotierenden Teller platziert.

Die Beschichtung der offenzelligen Schäume erfolgte analog zur Beschichtung der Partikelschäume. Die Schäume wurden auf einem Nagelbrett fixiert und dieses in die Beschichtungskammer gestellt.

4.4.3. Brandtests nach UL94

Die Probenkörper (125 x 15 x 22 mm) aus expandiertem Polypropylen (EPP) wurden mit etwa 2,1 µm PPX-N beschichtet. Alle 25 mm wurde eine Markierung angebracht, was die Auswertung der Brandtests erleichterte. Für die Brandtests wurden die Probenkörper waagrecht fixiert und mit einer Bunsenbrennerflamme für 10 s beflammt. Es wurden je zwei Probenkörper je Verschweißungsgrad untersucht. Neben der Gesamtbrandzeit wurde die Brandzeit für einen 25 mm-Abschnitt der Proben ausgewertet. Hierfür wurde der Bereich zwischen Millimeter 75 und 100 ausgewertet.

4.4.4. Herstellung der Elektrospinn-Lösung und Verspinnen der Lösung

Für das Elektrospinnen von Poly(butyl-*p*-xylylen) wurde eine 2,5 gew%ige Lösung in THF angesetzt und über Nacht gerührt, damit diese homogen war. Die Faserplatten wurden bei einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit von mindestens 75% und einer Temperatur von 20 °C versponnen. Der Vorschub betrug 0,4 ml/h und der Abstand der Kanüle (Durchmesser 0,9 mm) zur Gegenelektrode betrug 17 cm. Die angelegte Spannung an der Nadel lag bei 20 kV und an der Gegenelektrode bei -3 kV. Um einen kontinuierlichen Spinnprozess zu gewährleisten, musste ein Abstreifer verwendet werden, um die eintrocknenden Polymerreste von der Kanüle zu entfernen. Für die Tests der mechanischen Eigenschaften wurden die Faserplatten auf reines Latex gesponnen, während ansonsten Aluminiumfolie als Substrat diente.

4.4.5. Beladen von PPX in überkritischem Kohlenstoffdioxid (sc-CO₂)

Um PPX in Form von Filmen oder beschichteten Schäumen mit Medikamenten, Farbstoffen oder Weichmachern zu beladen, wurden diese gemeinsam mit Trockeneis und dem einzubringenden Stoff in einen Autoklav gegeben, welcher fest verschlossen wurde. Dieser wurde im Ölbad erhitzt, bis das Kohlenstoffdioxid im überkritischen Zustand vorlag. Nach der Reaktionszeit durfte der Autoklav auf Raumtemperatur abkühlen und das CO₂-Gas wurde langsam abgelassen. Je nach Beladungsstoff wurden die Proben durch Spülen mit Lösungsmittel gereinigt oder direkt ohne Aufreinigung verwendet.

4.4.6. Antibakterielle Tests

Die antibakteriellen Tests der hergestellten Kristalle erfolgten in Anlehnung an den Schüttelflaschentest und den Kirby-Bauer-Test mit dem gramnegativen Bakterium *Escherichia Coli* (*E.Coli*) und dem grampositiven Bakterium *Bacillus Subtilis* (*B.Subtilis*).

Für den Schüttelflaschentest wurden 40 mg der zu untersuchenden Probe mit 2 ml einer Bakteriensuspension ($1 \cdot 10^5$ CFU/ml) versetzt und zu Beginn sowie nach definierten Zeitabständen jeweils 100 μ l der Suspension auf Agarplatten ausgestrichen. Zusätzlich wurden eine reine Bakteriensuspension und eine Referenzprobe mit einer antibakteriellen Substanz ausgestrichen. Von diesen drei Proben wurde des Weiteren eine zehnfache Verdünnung angesetzt und ebenfalls ausgestrichen. Die Agarplatten wurden für 24 h bei 37 °C inkubiert, um anschließend die Bakterienkolonien auszuzählen.

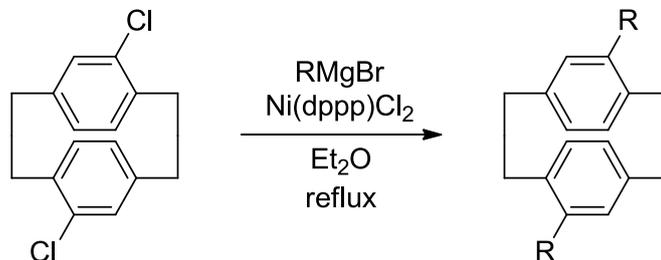
Der Kirby-Bauer-Test wurde verwendet, um das Leaching aus den Proben zu untersuchen. Dazu wurden 100 μ l einer Bakteriensuspension mit einer Bakterienkonzentration von $1 \cdot 10^8$ CFU/ml auf Agarplatten inokuliert. Anschließend wurden die Proben auf die Agarplatten gelegt und für 18 h bei 37 °C inkubiert. Die Probenkörper wurden nach der Inkubationszeit abgehoben, um den Hemmhof auf der Agarplatte sichtbar zu machen. Ein Ösenabstrich der Fläche unterhalb der Probenkörper wurde auf einer neuen Agarplatte ausgestrichen, um zu überprüfen, ob tatsächlich alle Bakterien abgetötet wurden. Die Bestimmung erfolgte für jede Probe dreifach.

4.4.7. Oberflächenfunktionalisierung von PPX durch grafting from mittels ATRP

Die PPX-Filme wurden mit UV-Licht oder Plasma behandelt und umgehend in reines Thionylchlorid eingelegt. Nach 16 h im Thionylchlorid wurden die Filme in einen ausgeheizten Kolben gegeben und im Feinvakuum für mehrere Stunden getrocknet. In einem weiteren Kolben wurden 16 mg Kupfer(I)-chlorid und 36 μ l 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin (HMTETA) vorgelegt und fünf Minuten lang miteinander zur Reaktion gebracht. Anschließend wurden 10 ml absolutes THF hinzugegeben. In einem dritten Kolben wurden 1,7 g *N*-Isopropylacrylamid mit 10 ml THF versetzt. Nach zehn Minuten wurden die NIPAM-Lösung und die CuCl/HMTETA-Lösung zum PPX-Film gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen und die Filme nach Beendigung der Reaktion durch mehrmaliges Waschen in Ethanol und Wasser gereinigt.

4.5. Synthesen von DPX-Monomeren und PPX-Polymeren

4.5.1. Synthese von 4,12-Dialkyl-[2.2]paracyclophan



Name	Molekulargewicht / g* mol^{-1}	Äquivalente	Menge / mmol	Gewicht / g	Volumen / ml
4,12-Dichlor- [2.2]paracyclophan	277,19	1,0	72,0	20,0	-
Magnesium	24,31	5,0	360	8,77	-
1-Bromalkan	-	5,0	360	-	-
Ni((dppp)Cl ₂)	542,05	-	-	-	-
Diethylether abs.	74,12	-	-	-	275

8,77 g (0,36 mmol, 5,0 äq.) Magnesium wurden unter Argonatmosphäre mit etwas Iod stark erhitzt um dieses zu aktivieren. Nachdem das Magnesium wieder abgekühlt war, wurden 75 ml abs. Diethylether hinzugegeben und das Ganze auf 0 °C heruntergekühlt. 5,0 äq. 1-Bromalkan wurden in 110 ml abs. Ether gelöst und langsam zum Magnesium getropft. Nach der vollständigen Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 1 h unter Reflux gerührt. Das übriggebliebenen Magnesium wurde abfiltriert und die erhaltene Grignard-Lösung wurde langsam bei 0 °C zu einer Lösung aus 20,0 g (72,0 mmol, 1,0 äq.) 4,12-Dichlor[2.2]paracyclophan und 6 mol% [1,3-bis(diphenylphosphino)propan] nickel(II) chlorid (Ni((dppp)Cl₂)) in 90 ml abs. Ether getropft. Nach der vollständigen Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, ehe dies unter Reflux fortgesetzt wurde. Der Umsatz wurde mittels GC-Analysen verfolgt und unter Umständen wurde etwas mehr Katalysator hinzugegeben. Nach der vollständigen Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C heruntergekühlt und langsam mit 2M Salzsäure gequencht bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinte

organische Phase wurde jeweils zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert, sodass das Produkt als farblose Kristalle erhalten wurde.

4.5.1.1. Analytik von 4,12-Dipropyl-[2.2]paracyclophan

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃: δ = 0,9 (t, 6H, J = 7,3 Hz, CH₃), 1,38-1,51 (m, 4H, CH₂), 2,18-2,30 (m, 2H, CH₂), 2,52-2,64 (m, 2H, CH₂), 2,68-2,81 (m, 2H, CH₂), 2,95-3,04 (m, 4H, CH₂), 3,26-3,38 (m, 2H, CH₂), 6,10 (d, 2H, J = 1,7 Hz, CH), 6,30 (d, 2H, J = 8,5 Hz, CH), 6,57 (dd, 2H, J = 1,9; 7,7 Hz, CH) ppm.

¹³C-NMR: 75 MHz, CDCl₃: δ = 14,37 (CH₃), 23,83 (CH₂), 33,11 (CH₂), 33,74 (CH₂), 36,95 (CH₂), 126,66 (CH), 133,65 (CH), 134,72 (CH), 137,36 (q-C), 139,34 (q-C), 142,24 (q-C) ppm.

IR: ν = 588 (m), 659 (s), 710 (s), 744 (m), 784 (m), 864 (m), 899 (m), 932 (m), 987 (w), 1038 (w), 1093 (m), 1196 (w), 1246 (w), 1249 (w), 1372 (m, CH₃-Deformationsschw.), 1412 (m), 1447 (m, CH₂ & CH₃-Deformationsschw.), 1481 (m, CH₂ & CH₃-Deformationsschw.), 1589 (m), 1654 (w), 2860 (s, CH₂-Valenzschw.), 2926 (s, CH₂-Valenzschw.), 2947 (s, CH₃-Valenzschw.) cm⁻¹.

4.5.1.2. Analytik von 4,12-Dibutyl-[2.2]paracyclophan

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃: δ = 0,90 (t, 6H, J = 6,8 Hz, CH₃), 1,24-1,46 (m, 8H, CH₂), 2,22-2,31 (m, 2H, CH₂), 2,55-2,64 (m, 2H, CH₂), 2,70-2,80 (m, 2H, CH₂), 2,96-3,02 (m, 4H, CH₂), 3,28-3,36 (m, 2H, CH₂), 6,10 (d, 2H, J = 1,7 Hz, CH), 6,30 (d, 2H, J = 7,7 Hz, CH), 6,58 (dd, 2H, J = 1,9; 7,7 Hz, CH) ppm.

¹³C-NMR: 75 MHz, CDCl₃: δ = 14,19 (CH₃), 22,85 (CH₂), 32,88 (CH₂), 33,10 (CH₂), 33,75 (CH₂), 34,50 (CH₂), 126,61 (CH), 133,66 (CH), 134,62 (CH), 137,26 (q-C), 139,32 (q-C), 142,41 (q-C) ppm.

IR: $\nu = 558$ (m), 660 (s), 707 (s), 740 (m), 782 (m), 799 (m), 870 (s), 890 (m), 932 (m), 987 (w), 1054 (w), 1103 (w), 1139 (w), 1207 (w), 1246 (w), 1289 (w), 1373 (m, CH₃-Deformationsschw.), 1408 (m), 1435 (m), 1463 (m, CH₂ & CH₃-Deformationsschw.), 1486 (m, CH₂ & CH₃-Deformationsschw.), 1589 (m), 2862 (s, CH₂-Valenzschw.), 2898 (m, CH₃-Valenzschw.), 2926 (s, CH₂-Valenzschw.), 2947 (s, CH₃-Valenzschw.), 3030 (w, CH-Valenzschw.) cm⁻¹.

4.5.1.3. Analytik von 4,12-Dipentyl-[2.2]paracyclophan

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃: $\delta = 0,87$ (t, 6H, $J = 6,8$ Hz, CH₃), 1,20-1,49 (m, 12H, CH₂), 2,20-2,32 (m, 2H, CH₂), 2,52-2,63 (m, 2H, CH₂), 2,69-2,81 (m, 2H, CH₂), 2,95-3,06 (m, 4H, CH₂), 3,26-3,37 (m, 2H, CH₂), 6,10 (d, 2H, $J = 1,7$ Hz, CH), 6,29 (d, 2H, $J = 7,7$ Hz, CH), 6,57 (dd, 2H, $J = 1,9; 7,7$ Hz, CH) ppm.

¹³C-NMR: 75 MHz, CDCl₃: $\delta = 14,06$ (CH₃), 22,62 (CH₂), 30,26 (CH₂), 31,90 (CH₂), 32,97 (CH₂), 33,63 (CH₂), 34,66 (CH₂), 126,47 (CH), 133,53 (CH), 134,50 (CH), 137,14 (q-C), 139,20 (q-C), 142,35 (q-C) ppm.

IR: $\nu = 567$ (m), 659 (s), 717 (s, CH₂-Deformationsschw.), 746 (s), 777 (m), 799 (m), 849 (m), 879 (s), 911 (m), 941 (m), 986 (w), 1030 (w), 1110 (w), 1152 (w), 1207 (w), 1255 (w), 1297 (w), 1373 (m, CH₃-Deformationsschw.), 1412 (w), 1434 (m), 1450 (s, CH₂ & CH₃-Deformationsschw.), 1486 (m, CH_x-Deformationsschw.), 1593 (w), 2846 (s, CH₂-Valenzschw.), 2922 (s, CH₂-Valenzschw.), 2952 (s, CH₃-Valenzschw.), 2987 (w) cm⁻¹.

4.5.2. Poly(butyl-*p*-xylylen) Synthese

2,04 g (6,36 mmol) 4,12-Dibutyl-[2.2]paracyclophan wurden in die Verdampfungskammer der selbstgebauten Pyrolyseapparatur gegeben und das System wurde anschließend für 30 Minuten evakuiert, sodass ein Druck von $2,9 \cdot 10^{-2}$ mbar vorlag. Nun wurden die Pyrolyse- und Transportzone auf 520 °C bzw. 300 °C erhitzt. Ein Thermoheizband am Verbindungsstück zwischen Transportzone und Abscheidekammer wurde auf 100 °C geheizt. Die Abscheidekammer wurde auf 0 °C abgekühlt. Die eingestellten Temperaturen wurden für eine Stunde

gehalten, ehe die Temperatur der Sublimationszone langsam auf 120 °C erhöht wurde. Nachdem kein Präkursor mehr in der Sublimationskammer vorlag, wurde die Reaktion beendet. Das Polymer wurde aus der Abscheidungskammer entfernt, in Chloroform gelöst und aus Methanol gefällt. Das gereinigte Polymer wurde für 24 h bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃: δ = 0,93-1,03 (m, 3H, CH₃), 1,36-1,51 (m, 2H, CH₂), 1,60 (s, 2H, CH₂), 2,65 (s, 2H, CH₂), 2,89 (d, 4H, CH₂ Rückgrat), 6,97-7,25 (m, 3H, CH) ppm.

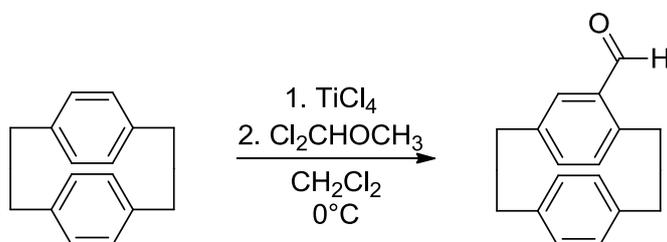
¹³C-NMR: 75 MHz, CDCl₃: δ = 14,25 (CH₃), 23,11 (CH₂), 32,70 (CH₂), 33,77 (CH₂), 34,68 (m, CH₂ Rückgrat), 37,84 (m, CH₂ Rückgrat), 126,04 (m, CH), 129,29 (m, CH), 129,50 (m, CH), 137,44 (m, q-C), 139,88 (m, q-C), 140,77 (m, q-C) ppm.

GPC: M_n: 146.000

M_w: 392.000

PDI: 2,68

4.5.3. Synthese von 4-Formyl-[2.2]paracyclophan



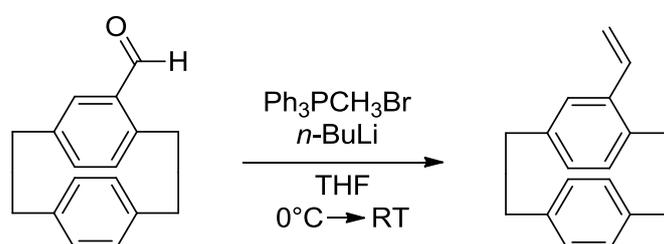
Name	Molekulargewicht / g* ^{mol} ⁻¹	Äquivalente	Menge / mmol	Gewicht / g	Volumen / ml
[2.2]Paracyclophan	208,30	1,00	75,04	15,63	-
Titan(IV)chlorid	189,68	1,81	136,81	25,95	15
(Dichlormethyl)- methylether	114,96	2,49	186,72	21,47	15
Dichlormethan	84,93	-	-	-	600

15,63 g (208 mmol, 1,0 äq.) [2.2]Paracyclophan wurden in 600 ml Dichlormethan suspendiert und auf 0 °C heruntergekühlt. Anschließend wurden 15 ml (137 mmol, 1,8 äq.) Titan(IV)chlorid tropfenweise hinzugefügt, woraufhin sich die klare Lösung orange färbte. Nach 20 min rühren wurden 15 ml (187 mmol, 2,5 äq.) (Dichlormethyl)methylether hinzuge tropft und die Lösung wurde umgehend schwarz. Nach 90 min war die Umsetzung vollständig (GC-Kontrolle) und die Reaktion wurde abgebrochen, indem das Reaktionsgemisch in 600 ml Eiswasser gegossen wurde und eine blaue Lösung wurde erhalten. Die organische Phase wurde zweimal mit je 200 ml 10%iger Salzsäure, dreimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung und zum Schluss mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, bis der pH-Wert der wässrigen Lösung neutral war. Die blass gelbe organische Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt. 17,02 g des Rohproduktes wurden erhalten. Dieses wurde in warmen Ethanol gelöst und heiß filtriert. Das Filtrat wurde über Nacht bei 5 °C gelagert und ein Feststoff fiel aus. Dieser wurde abfiltriert und das erhaltene Filtrat eingeeengt und erneut über Nacht bei 5 °C gelagert, sodass 11,98 g (68%) des Produktes ausfielen.

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃: δ = 2,90-3,31 (m, 7H, CH₂), 4,10 (m, 1H, CH₂), 6,37 (dd, 1H, J = 1,8; 7,9 Hz, CH), 6,43 (dd, 1H, J = 1,8; 7,9 Hz, CH), 6,50 (dd, 1H, J = 1,6; 7,7 Hz, CH), 6,57 (dd, 2H, J = 4,8; 11,9 Hz, CH), 6,73 (dd, 1H, J = 1,9; 7,8 Hz, CH), 7,02 (d, 1H, J = 1,9 Hz, CH), 9,94 (s, 1H, OCH) ppm.

IR: ν = 636 (s), 720 (s, CH₂-Deformationsschw.), 772 (m), 796 (s), 875 (m), 907 (m), 941 (w), 976 (w), 1102 (w), 1142 (m), 1227 (m), 1283 (w), 1409 (w), 1436 (w), 1497 (w), 1554 (w), 1590 (m), 1679 (s, C=O-Valenzschw.), 2751 (w), 2851 (w, CH₂-Valenzschw.), 2925 (m, CH₂-Valenzschw.), 3010 (w, CH-Valenzschw.) cm⁻¹.

4.5.4. Synthese 4-Vinyl-[2.2]paracyclophan



Experimentalteil

Name	Molekulargewicht / g* mol^{-1}	Äquivalente	Menge / mmol	Gewicht / g	Volumen / ml
4-Formyl[2.2]paracyclophane	236,32	1,00	25,01	5,91	-
Methyltriphenylphosphoniumbromid	357,23	1,90	47,52	16,97	-
<i>n</i> -Butyllithium (1,6 M in Hexan)	64,06	1,92	48,02	-	30
Tetrahydrofuran	68,08	-	-	-	270

16,97 g (47,5 mmol, 1,9 äq.) Methyltriphenylphosphoniumbromid wurden in 270 ml THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. 30 ml *n*-Butyllithium (1,6 M Lösung in Hexan) wurden hinzugegeben, woraufhin sich das Reaktionsgemisch orange färbte und der Feststoff langsam gelöst wurde. Die Lösung durfte auf Raumtemperatur erwärmt werden und wurde für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch erneut auf 0 °C gekühlt und 5,91 g (25,0 mmol, 1,0 äq.) 4-Formyl[2.2]paracyclophan wurde in drei gleichgroßen Portionen hinzugegeben. Die Temperatur stieg auf 5 °C und eine klare rote Lösung wurde erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach wurde die Reaktion durch die Zugabe von 100 ml Wasser abgebrochen. Ein klares, blass-gelbes Gemisch wurde erhalten. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 100 ml Chloroform gewaschen. Die vereinte organische Phase wurde dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt und 12,69 g des Rohproduktes wurden erhalten. Das Rohprodukt wurde in heißem Hexan gelöst und heiß filtriert. Über Nacht fiel ein Feststoff aus, welcher entfernt wurde und anschließend wurde das Hexan entfernt, sodass ein gelbes Öl übrigblieb. Dieses kristallisierte über Nacht aus und der Feststoff wurde aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch umkristallisiert, sodass 3,84 g (66%) 4-Vinyl[2.2]paracyclophan erhalten wurden.

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃: δ = 2,75-3,17 (m, 7H, CH₂), 3,48 (ddd, 1H, J = 1,7; 9,6; 13,2 Hz, CH₂), 5,28 (dd, 1H, J = 1,4; 10,9 Hz, CH₂), 5,53 (dd, 1H, J = 1,4; 17,4 Hz, CH₂), 6,38-6,55 (m, 6H, CH), 6,71 (dd, 1H, J = 1,7; 7,9 Hz, CH), 6,79 (dd, 1H, J = 10,9; 17,5 Hz, CH) ppm.

IR: ν = 571 (m), 633 (s), 671 (s), 718 (s, CH₂-Deformationsschw.), 749 (s), 795 (s), 795 (s), 861 (s), 903 (s), 939 (m), 993 (m), 1085 (w), 1109 (w), 1140 (w), 1151 (w), 1186 (w), 1205 (w), 1279 (w), 1306 (w), 1410 (m), 1437 (m), 1484 (m, CH₂-Deformationsschw.), 1499 (m), 1554 (w), 1590 (m), 1619 (m), 1894 (w), 2846 (m, CH₂-Valenzschw.), 2923 (s, CH₂-Valenzschw.), 3007 (m, CH-Valenzschw.), 3078 (w, CH₂-Valenzschw.) cm⁻¹.

4.5.5. Synthese von quervernetzten PPX-Polymeren

Die Copolymer wurden erzeugt, indem die Startmaterialien 4,12-Alkyl-[2.2]paracyclophan und 4-Vinyl-[2.2]paracyclophan gut vermischt in die Verdampfungskammer der selbstgebauten Pyrolyseapparatur gegeben wurden. Die gesamte Apparatur wurde anschließend für eine Stunde evakuiert. Nun wurden Pyrolyse- und Transportzone, sowie das Thermoheizband und die Abscheidungskammer auf die entsprechenden Zieltemperaturen (Tabelle 24) gebracht und für 30 Minuten durften sich die Temperaturen ausgleichen. Bei stabilen Temperaturen wurde die Verdampfungskammer langsam bis zur Zieltemperatur aufgeheizt, wodurch der Druck im System etwas stieg. Die Synthese war vollständig, wenn kein Startmaterial mehr sichtbar war. Die Apparatur durfte auf Raumtemperatur abkühlen und wurde für mindestens eine Nacht im Passivvakuum belassen, um den Einbau von Sauerstoff zu unterbinden.

Die thermische Behandlung der Proben erfolgte indem diese in einem Pyrolyserohr für mindestens 30 Minuten evakuiert wurden, ehe die Temperatur auf 350 °C gebracht wurde. Nach fünf Minuten bei dieser Temperatur wurde die Behandlung beendet und die Proben wurden für mindestens eine Nacht im Passivvakuum (d.h. der Hahn der Apparatur zur Pumpe wurde geschlossen, die Apparatur von der Pumpe abgekoppelt und ohne zu Belüften wurde die Apparatur stehen gelassen) belassen, um den Einbau von Sauerstoff zu verhindern.

Tabelle 24: Zusammenfassung der Synthesetemperaturen für die Copolymersynthesen.

Polymer	Pyrolyse- zone / °C	Transport- zone / °C	Heizband / °C	Abscheide- kammer / °C	Verdampfungs- kammer / °C
Propyl-	550	300	100	0	120
Butyl-	500	300	100	10	125
Pentyl-	500	300	100	0	130
Butyl-co- Pentyl	500	300	100	5	127

4.5.5.1. Propyl-co-Vinyl-PPX-Polymere

IR: $\nu = 576$ (w), 625 (w), 728 (w, CH₂-Deformationsschw.), 819 (s), 876 (w), 1031 (w), 1092 (w), 1159 (w), 1261 (w), 1376 (w), 1454 (m, CH₂ & CH₃-Deformationsschw.), 1500 (m), 1612 (w), 2866 (m, CH₂-Valenzschw.), 2928 (s, CH₂-Valenzschw.), 2955 (s, CH₃-Valenzschw.), 3003 (w, CH-Valenzschw.) cm⁻¹.

Thermische Eigenschaften:

Tabelle 25: Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften der Propyl-Copolymere.

	0,5% Vinyl	1,0% Vinyl	1,25% Vinyl	2,5% Vinyl
T _{5%} / °C	231	231	226	282
1.Abbaustufe / °C	185	182	178	196
Massenverlust 1.Stufe / %	9	10	11	7
2.Abbaustufe / °C	468	470	471	469
Massenverlust 2.Stufe / %	88	86	87	87
T _g / °C	-3	-5	-4	1

Mechanische Eigenschaften:

Tabelle 26: Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften der Propyl-Copolymere vor dem Tempern (oberer Teil) und nach der thermischen Behandlung (unterer Teil).

	0,5% Vinyl	1,0% Vinyl	1,25% Vinyl	2,5% Vinyl
Bruchdehnung / %	288	317	337	206
F _{max} / N	6,76	7,44	6,80	2,65
E-Modulus / GPa	0,034	0,038	0,045	0,201
Formveränderung / %	31	33	44	37
Bruchdehnung / %	277	*	293	*
F _{max} / N	2,87	*	3,96	*
E-Modulus / GPa	0,030	*	0,063	*
Formveränderung / %	41	*	41	*

*Proben während der thermischen Behandlung zerstört, sodass keine Analyse möglich war

4.5.5.2. Butyl-co-Vinyl-PPX-Polymere

IR: v = 588 (w), 631 (w), 721 (w, CH₂-Deformationsschw.), 818 (s), 879 (w), 1002 (w), 1103 (w), 1158 (w), 1377 (w), 1416 (w), 1457 (m, CH₂ & CH₃-Deformationsschw.), 1500 (m), 1612 (w), 2858 (s, CH₂-Valenzschw.), 2927 (s, CH₂-Valenzschw.), 2953 (s, CH₃-Valenzschw.), 3004 (w, CH-Valenzschw.) cm⁻¹.

Thermische Eigenschaften:

Tabelle 27: Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften der Butyl-Copolymere.

	0,5% Vinyl	1,0% Vinyl	1,25% Vinyl	2,5% Vinyl
T _{5%} / °C	231	250	224	242
1.Abbaustufe / °C	206	195	201	213
Massenverlust 1.Stufe / %	15	8	15	13
2.Abbaustufe / °C	461	462	466	465
Massenverlust 2.Stufe / %	81	87	80	83

Tabelle 28: Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften der getemperten Butyl-Copolymere.

	0,5% Vinyl	1,0% Vinyl	1,25% Vinyl	2,5% Vinyl
T _{5%} / °C	449	449	450	447
1.Abbaustufe / °C	465	466	466	465
Massenverlust 1.Stufe / %	95	95	95	95

Mechanische Eigenschaften:

Tabelle 29: Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften der Butyl-Copolymere vor dem Tempern (oberer Teil) und nach der thermischen Behandlung (unterer Teil).

	0% Vinyl	0,5% Vinyl	1,0% Vinyl	1,25% Vinyl	2,5% Vinyl
Bruchdehnung / %	136	151	193	190	129
F _{max} / N	3,80	4,54	2,78	3,55	3,23
E-Modulus / GPa	0,031	0,027	0,037	0,025	0,033
Formveränderung / %	30	25	28	25	25
Bruchdehnung / %		340	340	306	275
F _{max} / N		6,24	5,48	5,66	5,45
E-Modulus / GPa		0,047	0,035	0,046	0,054
Formveränderung / %		48	48	44	45

4.5.5.3. Pentyl-co-Vinyl-PPX-Polymer (1%-Vinylanteil)

IR: v = 584 (w), 725 (w, CH₂-Deformationsschw.), 819 (s), 886 (m), 990 (w), 1109 (w), 1159 (w), 1340 (w), 1377 (w), 1417 (m), 1455 (m CH₂ & CH₃-Deformationsschw.), 1500 (m), 1572 (w), 1612 (w), 2857 (m, CH₂-Valenzschw.), 2925 (s, CH₂-Valenzschw.), 2953 (s, CH₃-Valenzschw.), 3005 (w, CH-Valenzschw.) cm⁻¹.

Mechanische Eigenschaften:

Bruchdehnung: 57%

Maximal Kraft: 0,078 N

4.5.5.4. Butyl-co-Pentyl-co-Vinyl-PPX-Polymer (1%-Vinylanteil)

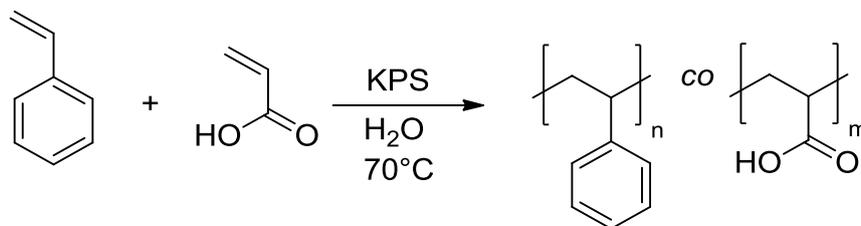
IR: $\nu = 580$ (m), 725 (w, CH₂-Deformationsschw.), 819 (s), 885 (m), 1004 (w), 1159 (w), 1203 (w), 1340 (w), 1376 (w), 1417 (w), 1456 (m CH₂ & CH₃-Deformationsschw.), 1500 (m), 1572 (w), 1612 (w), 2859 (m, CH₂-Valenzschw.), 2926 (s, CH₂-Valenzschw.), 2954 (s, CH₃-Valenzschw.), 3004 (w, CH-Valenzschw.) cm⁻¹.

Mechanische Eigenschaften:

Bruchdehnung: 129%
 Maximal Kraft: 0,66 N
 E-Modulus: 0,012 GPa
 Formveränderung: 48%

4.6. Partikel-Synthesen

4.6.1. Poly(styrol-co-acrylsäure)-Partikel



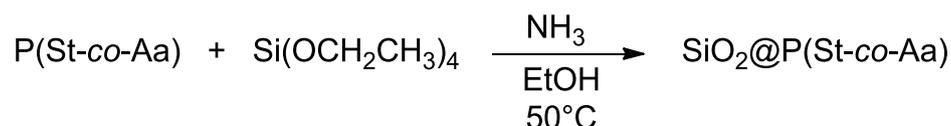
Name	Molekulargewicht / g*mol ⁻¹	Äquivalente	Menge / mmol	Gewicht / g	Volumen / ml
Styrol	104,15	1,00	96,0	10,0	11,0
Acrylsäure	72,06	0,11	11,1	0,80	0,76
Kaliumpersulfat	270,32	-	0,19	0,05	-
Wasser	18,02	-	-	-	100

In einem Dreihalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Kühler und Septum wurden 10,0 g (96,0 mmol, 1,00 äq) Styrol, 0,80 g (11,1 mmol, 0,11 äq) Acrylsäure, 50 mg (0,19 mmol)

Kaliumpersulfat und 100 ml Wasser vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde entgast, indem 30 min Argon durch die Lösung geleitet wurde. Anschließend wurde der Kolben in ein auf 75 °C vorgeheiztes Ölbad platziert. Bei einer Rührgeschwindigkeit von 350 rpm wurde das Reaktionsgemisch 20 h gerührt. Ein Teil der Emulsion wurde für die Analytik zentrifugiert und der Feststoff wurde bei 50 °C und vermindertem Druck über Nacht getrocknet. Der Rest der Emulsion wurde ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt.

IR: $\nu = 696$ (s), 753 (m), 903 (w), 1029 (w), 1178 (w), 1153 (w), 1371 (w), 1452 (m), 1493 (m), 1602 (m), 1705 (m, C=O-Valenzschw.), 1735 (m), 2919 (m, CH₂-Valenzschw.), 3023 (m, CH-Valenzschw.) cm⁻¹.

4.6.2. Silica-Poly(styrol-co-acrylsäure)-Partikel



Name	Molekulargewicht / g* ^{mol} ⁻¹	Äquivalente	Menge / mmol	Gewicht / g	Volumen / ml
Poly(styrol-co-acrylsäure) in H ₂ O	-	-	-	5,0	-
Tetraethylorthosilicat	208,32	-	5,41	1,13	1,20
Ammoniak	17,03	-	-	-	5,0
Ethanol	46,07	-	-	-	40

5,0 g der Poly(styrol-co-acrylsäure)-Partikelemulsion wurden mit 1,20 ml (5,41 mmol) Tetraethylorthosilicat (TEOS) und 40 ml Ethanol vorgelegt. 5,0 ml Ammoniak wurden nun langsam zum Reaktionsgemisch getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 50 °C erhitzt und weitere 24 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert (7000 rpm, 12 min) und der Bodensatz wurde redispergiert und anschließend

erneut zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde viermal wiederholt. Das Produkt wurde bei 50 °C und vermindertem Druck über Nacht getrocknet.

IR: $\nu = 694$ (s), 755 (m), 796 (m), 949 (m), 1069 (s), 1447 (w), 1489 (w), 1598 (w), 1736 (w, C=O-Valenzschw.), 2920 (w, CH₂-Valenzschw.), 3030 (w, CH-Valenzschw.) cm⁻¹.

4.6.3. Synthese von Silberphosphat-Partikeln (Ag₃PO₄)

100 mg Silbernitrat (AgNO₃) wurden in 6 ml destilliertem Wasser gelöst und mit 168 µl konzentrierter Ammoniak-Lösung (NH₃·H₂O) versetzt, wodurch sich die Reaktionslösung gelb färbte. Nach einiger Zeit wurde die Lösung wieder klar. 7,5 g Dinatriumhydrogenphosphat wurde in 80 ml dest. Wasser gelöst und auf 70 °C erhitzt. Die Lösung mit dem Silberdiamminkomplex ([Ag(NH₃)₂]⁺) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1 h gerührt. Bereits nach kurzer Zeit konnte ein gelber Farbumschlag beobachtet werden. Die Aufarbeitung erfolgte durch mehrmaliges Dekantieren und Waschen mit Wasser.

Oberfläche: 0,096 – 0,222 m²/g

Antibakterielle Schüttelflaschentests:

	0 h	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
10⁰ (Silberphosphat)	12	0	0	0	0	0	0
10⁻¹ (Silberphosphat)	6	0	0	0	0	0	0
10⁰ (Positivkontrolle)	0	0	0	0	0	0	0
10⁻¹ (Positivkontrolle)	0	0	0	0	0	0	0
10⁰ (Negativkontrolle)	97	92	97	103	88	96	106
10⁻¹ (Negativkontrolle)	9	12	8	12	11	10	11

Antibakterieller Kirby-Bauer-Test:

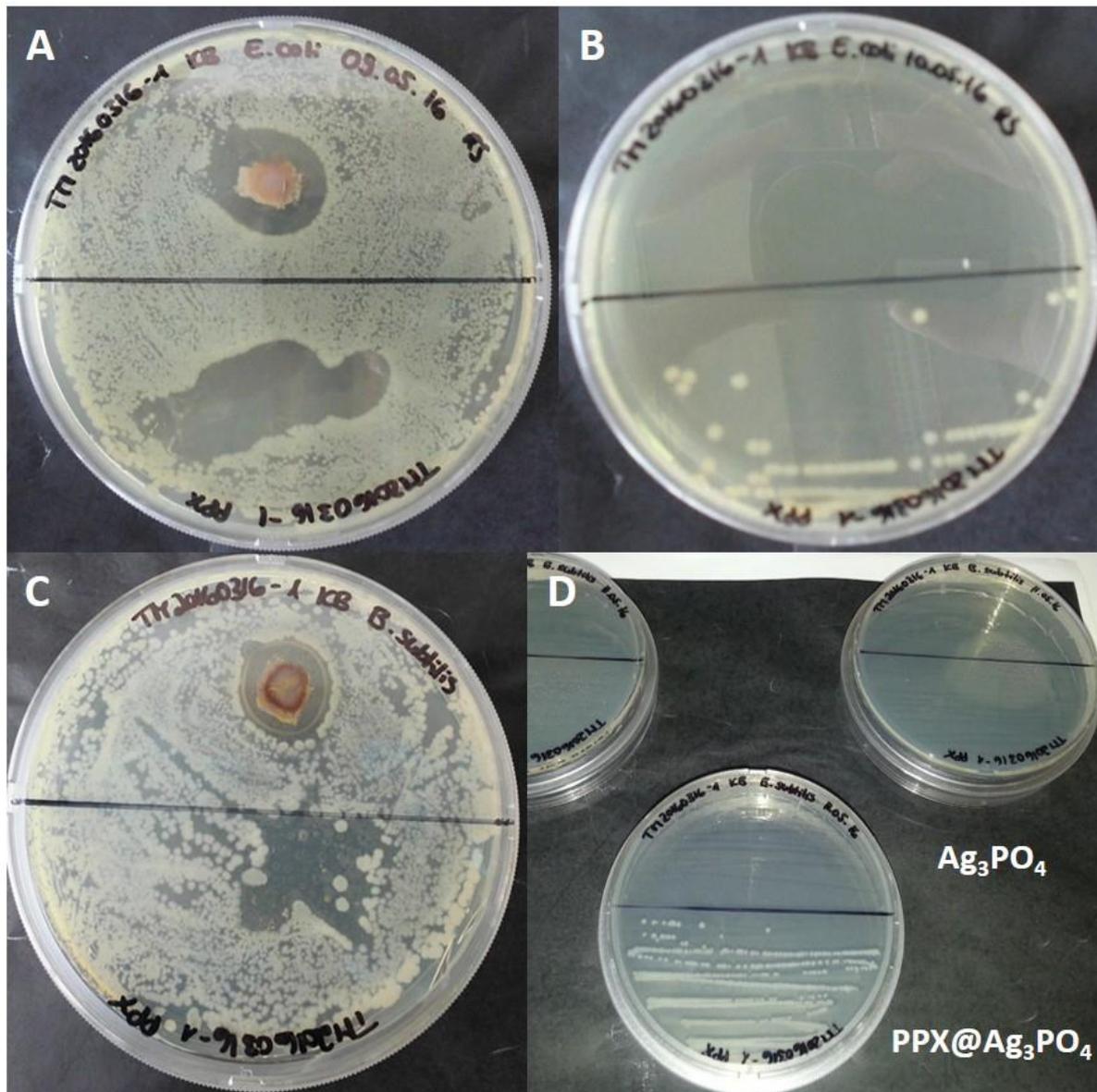


Abbildung 92: Agarplatten des Kirby-Bauer-Tests gegen *E.Coli* (A,B) und *B.Subtilis* (C,D) zeigten einen Hemmhof (A,C) sowohl für die reinen Silberphosphat-Kristalle als auch für die PPX-beschichteten. Bei Ausstrichen von unterhalb der Proben wuchsen teilweise *E.Coli* als auch *B.Subtilis* bei der Dreifachbestimmung (B,D).

4.6.4. Synthese von Kupferoxid-Partikeln (Cu₂O)

2,00 g (10 mmol) Kupfer(II)-acetat Monohydrat wurden in 200 ml Wasser gelöst und 10 min bei 70 °C gerührt. Anschließend wurden 0,18 g (1 mmol) D-Glucose zur Reaktionslösung gegeben, woraufhin sich Flocken in der Reaktionslösung bildeten. Diese wurde weitere 5 min gerührt. Nun wurde der Rührfisch entfernt und das Reaktionsgemisch für 4 h bei 70 °C gehalten. Am Boden des Reaktionsgefäßes bildeten sich rote Kristalle. Diese wurden durch

Zentrifugieren (3 min, 2500 rpm) und waschen mit Ethanol gereinigt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt und anschließend wurden die Kristalle über Nacht getrocknet.

Antibakterielle Schüttelflaschentests:

	0 h	1 h	3 h	6 h
10⁰ (Kupferoxid)	Nicht zählbar	146	10	0
10⁻¹ (Kupferoxid)	3	6	0	0
10⁰ (Positivkontrolle)	0	0	0	0
10⁻¹ (Positivkontrolle)	0	0	0	0
10⁰ (Negativkontrolle)	146	154	152	138
10⁻¹ (Negativkontrolle)	12	24	19	17

4.7. Hydrogel-Synthese

5 ml einer 4 wt%igen Poly(vinylalkohol)-Lösungen wurden mit 0,5 ml einer 1M Natriumhydroxid-Lösung versetzt und gut geschüttelt. Danach wurde, je nach gewünschter Vernetzungsdichte (Tabelle 30), der Vernetzer Divinylsulfon hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 s kräftig geschüttelt. Dem Gemisch wurde nun Zeit zum Vernetzen gegeben. Die Gelierzeit war mit 12 – 20 min sehr kurz, allerdings sollten die Gele noch länger stehengelassen werden, um eine vollständige Vernetzung zu erreichen. Zur Aufreinigung wurden die Gele mehrere Tage in destilliertes Wasser eingelegt, wobei das Wasser mehrmals gewechselt wurde.

Tabelle 30: Auflistung der benötigten Menge Divinylsulfon und der Gelierungszeit für bestimmte Vernetzungsdichten.

Vernetzungsdichte / %	Menge Vernetzer / µl	Gelierungszeit / min
15	35,7	20
30	71,8	15
45	107,7	14
60	143,6	12

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene neue Anwendungen für Poly(*para*-xylylen)-Polymere gezeigt. Dabei spielte neben der gezielten Strukturierung auf der makroskopischen Ebene auch die chemische Modifizierung im molekularen Bereich eine Rolle. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden die neuen Eigenschaften und Anwendungen hauptsächlich durch Modifikationen auf der makroskopischen Ebene erzielt. Die Beschichtung von Partikeln, mit zum Teil komplexen Strukturen, erlaubte die Erzeugung von superhydrophoben PPX-Oberflächen. Hierbei hatte die Beschichtungsdicke einen enormen Einfluss auf die erzeugte Rauigkeit und damit auch auf das Benetzungsverhalten. So sind bei Beschichtungen im Nanometerbereich sphärische Partikel von etwa 50 – 100 Nanometer Durchmesser ausreichend für die Herstellung einer superhydrophoben Beschichtung. Für Schichtdicken über einem Mikrometer mussten jedoch komplexe Partikel wie Silberphosphat-Tetrapoden verwendet werden. Bei allen verwendeten Partikeln war deren Verteilung auf dem Substrat ein kritischer Parameter und entscheidend für die wasserabweisende Wirkung. Die Herstellung einer stabilen Dispersion, welche das gleichmäßige Aufbringen der Partikel auf dem Substrat ermöglichen würde, gelang aufgrund der Größe der Partikel noch nicht und weitere Versuche zur kontrollierten Verteilung der Partikel müssen folgen.

Ein anderer Ansatz zur Erzeugung superhydrophober PPX-Oberflächen war das Elektrosponnen von löslichen Alkyl-PPXen. Dazu wurden diese bei einer sehr hohen relativen Luftfeuchtigkeit von über 70% versponnen, wodurch sich Poren auf den Fasern bildeten und die so erzeugte Rauigkeit führte zu Kontaktwinkeln von über 150°. Es konnte gezeigt werden, dass die wasserabweisenden Faservliese sehr stabil waren. Proben zeigten nach zwei Jahren Lagerung bei Standardbedingungen keine Veränderungen und auch eine thermische Behandlung, welche die Alterung der Proben simulierte, führte zu keinen Veränderungen bei der Kontaktwinkelanalyse oder der REM-Untersuchung. Durch die Verwendung eines elastischen Substrates wurde die mechanische Stabilität der Vliese nachgewiesen. Die Dehnung der Proben um 100% hatte keinerlei Auswirkung auf deren superhydrophobes Verhalten.

Die einzigartige Herstellungsmethode von PPX nach der Gorham-Methode erlaubte die Beschichtung von komplexen Strukturen wie Schäumen. Dabei zeigte sich, dass die Monomergasmoleküle in das Innere von Partikelschäumen diffundieren können. Das Entfernen des Matrixpolymers führte so zur inversen Schaumstruktur und erlaubte die Sichtbarmachung der

Hohlräume und Defekte des Schaumes. Der Transfer dieses Konzeptes auf andere poröse Template wie Zuckerwürfel erlaubte schließlich die Herstellung von ultraleichten PPX-Schäumen mit außergewöhnlichen Eigenschaften. Diese Schäume zeigten mit Wärmeleitfähigkeiten von 28 mW/m K Isolationseigenschaften wie kommerziell erhältliche Dämmmaterialien. Außerdem nahmen die Schäume selektiv große Mengen organischer Lösungsmittel auf, sodass sie für die Trennung von wässrigen und organischen Flüssigkeiten geeignet waren.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurden PPX-Polymere mit verbesserten mechanischen Eigenschaften hergestellt. Diese wurde erreicht, indem Alkyl-PPXe mit Glasübergangstemperaturen unter der Gebrauchstemperatur mit Hilfe eines Vinyl-funktionalisierten PPX-Derivates quervernetzt wurden. Dabei zeigten die Butyl-Copolymer erst durch eine thermische Nachbehandlung, welche niedermolekulare Verbindungen entfernte, zu einer erhöhten Vernetzungsdichte und einer verringerten Kristallinität führte, hohe Bruchdehnungswerte von über 300%. Die wiederholte Dehnung der Proben um 100% führte zu einer Formveränderung von etwa 45%. Anders verhielten sich die Propyl-Copolymere. Hier wurden sehr hohe Bruchdehnungen von 300% auch ohne das Tempern der Proben erreicht. Die thermische Behandlung zeigte hier sogar den gegenteiligen Effekt und die mechanischen Eigenschaften verschlechterten sich. Das Pentyl-Copolymer brach bereits bei Dehnungen von 50%, sodass keine zyklischen Belastungstest möglich waren und keine weiteren Experimente mit diesem PPX-Derivat durchgeführt wurden. Die Hypothese die Kristallinität der Copolymere durch die Verwendung unterschiedlich langer Alkyl-Ketten zu reduzieren, konnte in einem ersten Versuch nicht bestätigt werden.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde ein Konzept für die Oberflächenmodifikation von PPX untersucht. Durch die Behandlung mit UV-Licht oder Plasma konnte das PPX oxidiert werden, sodass hydrophile Gruppen eingebaut wurden. Diese ließen sich in ATRP-Initiatoren überführen, sodass PNIPAM auf die PPX-Oberfläche gegrftet werden konnte. Diese Modifikation führte aufgrund der LCST des PNIPAM zu einem temperaturabhängigen Benetzungsverhalten der PPX Oberfläche. Bei niedrigen Temperaturen lagen die Kontaktwinkel bei 77° während bei Temperaturen über der LCST Kontaktwinkel von 106° erhalten wurden. Die Kontrolle des Benetzungsverhaltens ist für viele Anwendungen wie der Arzneimittelfreisetzung oder der Medizintechnik von großem Interesse, weshalb dieses Konzept weiter ausgearbeitet werden sollte.

6. Abstract

The present work showed different novel applications for PPX polymers. Besides the specific structuring on the macroscopic scale, the modification on the molecular scale was relevant. In the first part of this work the novel properties were mainly obtained by modifications on the macroscopic scale. The coating of particles, which had to some extent complex structures, led to superhydrophobic PPX surfaces. The coating thickness had a huge impact on the resulting roughness and therefore on the wetting behavior. For coatings in the nanometer range, spherical particles with diameters between 50 and 100 nm were sufficient for the generation of superhydrophobic coatings. For coating thicknesses above one micrometer the usage of complex particles like silver phosphate tetrapods was necessary. The distribution of the particles on the substrate was in all cases a crucial parameter for the creation of the superhydrophobic behavior. The fabrication of a stable dispersion of silver phosphate tetrapods, which would allow to control the distribution on the substrate, was not successful until now because of the size of the tetrapods. Further investigations to control the distribution have to be done.

A different approach to obtain superhydrophobic PPX surfaces was the electrospinning of soluble alkyl-PPXes. These were spun at a high relative humidity over 70% which resulted in pore formation on the fibers. The generated roughness led to contact angles above 150°. It was shown that these fiber mats were very stable. After the storage for two years at standard conditions no changes could be seen. Also, thermal treatment, which simulated the aging of the samples, didn't led to changes in contact angle measurements or SEM analysis. An elastic substrate was used to prove the mechanical stability of the fiber mats. Stretching the samples 100% didn't affect their superhydrophobic behavior.

The unique manufacturing method via the Gorham process allowed the coating of complex structures like foams. The monomer gas was able to penetrate into particle foams. By removing the matrix polymer, the inverse foam structure was obtained, and voids and defects of the foam became visible. The transfer of this concept to other porous template materials like sugar cubes allowed the generation of ultralight PPX foams with extraordinary properties. This foam had a thermal conductivity of 28 mW/m K which is comparable to commercially available insulation materials. Additionally, this foam absorbed selectively big amounts of organic solvents so that it could be used for the separation of water and organic liquids.

The third part of this work showed how the mechanical properties of PPX polymers could be improved. This was achieved by crosslinking alkyl-PPXes with glass transition temperatures below the service temperature using a vinyl functionalized PPX derivate. Only after an additional annealing step, butyl copolymers showed high elongation at break values above 300%. During annealing, low molecular weight compounds were removed, the crosslinking density was increased, and the crystallinity was decreased. Cyclic elongation tests showed a 45% deformation of the samples. Propyl copolymers behaved different and showed without the annealing step elongation at break values of 300%. The thermal treatment led to the opposite effect and the mechanical properties decreased. The pentyl copolymer already breaks at an elongation of around 50% so that no cyclic elongation tests were possible, and no further investigations were done with this PPX derivate. The hypothesis to lowering the crystallinity of the copolymers by using alkyl chains with different length was not confirmed in a first investigation.

In the last part of this thesis, a concept for the surface modification of PPX was examined. The treatment with UV light or plasma led to the oxidation of PPX and hydrophilic groups were incorporated. These groups could be converted to ATRP initiators so that PNIPAM could be grafted on the PPX surface. This modification led to a temperature dependent wetting behavior because of the LCST of PNIPAM. At low temperatures, contact angles of 77° were obtained whereas temperatures above the LCST led to contact angles of 106°. The control of the wetting behavior is interesting for several applications like drug delivery systems or medical devices so that further investigation on this concept should be done.

7. Danksagung

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater, Prof. Dr. Andreas Greiner, für die Bereitstellung des interessanten Forschungsthemas und seine fortwährende Unterstützung bei der Bearbeitung bedanken. Des Weiteren möchte ich mich für sein Vertrauen, mich eigenständig an verschiedenen Projekten arbeiten zu lassen, bedanken.

Prof. Dr. Seema Agarwal möchte ich für die zahlreichen Ideen und Anregungen während der Gruppenseminare, aber auch zu jeder anderen Zeit danken. Sie hatte bei kleineren und größeren Problemen immer ein offenes Ohr und einen Ratschlag parat.

Daniel Raps (Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe) und Maria Michaelis (Lehrstuhl für Physikalische Chemie I) danke ich für die gute Zusammenarbeit und lehrreichen Diskussionen.

Bei Dr. Rakesh Kumar und der Firma Specialty Coating Systems (SCS) möchte ich mich für die Bereitstellung der Paracyclophane bedanken.

Bei Dr. Holger Schmalz, Steffen Reich, Matthias Burgard, Marius Feldmann, Markus Langner, Dr. Paul Pineda und Dr. Oliver Hauenstein möchte ich mich für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meiner Vorgängerin auf dem Thema PPX Dr. Ilka Paulus. Ich dürfte nicht nur viel von dir lernen, sondern dich auch noch nach deiner „aktiven PPX-Laufbahn“ jederzeit um Rat fragen. Vielen Dank!

Den ganzen Kollegen und Doktoranden der Makromolekularen Chemie II möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken. Viele Ergebnisse oder Messungen wären ohne euch nicht möglich gewesen. Hier möchte ich mich besonders bei Steffen, Matthias, Lu, Rika, Markus und Viola für zahlreiche REM-Messungen bedanken.

Annette Krökel, Niko Plocher und Gaby Oliver möchte ich für Ihre Hilfe danken, auch wenn diese bei der Lektüre dieser Arbeit nicht sofort auffällt. Dr. Roland Dersch danke ich für Hilfe und Tipps zum Elektrosplennen und zur Mikroskopie. Ein besonderer Dank gilt Rika Schneider für die Hilfe bei den antibakteriellen Tests und der Synthese neuer Monomere.

Amanda, Amir, Bianca, Fabian, Florian, Hadi, Hui, Judith, Julia, Lu, Marius, Markus, Martin, Matthias, Melissa, Paul, Peter, Rika, Steffen, Viola sowie meinen Bürokollegen Pin, Noah, Lothar und Lisa danke ich für die hervorragende Atmosphäre während der Arbeit.

Meinen Praktikanten und Bachelor-Studenten Christoph Bernhardt, Max Schnepf, Marius Feldmann, Dominik Seeberger, Franz Habla und Patrick Wolf möchte ich für ihr Engagement und die geleistete Arbeit danken. Ihr habt wichtige Bestandteile dieser Arbeit erst möglich gemacht.

Herzlichen Dank den Korrekturlesern dieser Arbeit: Oliver Hauenstein, Marius Feldmann, Florian Käfer, Steffen Reich, Julia Kronawitt und Holger Pletsch.

Marius möchte ich danken, obwohl er sich im letzten Moment gegen die Fortsetzung meines Themas entschieden hat. Du warst mir nicht nur ein guter Boulderkumpare sondern auch ein guter Freund und immer bereit zu Helfen. Besonders Danken möchte ich dir für die schönen Blender-Grafiken.

Meinen langjährigen Freunden Oliver und Holger danke ich für die gemeinsame Zeit sowohl in Marburg als auch in Bayreuth. Hier sind auch Arne und Markus für unsere gemeinsame Zeit in Marburg nicht zu vergessen.

Ein besonders herzlicher Dank gilt meinen Eltern Renate und Berthold sowie meinen Geschwistern Lea und Johannes, die mich Jahre lang unterstützt, ermutigt und aufgemuntert haben, sodass diese Arbeit erst möglich wurde.

Muchas gracias mi media naranja Lourdes, sin ti no podria terminar esta tesis. Siempre has estado ahí, comprensiva, paciente y has sido un gran apoyo en los situaciones dificiles. Muchas gracias por todo. ¡Te quiero mucho!

8. Literatur

1. K. K. Gleason (ed.). *CVD Polymers* (Wiley-VCH, Weinheim, 2015).
2. Coclite, A. M., Howden, R. M., Borrelli, D. C., Petruczuk, C. D., Yang, R., Yagüe, J. L., Ugur, A., Chen, N., Lee, S., Jo, W. J., Liu, A., Wang, X., & Gleason, K. K. 25th anniversary article: CVD polymers: a new paradigm for surface modification and device fabrication. *Adv. Mater.* **25**, 5392–5423 (2013).
3. Alf, M. E., Asatekin, A., Barr, M. C., Baxamusa, S. H., Chelawat, H., Ozaydin-Ince, G., Petruczuk, C. D., Sreenivasan, R., Tenhaeff, W. E., Trujillo, N. J., Vaddiraju, S., Xu, J. & Gleason, K. K. Chemical vapor deposition of conformal, functional, and responsive polymer films. *Adv. Mater.* **22**, 1993–2027 (2010).
4. Carter, H. A. The Chemistry of Paper Preservation Part 3. The Strengthening of Paper. *J. Chem. Educ.* **73**, 1160 (1996).
5. Alexandrova, L. & Vera-Graziano, R. in *Concise Polymeric Materials Encyclopedia*, edited by J. C. Salamone (CRC Press, Boca Raton, USA, 1999), pp. 1363–1365.
6. Kuppusami, S. & Oskouei, R. H. Parylene Coatings in Medical Devices and Implants: A Review. *Universal Journal of Biomedical Engineering*, 9–14 (2015).
7. Specialty Coating Systems Inc. www.scscoatings.com (Zugriff: 22.12.2016).
8. Szwarc, M. Some Remarks on the p-Chinodimethane Molecule. *Discuss. Faraday Soc.* **2**, 46–49 (1947).
9. Szwarc, M. The C-H Bond Energy in Toluene and Xylenes. *Nature* **160**, 403 (1947).
10. Gorham, W. F. A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes. *J. Polym. Sci., Part A1* **4**, 3027–3039 (1966).
11. Lahann, J., Klee, D., Thelen, H., Bienert, H., Vorwerk, D. & Höcker, H. Improvement of haemocompatibility of metallic stents by polymer coating. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **10**, 443–448 (1999).
12. Gilch, H. G. & Wheelwright, W. L. Polymerization of [alpha]-halogenated p-xylenes with base. *J. Polym. Sci., Part A1* **4**, 1337–1349 (1966).
13. Greiner, A., Mang, S., Schäfer, O. & Simon, P. Poly(P-xylylene)s: Synthesis, polymer analogous reactions, and perspectives on structure-property relationships. *Acta Polymer.* **48**, 1–15 (1997).
14. Thiele, J. & Balhorn, H. Ueber einen chinoden Kohlenwasserstoff. *Ber. deut. chem. Ges.* **37**, 1463–1470 (1904).
15. Ito, Y., Miyata, S., Nakatsuka, M. & Saegusa, T. Fluoride-Induced 1,6-Elimination to p-Quinodimethane. A New Preparative Method for [2.2]Paracyclophane, [2.2](2.5)Furanophane and [2.2](2.5)Thiophenophan. *J. Org. Chem.* **46**, 1043–1044 (1981).
16. Winberg, H. E., Fawcett, F. S., Mochel, W. E. & Theobald, C. W. Dimethylenedihydroheteroaromatic Compounds and Heterocyclophanes by 1,6-Hofmann Elimination Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1428–1435 (1960).

17. Beach, W. F. A Model for the Vapor Deposition Polymerization of p-Xylylene. *Macromolecules* **11**, 72–76 (1978).
18. Coulsen, C. A., Craig, D. P., Maccoll, A. & Pullman, A. p-Quinodimethane and its Diradical. *Discuss. Faraday Soc.* **2**, 36–38 (1947).
19. Auspos, L. A., Hall, L. A. R., Hubbard, J. K., Kirk, W. M., Schaefgen, John R. & Speck, S. B. Aromatic polyhydrocarbons. I. Monomer reactions and polymer preparation. *J. Polym. Sci.* **15**, 9–17 (1955).
20. Senkevich, J. J., Woods, B. W., McMahon, J. J. & Wang, P.-I. Thermomechanical Properties of Parylene X, A Room-Temperature Chemical Vapor Depositible Crosslinkable Polymer. *Chem. Vap. Deposition* **13**, 55–59 (2007).
21. Smalara, K., Gieldon, A., Bobrowski, M., Rybicki, J. & Czaplewski, C. Theoretical study of polymerization mechanism of p-xylylene based polymers. *The journal of physical chemistry A* **114**, 4296–4303 (2010).
22. Roth, W. R., Hopf, H., de Meijere, A., Hunold, F., Börner, S., Neumann, M., Wasser, T., Szurowski, J. & Mlynek, C. Zur Rekombinationsenthalpie von Radikalen - Thermochemie der Ringöffnung von Cyclophanen. *Liebigs Ann.*, 2141–2154 (1996).
23. Gazicki-Lipman, M. Vapor Deposition Polymerization of para-Xylylene Derivatives — Mechanism and Applications. *J. Vac. Soc. Jpn.* **50**, 601–608 (2007).
24. Hanefeld, P., Sittner, F., Ensinger, W. & Greiner, A. Investigation of the ion permeability of poly(p-xylylene) films. *e-Polymers* **6**, 341–346 (2006).
25. Szwarc, M. Poly-para-xylelene: Its chemistry and application in coating technology. *Polymer Engineering and Science* **16**, 473–479 (1976).
26. Gaynor, J. F., Desu, S. B. & Senkevich, J. J. A Model for Chemical Vapor Copolymerization of p-Xylylenes with Vinylic Comonomers: Order of Initiation and Reactivity Ratios. *Macromolecules* **28**, 7343–7348 (1995).
27. Gazicki, M., James, W. J. & Yasuda, H. K. The EPR spectra of poly(chloro-para-xylylene) in vacuum and in air. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **23**, 639–645 (1985).
28. Senkevich, J. J., Yang, G.-R. & Lu, T.-M. The facile surface modification of poly(p-xylylene) ultrathin films. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **216**, 167–173 (2003).
29. Kirkpatrick, D. E. & Wunderlich, B. Thermal analysis of the phase transitions of poly(p-xylylene). *Makromol. Chem.* **186**, 2595–2607 (1985).
30. Senkevich, J. J. & Desu, S. B. Morphology of poly(chloro-p-xylylene) CVD thin films. *Polymer* **40**, 5751–5759 (1999).
31. Greiner, A. in *Polymeric Materials Encyclopedia*, edited by J. C. Salamone (CRC Press, Boca Raton, USA, 1996), pp. 7171–7180.
32. Zhang, X., Dabral, S., Chiang, C., McDonald, J. F. & Wang, B. Crystallinity properties of parylene-n affecting its use as an ILD in submicron integrated circuit technology. *Thin Solid Films* **270**, 508–511 (1995).
33. Fortin, J. B. & Lu, T.-M. A Model for the Chemical Vapor Deposition of Poly(para - xylylene) (Parylene) Thin Films. *Chem. Mater.* **14**, 1945–1949 (2002).

34. Ganguli, S., Agrawal, H., Wang, B., McDonald, J. F., Lu, T.-M., Yang, G.-R. & Gill, W. N. Improved growth and thermal stability of Parylene films. *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 3138–3142 (1997).
35. Kubo, S. & Wunderlich, B. Crystallization during polymerization of poly-p-xylylene. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed.* **10**, 1949–1966 (1972).
36. Niegisch, W. D. Crystallography of Poly-p-Xylylene. *J. Appl. Phys.* **37**, 4041 (1966).
37. Kramer, P., Sharma, A. K., Hennecke, E. E. & Yasuda, H. Polymerization of para-xylylene derivatives (parylene polymerization). I. Deposition kinetics for parylene N and parylene C. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **22**, 475–491 (1984).
38. Mathur, D., Yang, G.-R. & Lu, T.-M. Vapor deposition of parylene-F using hydrogen as carrier gas. *J. Mater. Res.* **14**, 246–250 (1999).
39. Ramachandran, A., Junk, M., Koch, K. P. & Hoffmann, K.-P. A Study of Parylene C Polymer Deposition Inside Microscale Gaps. *IEEE Trans. Adv. Packag.* **30**, 712–724 (2007).
40. Selvaganapathy, P., Carlen, E. & Mastrangelo, C. Electrothermally actuated inline microfluidic valve. *Sensors and Actuators A: Physical* **104**, 275–282 (2003).
41. Li, P.-Y., Givrad, T. K., Holschneider, D. P., Maarek, J.-M. I. & Meng, E. A Parylene MEMS Electrothermal Valve. *J. Microelectromech. Syst.* **18**, 1184–1197 (2009).
42. Chen, H.-Y., Elkasabi, Y. & Lahann, J. Surface modification of confined microgeometries via vapor-deposited polymer coatings. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 374–380 (2006).
43. Jean, J., Wang, A. & Bulović, V. In situ vapor-deposited parylene substrates for ultra-thin, lightweight organic solar cells. *Organic Electronics* **31**, 120–126 (2016).
44. Carrow, B. P., Bakhru, H., Wang, P.-I., Chen, Y. & Senkevich, J. J. Dehydrohalogenation in Alpha-Functionalized Poly-p-xylylenes. *Chem. Vap. Deposition* **12**, 239–244 (2006).
45. Mitschang, F., Langner, M., Vieker, H., Beyer, A. & Greiner, A. Preparation of conductive gold nanowires in confined environment of gold-filled polymer nanotubes. *Macromol. Rapid Commun.* **36**, 304–310 (2015).
46. Bognitzki, M., Hou, H., Ishaque, M., Frese, T., Hellwig, M., Schwarte, C., Schaper, A., Wendorff, J. H. & Greiner, A. Polymer, Metal, and Hybrid Nano- and Mesotubes by Coating Degradable Polymer Template Fibers (TUFT Process). *Adv. Mater.* **12**, 637–640 (2000).
47. Broer, D. J. & Luijks, W. Penetration of p-xylylene vapor into small channels prior to polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 2415–2422 (1981).
48. Cetinkaya, M., Boduroglu, S. & Demirel, M. C. Growth of nanostructured thin films of poly(p-xylylene) derivatives by vapor deposition. *Polymer* **48**, 4130–4134 (2007).
49. Boduroglu, S., Cetinkaya, M., Dressick, W. J., Singh, A. & Demirel, M. C. Controlling the wettability and adhesion of nanostructured poly-(p-xylylene) films. *Langmuir* **23**, 11391–11395 (2007).
50. Cetinkaya, M. & Demirel, M. C. Bridging Experiments and Simulations in Oblique Angle Polymerization. *Chem. Vap. Deposition* **15**, 101–105 (2009).
51. Vaeth, K. M. & Jensen, K. F. Selective Growth of Poly(p-phenylene vinylene) Prepared by Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* **11**, 814–820 (1999).

52. Vaeth, K. M. & Jensen, K. F. Transition Metals for Selective Chemical Vapor Deposition of Parylene-Based Polymers. *Chem. Mater.* **12**, 1305–1313 (2000).
53. Chen, H.-Y., Lai, J. H., Jiang, X. & Lahann, J. Substrate-Selective Chemical Vapor Deposition of Reactive Polymer Coatings. *Adv. Mater.* **20**, 3474–3480 (2008).
54. Wu, C.-Y., Sun, H.-Y., Liang, W.-C., Hsu, H.-L., Ho, H.-Y., Chen, Y.-M. & Chen, H.-Y. Electrically charged selectivity of poly-para-xylylene deposition. *Chemical communications (Cambridge, England)* **52**, 3022–3025 (2016).
55. Fortin, J. B. & Lu, T.-M. Ultraviolet radiation induced degradation of poly-para-xylylene (parylene) thin films. *Thin Solid Films* **397**, 223–228 (2001).
56. Bera, M., Rivaton, A., Gandon, C. & Gardette, J. Comparison of the photodegradation of parylene C and parylene N. *European Polymer Journal* **36**, 1765–1777 (2000).
57. Nowlin, T. E., Foss Smith, D., JR. & Cieloszyk, G. S. Thermal oxidative stability of poly-p-xylylenes. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18**, 2103–2119 (1980).
58. Baker T.E., Fix, G. L. & Judge, J. S. Modified Poly-Paraxylylene Coatings and Films with Improved Oxidation Resistance. *J. Electrochem. Soc.: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY* **127**, 1851–1852 (1980).
59. Maggioni, G., Tessarollo, A. & Carturan, S. Study of the effects of incorporation of UV-absorbing compound in parylene C films. *Materials Chemistry and Physics* **149-150**, 530–538 (2015).
60. Tan, C. P. & Craighead, H. G. Surface Engineering and Patterning Using Parylene for Biological Applications. *Materials* **3**, 1803–1832 (2010).
61. Hanefeld, P., Westedt, U., Wombacher, R., Kissel, T., Schaper, A., Wendorff, J. H. & Greiner, A. Coating of poly(p-xylylene) by PLA-PEO-PLA triblock copolymers with excellent polymer-polymer adhesion for stent applications. *Biomacromolecules* **7**, 2086–2090 (2006).
62. Hopf, H. 2.2Paracyclophanes in polymer chemistry and materials science. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 9808–9812 (2008).
63. Bier, A. K., Bognitzki, M., Mogk, J. & Greiner, A. Synthesis, Structure, and Properties of Alkyl-Substituted PPXs by Chemical Vapor Deposition for Stent Coatings. *Macromolecules* **45**, 1151–1157 (2012).
64. Bier, A. K., Bognitzki, M., Schmidt, A., Greiner, A., Gallo, E., Klack, P. & Schartel, B. Synthesis, Properties, and Processing of New Siloxane-Substituted Poly(p -xylylene) via CVD. *Macromolecules* **45**, 633–639 (2012).
65. Elkasabi, Y., Chen, H.-Y. & Lahann, J. Multipotent Polymer Coatings Based on Chemical Vapor Deposition Copolymerization. *Adv. Mater.* **18**, 1521–1526 (2006).
66. Deng, X., Cheng, K. C. & Lahann, J. in *CVD Polymers*, edited by K. K. Gleason (Wiley-VCH, Weinheim, 2015), pp. 199–218.
67. Yoshida, M., Langer, R., Lendlein, A. & Lahann, J. From Advanced Biomedical Coatings to Multi-Functionalized Biomaterials. *Polym. Rev.* **46**, 347–375 (2006).
68. Chen, H.-Y. & Lahann, J. Designable biointerfaces using vapor-based reactive polymers. *Langmuir* **27**, 34–48 (2011).

69. Lahann, J. Vapor-based polymer coatings for potential biomedical applications. *Polym. Int.* **55**, 1361–1370 (2006).
70. Lahann, J. Reactive Polymer Coatings for Biomimetic Surface Engineering. *Chem. Eng. Comm.* **193**, 1457–1468 (2006).
71. Lahann, J., Choi, I. S., Lee, J., Jensen, K. F. & Langer, R. A New Method toward Microengineered Surfaces Based on Reactive Coating This work was supported by the Fonds der Chemischen Industrie, the National Science Foundation, and the National Institutes of Health. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 3166–3169 (2001).
72. Chen, Y.-C., Sun, T.-P., Su, C.-T., Wu, J.-T., Lin, C.-Y., Yu, J., Huang, C.-W., Chen, C.-J. & Chen, H.-Y. Sustained immobilization of growth factor proteins based on functionalized parylenes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 21906–21910 (2014).
73. Nandivada, H., Chen, H.-Y., Bondarenko, L. & Lahann, J. Reactive polymer coatings that “Click”. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3360–3363 (2006).
74. Wu, J.-T., Huang, C.-H., Liang, W.-C., Wu, Y.-L., Yu, J. & Chen, H.-Y. Reactive polymer coatings: a general route to thiol-ene and thiol-yne click reactions. *Macromol. Rapid Commun.* **33**, 922–927 (2012).
75. Schäfer, O., Mang, S., Arici, E., Lüssem, G., Unterlechner, C., Wendorff, J. H. & Greiner, A. Simple poly(p-xylylene)s as precursor polymers for poly(p-phenylenevinylene)s and segmented poly(p-phenylenevinylene)s: synthesis, polymer analogous reactions, and thermal and optical properties. *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 807–813 (1998).
76. Schäfer, O. & Greiner, A. Soluble and Amorphous, Phenyl-Substituted Poly(1,4-xylylene) by Chemical Vapor Deposition. *Macromolecules* **29**, 6074–6075 (1996).
77. Simon, P. & Greiner, A. New Synthetic Approach to Film Forming Poly(p-xylylene) by Gas Phase Pyrolysis of Esters Derivated from a,a'-Dihydroxy-p-xylylene. *Polym. J.* **24**, 1317–1320 (1992).
78. Simon, P., Mang, S., Hasenhindl, A., Gronski, W. & Greiner, A. Poly(p -xylylene) and Its Derivatives by Chemical Vapor Deposition. Synthesis, Mechanism, and Structure. *Macromolecules* **31**, 8775–8780 (1998).
79. Tung, N. T., Yu, Y. J., Kim, K., Joo, S.-H. & Jin, J.-I. Synthesis of Poly(p-xylylene) from α,α' -Bis(alkoxy or aryloxy)-p-xylenes by Chemical Vapor Deposition Polymerization. *Bull. Korean Chem. Soc.* **25**, 31–32 (2004).
80. Senkevich, J. J. CVD of Poly(α,α' -dimethyl-p-xylylene) and Poly($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-p-xylylene)-co-poly(p-xylylene) from Alkoxide Precursors II. Thermal Oxidative Stability. *Chem. Vap. Deposition* **17**, 241–246 (2011).
81. Senkevich, J. J. CVD of Poly(α,α' -dimethyl-p-xylylene) and Poly($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-p-xylylene)-co-poly(p-xylylene) from Alkoxide Precursors I. Optical Properties and Thermal Stability. *Chem. Vap. Deposition* **17**, 235–240 (2011).
82. Errede, L. A. & Hoyt, J. M. The Chemistry of Xylylenes. III. Some Reactions of p-Xylylene that Occur by Free Radical Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 436–439 (1960).
83. Corley, R. S., Haas, H. C., Kane, M. W. & Livingston, D. I. Preparation and properties of poly-p-xylylene. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **13**, 137–156 (1954).
84. Schaeffgen, J. R. The pyrolysis of p-xylene. *J. Polym. Sci.*, 203–219 (1955).

85. Sochilin, V. A., Mailyan, K. A., Aleksandrova L. N., Nikolaev, A. A., Pebalk, A. V. & Kardash, I. E. Copolymerization of p-Xylylene with Vinylic Monomers from the gas Phase. *Doklady Akademii Nauk SSSR (Doklady Chemistry)* **319**, 173–176 (1991).
86. Gaynor, J. F. & Desu, S. B. Optical properties of polymeric thin films grown by chemical vapor deposition. *J. Mater. Res.* **11**, 236–242 (1996).
87. Gaynor, J. F. & Desu, S. B. Room temperature copolymerization to improve the thermal and dielectric properties of polyxylylene thin films by chemical vapor deposition. *J. Mater. Res.* **9**, 3125–3130 (1994).
88. Gaynor, J. F., Jay Senkevich, J. & Desu, S. B. A new method for fabricating high performance polymeric thin films by chemical vapor polymerization. *J. Mater. Res.* **11**, 1842–1850 (1996).
89. Paulus, I. E., Heiny, M., Shastri, V. P. & Greiner, A. Chemical vapour deposition of soluble poly(p-xylylene) copolymers with tuneable properties. *Polym. Chem.* **7**, 54–62 (2016).
90. Bolognesi, A., Botta, C., Andicsova, A., Giovanella, U., Arnautov, S., Charmet, J., Laux, E. & Keppner, H. Chemical Binding of Unsaturated Fluorenes to Poly(2-chloroxylylene) Thin Films. *Macromol. Chem. Phys.* **210**, 2052–2057 (2009).
91. Naddaka, M., Asen, F., Freza, S., Bobrowski, M., Skurski, P., Laux, E., Charmet, J., Keppner, H., Bauer, M. & Lellouche, J.-P. Functionalization of parylene during its chemical vapor deposition. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **49**, 2952–2958 (2011).
92. Herrera-Alonso, M. & McCarthy, T. J. Chemical surface modification of poly(p-xylylene) thin films. *Langmuir* **20**, 9184–9189 (2004).
93. Wahjudi, P. N., Oh, J. H., Salman, S. O., Seabold, J. A., Rodger, D. C., Tai, Y.-C. & Thompson, M. E. Improvement of metal and tissue adhesion on surface-modified parylene C. *J Biomed Mater Res A* **89**, 206–214 (2009).
94. Kontziampasis, D., Trantidou, T., Regoutz, A., Humphrey, E. J., Carta, D., Terracciano, C. M. & Prodromakis, T. Effects of Ar and O₂ Plasma Etching on Parylene C. Topography versus Surface Chemistry and the Impact on Cell Viability. *Plasma Process. Polym.* **13**, 324–333 (2016).
95. Bae, J. & Lee, I. J. Wettability, interface structure, and chemistry in functionalized poly(chloro-para-xylylene) films. *Applied Surface Science* **303**, 344–349 (2014).
96. Nowlin, T. E. & Foss Smith, D., JR. Surface characterization of plasma-treated poly-p-xylylene films. *J. Appl. Polym. Sci.* **25**, 1619–1632 (1980).
97. Trantidou, T., Rao, C., Barrett, H., Camelliti, P., Pinto, K., Yacoub, M. H., Athanasiou, T., Toumazou, C., Terracciano, C. M. & Prodromakis, T. Selective hydrophilic modification of Parylene C films: a new approach to cell micro-patterning for synthetic biology applications. *Biofabrication* **6**, 25004 (2014).
98. Chang, T. Y., Yadav, V. G., de Leo, S., Mohedas, A., Rajalingam, B., Chen, C.-L., Selvarasah, S., Dokmeci, M. R. & Khademhosseini, A. Cell and protein compatibility of parylene-C surfaces. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **23**, 11718–11725 (2007).
99. Golda, M., Brzychczy-Wloch, M., Faryna, M., Engvall, K. & Kotarba, A. Oxygen plasma functionalization of parylene C coating for implants surface: nanotopography and active sites for drug anchoring. *Materials Science and Engineering C* **33**, 4221–4227 (2013).

100. Calcagnile, P., Blasi, L., Rizzi, F., Qualtieri, A., Athanassiou, A., Gogolides, E. & de Vittorio, M. Parylene C surface functionalization and patterning with pH-responsive microgels. *ACS applied materials & interfaces* **6**, 15708–15715 (2014).
101. Santucci, V., Maury, F. & Senocq, F. Vapor phase surface functionalization under ultra violet activation of parylene thin films grown by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* **518**, 1675–1681 (2010).
102. Ko, H., Choi, Y.-H., Chang, S.-Y., Lee, G.-Y., Song, H.-W., Chang, Y. W., Kang, M.-J. & Pyun, J.-C. Surface modification of parylene-N with UV-treatment to enhance the protein immobilization. *European Polymer Journal* **68**, 36–46 (2015).
103. Pruden, K. G., Sinclair, K. & Beaudoin, S. Characterization of parylene-N and parylene-C photooxidation. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **41**, 1486–1496 (2003).
104. Goda, T., Konno, T., Takai, M. & Ishihara, K. Photoinduced phospholipid polymer grafting on Parylene film: advanced lubrication and antibiofouling properties. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* **54**, 67–73 (2007).
105. Suh, K. Y., Langer, R. & Lahann, J. A Novel Photodefinable Reactive Polymer Coating and Its Use for Microfabrication of Hydrogel Elements. *Adv. Mater.* **16**, 1401–1405 (2004).
106. Jiang, X., Chen, H.-Y., Galvan, G., Yoshida, M. & Lahann, J. Vapor-Based Initiator Coatings for Atom Transfer Radical Polymerization. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 27–35 (2008).
107. Koch, K., Bhushan, B., Jung, Y. C. & Barthlott, W. Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. *Soft Matter* **5**, 1386 (2009).
108. Barthlott, W. & Neinhuis, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **202**, 1–8 (1997).
109. Ramaratnam, K., Tsyalkovsky, V., Klep, V. & Luzinov, I. Ultrahydrophobic textile surface via decorating fibers with monolayer of reactive nanoparticles and non-fluorinated polymer. *Chem. Commun.*, 4510–4512 (2007).
110. Kampeerapapuun, P., Visatchok, K. & Wangarsa, D. Preparation and Properties of Superhydrophobic Cotton Fabrics. *Journal of Metals, Materials and Minerals* **20**, 79–83 (2010).
111. Blossey, R. Self-cleaning surfaces - virtual realities. *Nature materials*, 301–306 (2003).
112. Parkin, I. P. & Palgrave, R. G. Self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.* **15**, 1689–1695 (2005).
113. Roach, P., Shirtcliffe, N. J. & Newton, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter* **4**, 224 (2008).
114. Parker, A. R. & Lawrence, C. R. Water capture by a desert beetle. *Nature* **414**, 33–34 (2001).
115. Kreder, M. J., Alvarenga, J., Kim, P. & Aizenberg, J. Design of anti-icing surfaces. Smooth, textured or slippery? *Nat. Rev. Mater.* **1**, 1–15 (2016).
116. Cao, L., Jones, A. K., Sikka, V. K., Wu, J. & Di Gao. Anti-icing superhydrophobic coatings. *Langmuir* **25**, 12444–12448 (2009).

117. Xue, C.-H., Guo, X.-J., Ma, J.-Z. & Jia, S.-T. Fabrication of Robust and Antifouling Superhydrophobic Surfaces via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 8251–8259 (2015).
118. Sas, I., Gorga, R. E., Joines, J. A. & Thoney, K. A. Literature review on superhydrophobic self-cleaning surfaces produced by electrospinning. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **50**, 824–845 (2012).
119. Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Atherton, S. & Newton, M. I. An introduction to superhydrophobicity. *Advances in colloid and interface science*, 124–138 (2010).
120. Wang, X., Ding, B., Yu, J. & Wang, M. Engineering biomimetic superhydrophobic surfaces of electrospun nanomaterials. *Nano Today* **6**, 510–530 (2011).
121. Celia, E., Darmanin, T., Taffin de Givenchy, Elisabeth, Amigoni, S. & Guittard, F. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. *Journal of colloid and interface science* **402**, 1–18 (2013).
122. Nosonovsky, M. & Bhushan, B. Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 225009 (2008).
123. Young, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **95**, 65–87 (1805).
124. Feng, L., Song, Y., Zhai, J., Liu, B., Xu, J., Jiang, L. & Zhu, D. Creation of a Superhydrophobic Surface from an Amphiphilic Polymer. *Angew. Chem.* **115**, 824–826 (2003).
125. Karlsson, M., Forsberg, P. & Nikolajeff, F. From hydrophilic to superhydrophobic: fabrication of micrometer-sized nail-head-shaped pillars in diamond. *Langmuir* **26**, 889–893 (2010).
126. Zhang, J., Li, J. & Han, Y. Superhydrophobic PTFE Surfaces by Extension. *Macromol. Rapid Commun.* **25**, 1105–1108 (2004).
127. Morra, M., Occhiello, E. & Garbassi, F. Contact angle hysteresis in oxygen plasma treated poly(tetrafluoroethylene). *Langmuir* **5**, 872–876 (1989).
128. Wenzel, R. N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988–994 (1936).
129. Cassie, A. & Baxter, S. Wettability of Porous Surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546–551 (1944).
130. Quéré, D. Fakir droplets. *Nature materials* **1**, 14–15 (2002).
131. Gao, L. & McCarthy, T. J. How Wenzel and Cassie were wrong. *Langmuir* **23**, 3762–3765 (2007).
132. Extrand, C. W. Contact Angles and Hysteresis on Surfaces with Chemically Heterogeneous Islands. *Langmuir* **19**, 3793–3796 (2003).
133. Marmur, A. & Bittoun, E. When Wenzel and Cassie are right: reconciling local and global considerations. *Langmuir* **25**, 1277–1281 (2009).
134. Brandon, S., Haimovich, N., Yeger, E. & Marmur, A. Partial wetting of chemically patterned surfaces. The effect of drop size. *Journal of colloid and interface science* **263**, 237–243 (2003).

135. Bormashenko, E. Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces. *Advances in colloid and interface science* **222**, 92–103 (2015).
136. Murakami, D., Jinnai, H. & Takahara, A. Wetting transition from the Cassie-Baxter state to the Wenzel state on textured polymer surfaces. *Langmuir* **30**, 2061–2067 (2014).
137. Lafuma, A. & Quéré, D. Superhydrophobic states. *Nature materials* **2**, 457–460 (2003).
138. Krüss GmbH. <https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/> (Zugriff: 06.04.2017).
139. Choi, W., Tuteja, A., Mabry, J. M., Cohen, R. E. & McKinley, G. H. A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. *Journal of colloid and interface science* **339**, 208–216 (2009).
140. Extrand, C. W. & Gent, A. N. Retention of Liquid Drops by Solid Surfaces. *Journal of colloid and interface science* **138**, 431–442 (1990).
141. Feng, L., Zhang, Y., Xi, J., Zhu, Y., Wang, N., Xia, F. & Jiang, L. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir* **24**, 4114–4119 (2008).
142. Bhushan, B. & Her, E. K. Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal. *Langmuir* **26**, 8207–8217 (2010).
143. Bhushan, B. & Nosonovsky, M. The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity. *Phil. Trans. R. Soc. A* **368**, 4713–4728 (2010).
144. Gong, G., Wu, J., Jin, X. & Jiang, L. Adhesion Tuning at Superhydrophobic States. From Petal Effect to Lotus Effect. *Macromol. Mater. Eng.* **300**, 1057–1062 (2015).
145. Mouterde, T., Lehoucq, G., Xavier, S., Checco, A., Black, C. T., Rahman, A., Midavaine, T., Clanet, C. & Quéré, D. Antifogging abilities of model nanotextures. *Nature materials* (2017).
146. Grigoryev, A., Roiter, Y., Tokarev, I., Luzinov, I. & Minko, S. Colloidal Occlusion Template Method for Micromanufacturing of Omniphobic Surfaces. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 870–877 (2013).
147. Deng, X., Mammen, L., Butt, H.-J. & Vollmer, D. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating. *Science* **335**, 67–70 (2012).
148. Paulus, I. *Hierarchically Structured Poly(p-xylylene)s: From Molecular Architecture to Macroscopic Foams* (Marburg (Lahn), 2013).
149. Agarwal, S., Horst, S. & Bognitzki, M. Electrospinning of Fluorinated Polymers. Formation of Superhydrophobic Surfaces. *Macromol. Mater. Eng.* **291**, 592–601 (2006).
150. Malvadkar, N. A., Hancock, M. J., Sekeroglu, K., Dressick, W. J. & Demirel, M. C. An engineered anisotropic nanofilm with unidirectional wetting properties. *Nature materials* **9**, 1023–1028 (2010).
151. Cooley, J. F. *Apparatus for Electrically Dispersing Fluids* (1902).
152. Formhals, A. *Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads* (1934).
153. Agarwal, S., Greiner, A. & Wendorff, J. H. Functional materials by electrospinning of polymers. *Progress in Polymer Science* **38**, 963–991 (2013).

154. Reneker, D. H. & Yarin, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* **49**, 2387–2425 (2008).
155. Agarwal, S., Burgard, M., Greiner, A. & Wendorff, J. H. *Electrospinning. A Practical Guide to Nanofibers* (De Gruyter, Berlin, Boston, 2016).
156. Greiner, A. & Wendorff, J. H. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 5670–5703 (2007).
157. Taylor, G. Electrically Driven Jets. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **313**, 453–475 (1969).
158. Reznik, S. N., Yarin, A. L., Theron, A. & Zussmann, E. Transient and steady shapes of droplets attached to a surface in a strong electric field. *J. Fluid Mech.* **516**, 349–377 (1999).
159. Yarin, A. L., Koombhongse, S. & Reneker, D. H. Bending instability in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics* **89**, 3018–3026 (2001).
160. Koombhongse, S., Liu, W. & Reneker, D. H. Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **39**, 2598–2606 (2001).
161. Fong, H., Chun, I. & Reneker, D. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer* **40**, 4585–4592 (1999).
162. Agarwal, S. & Greiner, A. On the way to clean and safe electrospinning-green electrospinning. Emulsion and suspension electrospinning. *Polym. Adv. Technol.* **22**, 372–378 (2011).
163. Huang, L., Bui, N.-N., Manickam, S. S. & McCutcheon, J. R. Controlling electrospun nanofiber morphology and mechanical properties using humidity. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **49**, 1734–1744 (2011).
164. Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B. & Rabolt, J. F. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers. Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process. *Macromolecules* **37**, 573–578 (2004).
165. Megelski, S., Stephens, J. S., Chase, D. B. & Rabolt, J. F. Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. *Macromolecules* **35**, 8456–8466 (2002).
166. Bognitzki, M., Czado, W., Frese, T., Schaper, A., Hellwig, M., Steinhart, M., Greiner, A. & Wendorff, J. H. Nanostructured Fibers via Electrospinning. *Adv. Mater.* **13**, 70–72 (2001).
167. Sun, Z., Zussman, E., Yarin, A. L., Wendorff, J. H. & Greiner, A. Compound Core–Shell Polymer Nanofibers by Co-Electrospinning. *Adv. Mater.* **15**, 1929–1932 (2003).
168. Gupta, P. & Wilkes, G. L. Some investigations on the fiber formation by utilizing a side-by-side bicomponent electrospinning approach. *Polymer* **44**, 6353–6359 (2003).
169. Bagheri, A. R., Agarwal, S., Golenser, J. & Greiner, A. Unlocking Nanocarriers for the Programmed Release of Antimalarial Drugs. *Global Challenges* **1**, 1600011 (2017).
170. Yoon, K., Kim, K., Wang, X., Fang, D., Hsiao, B. S. & Chu, B. High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating. *Polymer* **47**, 2434–2441 (2006).
171. Sawicka, K., Gouma, P. & Simon, S. Electrospun biocomposite nanofibers for urea biosensing. *Sensors and Actuators B* **108**, 585–588 (2005).

172. Schöbel, J., Burgard, M., Hils, C., Dersch, R., Dulle, M., Volk, K., Karg, M., Greiner, A. & Schmalz, H. Bottom-Up Meets Top-Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 405–408 (2017).
173. Ma, M., Gupta, M., Li, Z., Zhai, L., Gleason, K. K., Cohen, R. E., Rubner, M. F. & Rutledge, G. C. Decorated Electrospun Fibers Exhibiting Superhydrophobicity. *Adv. Mater.* **19**, 255–259 (2007).
174. Brody, A. L. & Marsh, K. S. *The Wiley Encyclopedia of packaging technology* (Wiley, New York, 1997), 451–458.
175. Ashby, M. F. & Medalist, R. F. M. The mechanical properties of cellular solids. *Metallurgical Transactions A* **14**, 1755–1769 (1983).
176. Raps, D., Hossieny, N., Park, C. B. & Altstädt, V. Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology. *Polymer* **56**, 5–19 (2015).
177. Doroudiani, S. & Kortschot, M. T. Polystyrene foams. I. Processing-structure relationships. *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 1412–1420 (2003).
178. Doroudiani, S. & Kortschot, M. T. Polystyrene foams. III. Structure-tensile properties relationships. *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 1427–1434 (2003).
179. Doroudiani, S. & Kortschot, M. T. Polystyrene foams. II. Structure-impact properties relationships. *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 1421–1426 (2003).
180. Crevecoeur, J. J., Coolegem, J. F., Nelissen, L. & Lemstra, P. J. Water expandable polystyrene (WEPS) Part 3. Expansion behaviour. *Polymer* **40**, 3697–3702 (1999).
181. Stafford, C. M., Russell, T. P. & McCarthy, T. J. Expansion of Polystyrene Using Supercritical Carbon Dioxide. Effects of Molecular Weight, Polydispersity, and Low Molecular Weight Components. *Macromolecules* **32**, 7610–7616 (1999).
182. Stupak, P. R., Frye, W. O. & Donovan, J. A. The Effect of Bead Fusion on the Energy Absorption of Polystyrene Foam. Part I: Fracture Toughness. *J Cell Plast* **27**, 484–505 (1991).
183. Rossacci, J. & Shivkumar, S. Bead fusion in polystyrene foams. *Journal of Materials Science* **38**, 201–206 (2003).
184. Jiang, S., Agarwal, S. & Greiner, A. Low-density open cellular sponges as functional materials. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* (2017).
185. Fortin, J. B. & Lu, T.-M. *Chemical vapor deposition polymerization. The growth and properties of parylene thin films* (Kluwer Academic Publishers, Norwell, 2004).
186. Kumar, R., personal communication.
187. Galeotti, F., Andicsova, A., Bertini, F., Laux, E., Hartmann, L., Khale, O., Damsir, H., Porzio, W., Stoppini, L., Keppner, H. & Botta, C. Enhanced elasticity in parylene thin films by copolymerization approach. *J Mater Sci* **49**, 7547–7555 (2014).
188. Genzer, J. & Marmur, A. Biological and Synthetic Self-Cleaning Surfaces. *MRS Bulletin* **33**, 742–746 (2008).
189. Yilgor, I., Bilgin, S., Isik, M. & Yilgor, E. Facile preparation of superhydrophobic polymer surfaces. *Polymer* **53**, 1180–1188 (2012).

190. Puukilainen, E., Rasilainen, T., Suvanto, M. & Pakkanen, T. A. Superhydrophobic Polyolefin Surfaces: Controlled Micro- and Nanostructures. *Langmuir* **23**, 7263–7268 (2007).
191. Qian, Z., Zhang, Z., Song, L. & Liu, H. A novel approach to raspberry-like particles for superhydrophobic materials. *J. Mater. Chem.* **19**, 1297 (2009).
192. Skorb, E. V., Fix, D., Shchukin, D. G., Möhwald, H., Sviridov, D. V., Mousa, R., Wanderka, N., Schäferhans, J., Pazos-Pérez, N., Fery, A. & Andreeva, D. V. Sonochemical formation of metal sponges. *Nanoscale* **3**, 985–993 (2011).
193. Skorb, E. V. & Andreeva, D. V. Bio-inspired ultrasound assisted construction of synthetic sponges. *J. Mater. Chem. A* **1**, 7547 (2013).
194. Dulle, J., Nemeth, S., Skorb, E. V. & Andreeva, D. V. Sononanostructuring of zinc-based materials. *RSC Adv.* **2**, 12460 (2012).
195. Greyson, E. C., Barton, J. E. & Odom, T. W. Tetrahedral zinc blende tin sulfide nano- and microcrystals. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2**, 368–371 (2006).
196. Wang, H., He, L., Wang, L., Hu, P., Guo, L., Han, X. & Li, J. Facile synthesis of Ag₃PO₄ tetrapod microcrystals with an increased percentage of exposed {110} facets and highly efficient photocatalytic properties. *CrystEngComm* **14**, 8342–8344 (2012).
197. Prabhakaran, G. & Murugan, R. Synthesis of Cu₂O microcrystals with morphological evolution from octahedral to microrod through a simple surfactant-free chemical route. *CrystEngComm* **14**, 8338–8341 (2012).
198. Paulus, I. E., Moss, T. & Greiner, A. Hierarchically Structured Poly(alkyl-*p*-xylylene) Nonwovens with Superhydrophobic Properties. *Macromol. Mater. Eng.* **301**, 1225–1231 (2016).
199. Moss, T., Paulus, I. E., Raps, D., Altstädt, V. & Greiner, A. Ultralight sponges of poly(*para*-xylylene) by template-assisted chemical vapour deposition. *e-Polymers* **17**, 255–262 (2017).
200. Schaedler, T. A., Jacobsen, A. J., Torrents, A., Sorensen, A. E., Lian, J., Greer, J. R., Valdevit, L. & Carter, W. B. Ultralight Metallic Microlattices. *Science* **334**, 962–965 (2011).
201. Duan, G., Jiang, S., Jérôme, V., Wendorff, J. H., Fathi, A., Uhm, J., Altstädt, V., Herling, M., Breu, J., Freitag, R., Agarwal, S. & Greiner, A. Ultralight, Soft Polymer Sponges by Self-Assembly of Short Electrospun Fibers in Colloidal Dispersions. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 2850–2856 (2015).
202. Duan, G., Jiang, S., Moss, T., Agarwal, S. & Greiner, A. Ultralight open cell polymer sponges with advanced properties by PPX CVD coating. *Polym. Chem.* **7**, 2759–2764 (2016).
203. Nguyen, D. D., Tai, N.-H., Lee, S.-B. & Kuo, W.-S. Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7908 (2012).
204. Cortese, B., Caschera, D., Federici, F., Ingo, G. M. & Gigli, G. Superhydrophobic fabrics for oil–water separation through a diamond like carbon (DLC) coating. *J. Mater. Chem. A* **2**, 6781 (2014).

205. Placido, E., Arduini-Schuster, M. C. & Kuhn, J. Thermal properties predictive model for insulating foams. *Infrared Physics & Technology* **46**, 219–231 (2005).
206. Volkert, O. *Process for the preparation of polyurethane rigid foams having low thermal conductivity and their use* (1992).
207. Thirumal, M., Khastgir, D., Nando, G. B., Naik, Y. P. & Singha, N. K. Halogen-free flame retardant PUF. Effect of melamine compounds on mechanical, thermal and flame retardant properties. *Polymer Degradation and Stability* **95**, 1138–1145 (2010).
208. BASF. Basotect. The Versatile Melamine Resin Foam.
209. Hirt, T., Holland, T., Francis, V. & Chaouk, H. *Degradable Poly(vinyl alcohol) Hydrogels* (2004).
210. Hanefeld, P., Agarwal, S., Kumar, R. & Greiner, A. In Vitro Study of Dexamethasone Release from Poly(*p*-xylylene) Films. *Macromol. Chem. Phys.* **210**, 265–269 (2009).
211. Hanefeld, P. *Chemische und physikalische Modifikationen von Poly(*p*-xylylen) für Stentanwendungen* (Marburg (Lahn), 2005).
212. Feldmann, M. *Synthese und Applikation von Hydrogelen auf superhydrophoben, PPX-beschichteten Oberflächen im Inkjetverfahren* (Bayreuth, 2016).
213. Bier, A. K. *Erzeugung substituierter Poly(*p*-xylylen)e durch Gasphasenabscheidung* (Marburg (Lahn), 2011).

9. Anhang

9.1. Kontaktwinkelberechnungen von PPX-Oberflächen

9.1.1. Kontaktwinkelberechnungen nach Pakkanen

Tabelle 31: Auflistung der zu erwartenden Kontaktwinkel für PPX-Säulen mit verschiedenen Durchmessern (a), Abständen (b) und Höhen (H) nach Pakkanen.

CA θ_w	CA θ_{cb}	r	φ_s	a	b	H
78,32	150,72	1,29	0,11	3	5	2
78,14	140,62	1,31	0,20	5	5	2
78,46	126,61	1,28	0,35	10	5	2
74,24	150,72	1,74	0,11	3	5	5
73,78	140,62	1,79	0,20	5	5	5
74,59	126,61	1,70	0,35	10	5	5
75,90	162,11	1,56	0,04	3	10	10
74,59	154,04	1,70	0,09	5	10	10
73,78	140,62	1,79	0,20	10	10	10
78,35	167,10	1,29	0,02	3	15	10
77,42	160,60	1,39	0,05	5	15	10
76,40	148,72	1,50	0,13	10	15	10
77,02	167,10	1,44	0,02	3	15	15
75,61	160,60	1,59	0,05	5	15	15
74,07	148,72	1,75	0,13	10	15	15

9.1.2. Kontaktwinkelberechnungen nach Shirtcliff

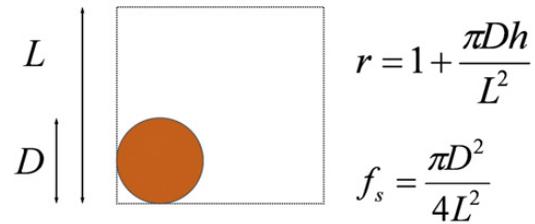


Abbildung 93: Formeln für die Berechnung des Rauigkeitsfaktors r und des Flächenanteils f_s nach Shirtcliff mit dem dazugehörigen Schema. Wiedergegeben mit Erlaubnis von 119.

Modifizierte Cassie-Baxter-Formel für die Berechnungen nach Shirtcliff:

$$\cos \theta_{CB} = f_s * \cos \theta - (1 - f_s) \quad (12)$$

Tabelle 32: Auflistung der zu erwartenden Kontaktwinkel für PPX-Säulen mit verschiedenen Durchmessern (D), Abständen (L) und Höhen (h) nach Shirtcliff.

$\theta(W)$	$\theta(CB)$	r	f_s	D	h	L
73,78	125,21	1,79	0,20	5	5	10
74,59	144,27	1,70	0,09	5	10	15
75,61	153,40	1,59	0,05	5	15	20
77,42	125,21	1,39	0,20	10	5	20
77,82	144,27	1,35	0,09	10	10	30
78,32	153,40	1,29	0,05	10	15	40
78,62	125,21	1,26	0,20	15	5	30
78,88	144,27	1,23	0,09	15	10	45
79,21	153,40	1,20	0,05	15	15	60
79,21	125,21	1,20	0,20	20	5	40
79,41	144,27	1,17	0,09	20	10	60
79,66	153,40	1,15	0,05	20	15	80

9.1.3. Histogramme der unbeschichteten und beschichteten Säulen

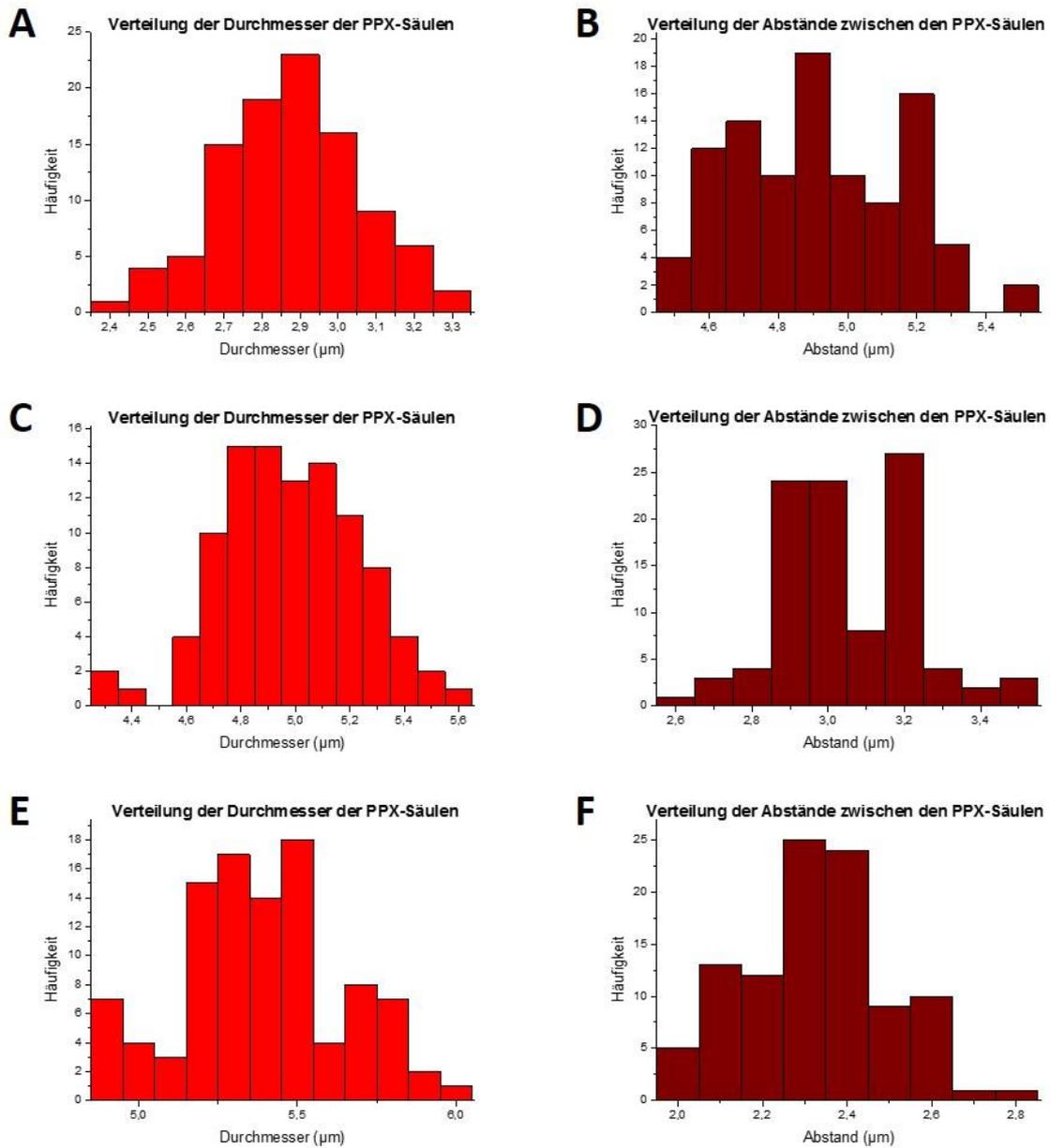


Abbildung 94: Histogramme der Säulendurchmesser (A,C,E) und Säulenabstände (B,D,F) der unbeschichteten (A,B) und beschichteten (C-F) PDMS-Säulen. Die PPX-Dicke betrug 0,55 µm (C,D) bzw. 1,18 µm (E,F).

9.2. Elektrogenespinnene Kompositpartikel

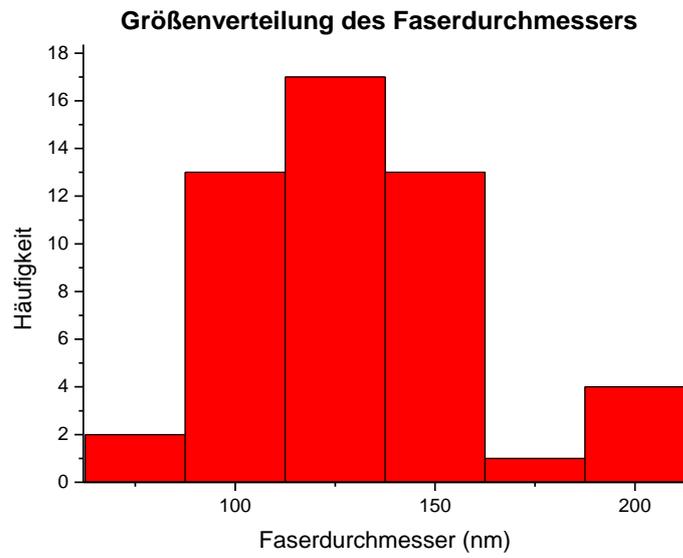


Abbildung 95: Histogramm der PVA-Faserdurchmesser, welche gemeinsam mit den Silica-Poly(styrol-co-acrylsäure)-Kompositpartikeln versponnen wurden.

9.3. Silberphosphat-Tetrapoden

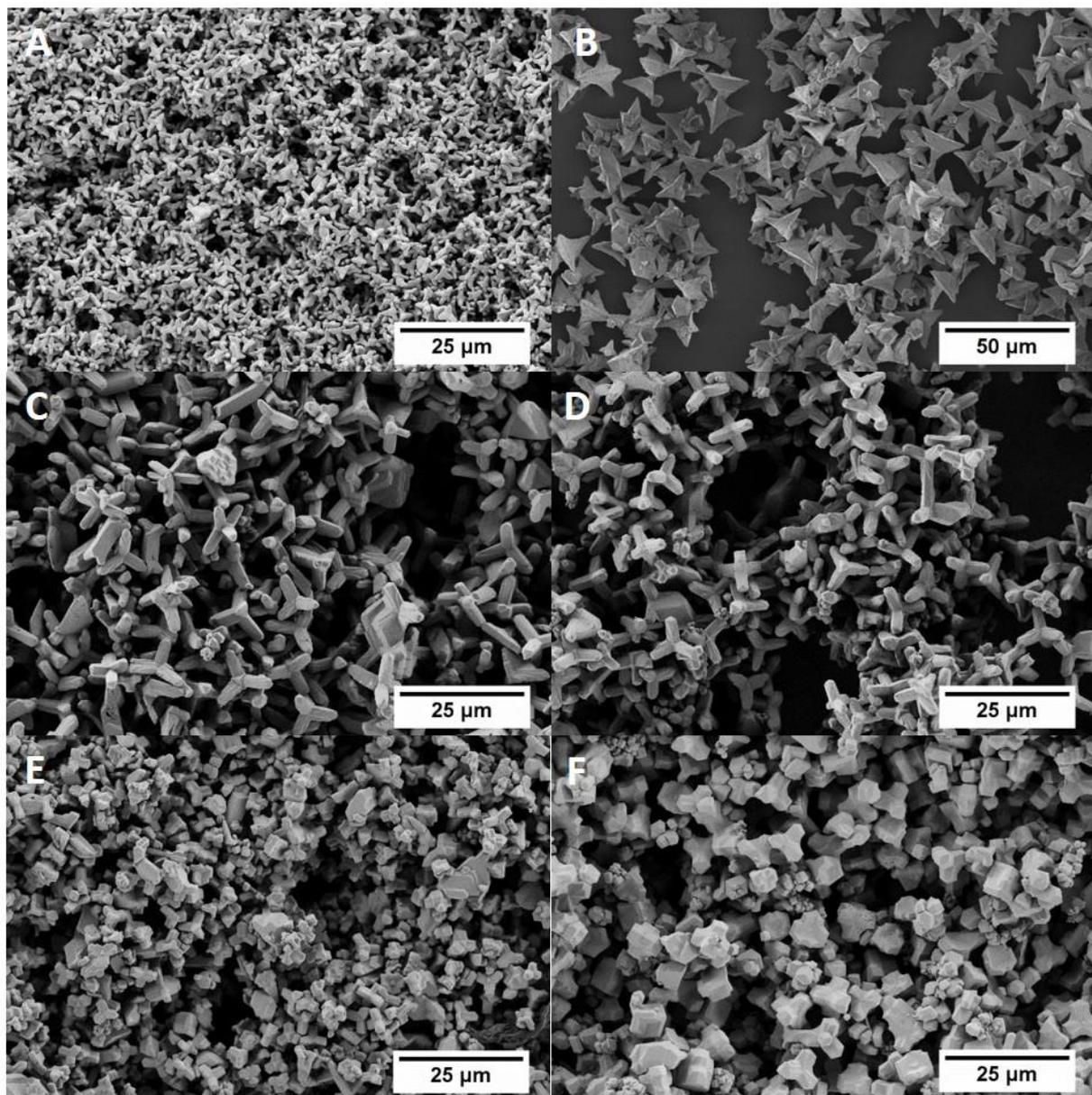


Abbildung 96: REM-Aufnahmen der hergestellten Ag_3PO_4 -Kristalle mit 7,5 g Na_2HPO_4 bei 60 °C (A,B), 70 °C (C,D) und 80 °C (E,F) und 150 µl (A,C,E) bzw. 168 µl (B,D,E) Ammoniak.

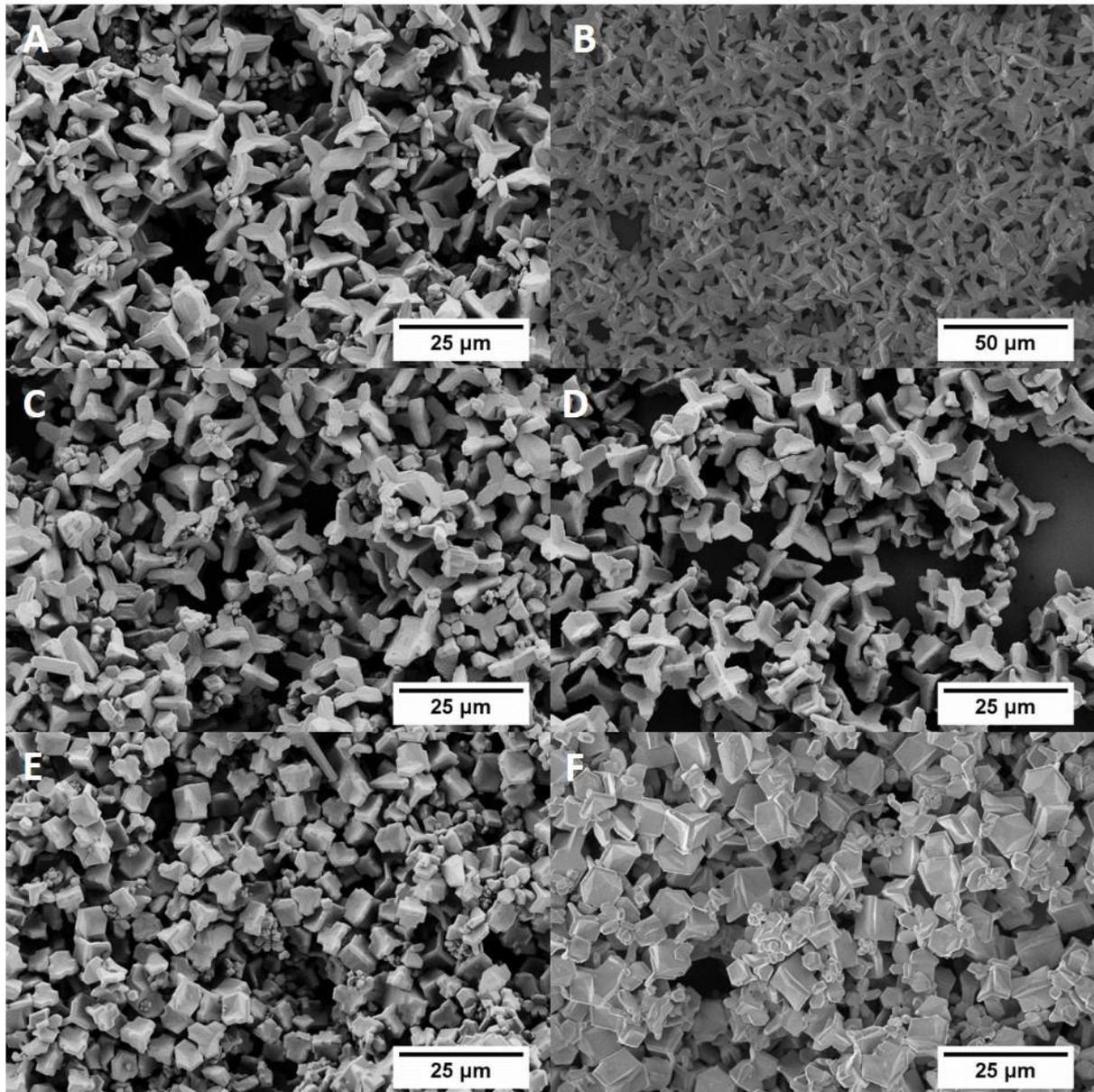


Abbildung 97: REM-Aufnahmen der hergestellten Ag_3PO_4 -Kristalle mit 8,5 g Na_2HPO_4 bei 60 °C (A,B), 70 °C (C,D) und 80 °C (E,F) und 150 µl (A,C,E) bzw. 168 µl (B,D,E) Ammoniak.

9.4. PPX-Beschichtung von offenzelligen Schäumen

Tabelle 33: Zusammenfassung der Dichten vor und nach der PPX-Beschichtung. Wiedergegeben mit der Erlaubnis von 202.

PPX Dicke / nm	Dichte / g/l			
	<i>Sponge 1</i>	<i>Sponge 2</i>	<i>Sponge 3</i>	<i>Sponge 4</i>
0	8,42	7,43	5,16	4,34
100	9,41	8,55	6,40	4,83
280	12,45	10,99	7,30	6,41
360	14,48	13,05	8,66	7,42
1000	22,59	20,06	13,93	12,15

9.5. Strukturierte Poly(butyl-*p*-xylylen) Faservliese

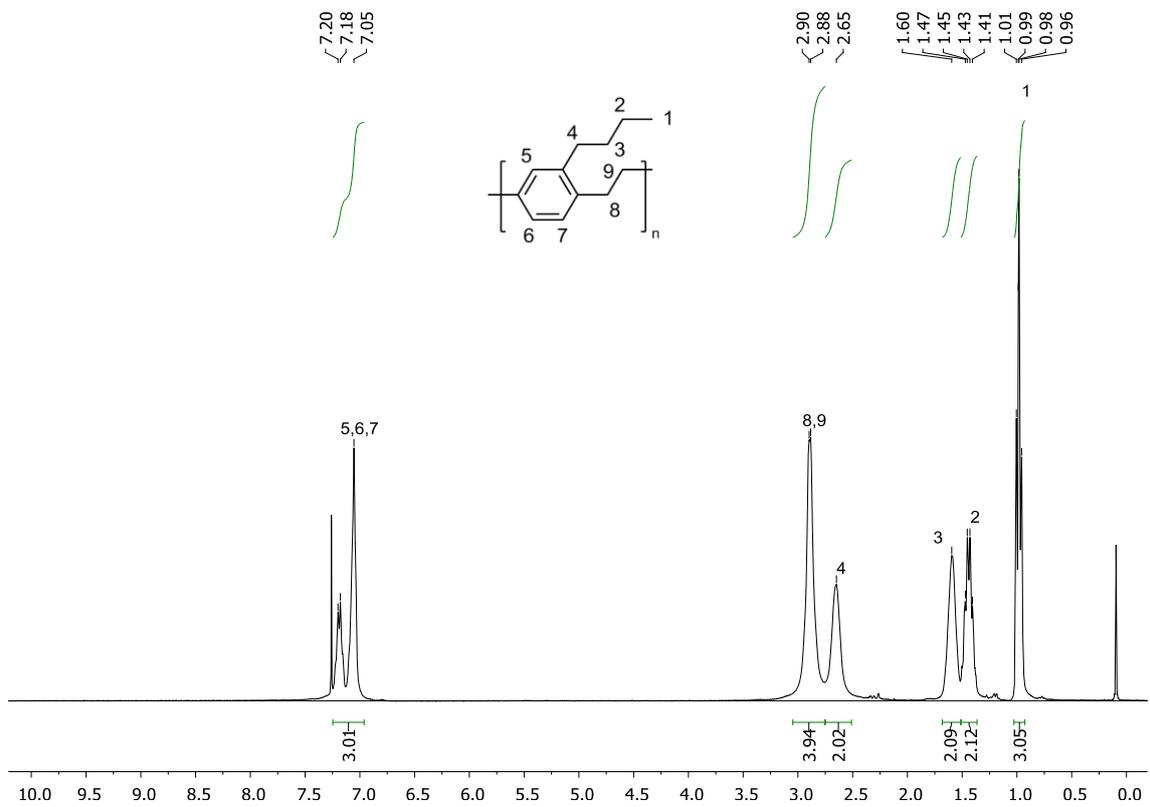


Abbildung 98: ¹H-NMR Spektrum von Poly(butyl-*p*-xylylen) synthetisiert via CVD.

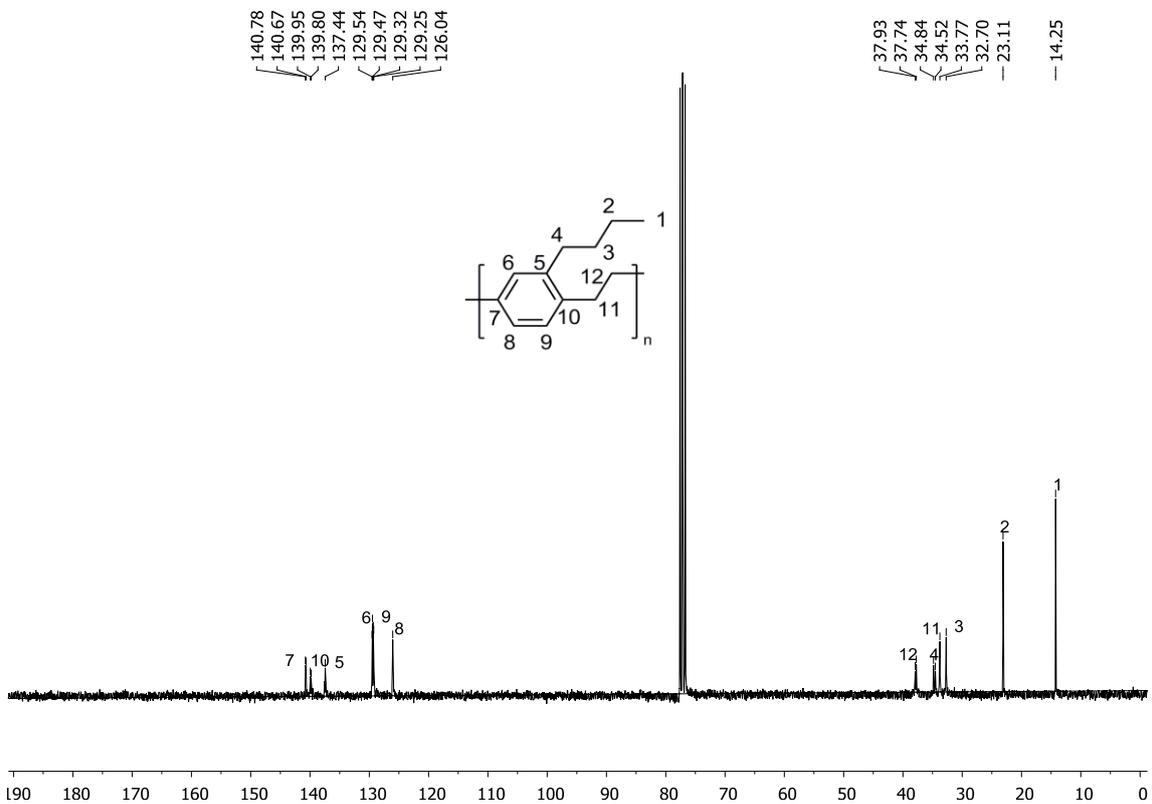


Abbildung 99: ¹³C-NMR Spektrum von Poly(butyl-*p*-xylylen) synthetisiert via CVD.

9.6. Elastisches Poly(*para*-xylylen)

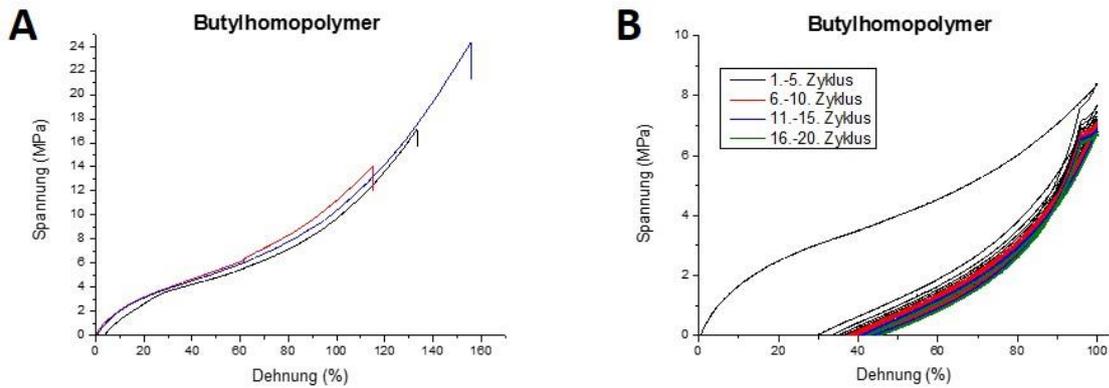


Abbildung 100: Bruchdehnungsmessungen des Butylhomopolymers (A). Reversibler Belastungstest des Butylhomopolymers (B).

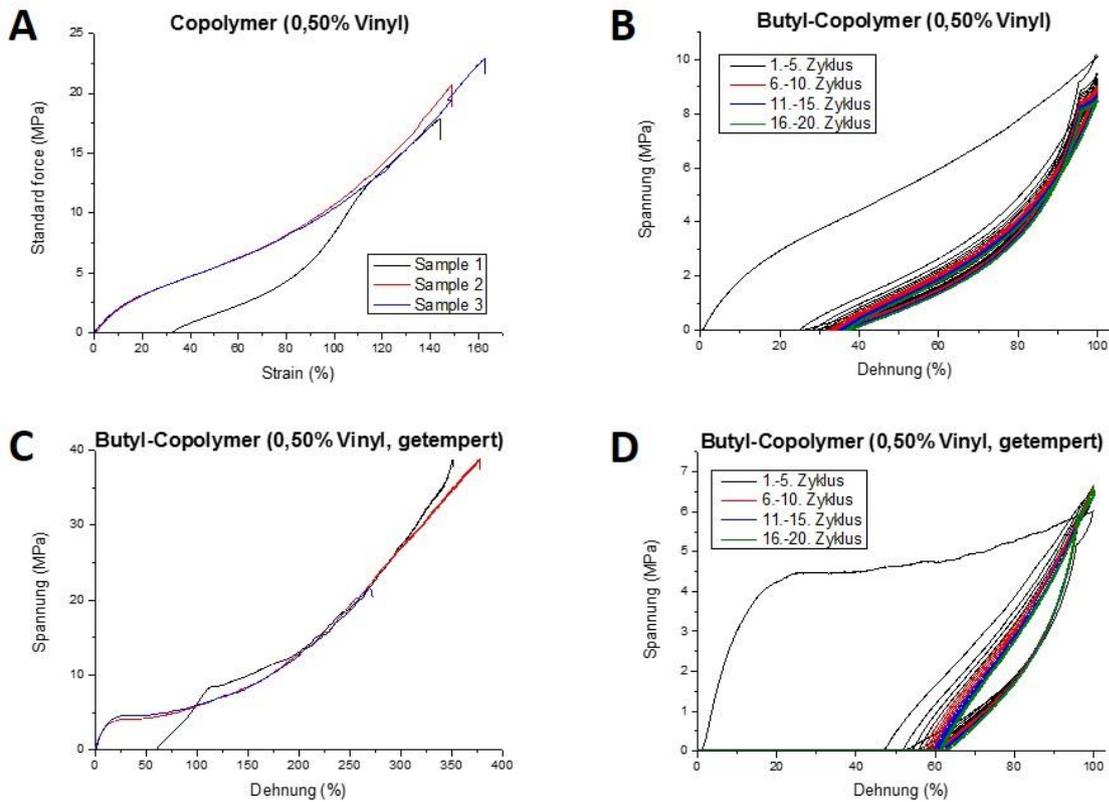


Abbildung 101: Bruchdehnungsmessungen des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 0,5% (A). Reversibler Belastungstest des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 0,5% (B). Bruchdehnungsmessungen (C) und reversibler Belastungstest (D) nach dem Tempern.

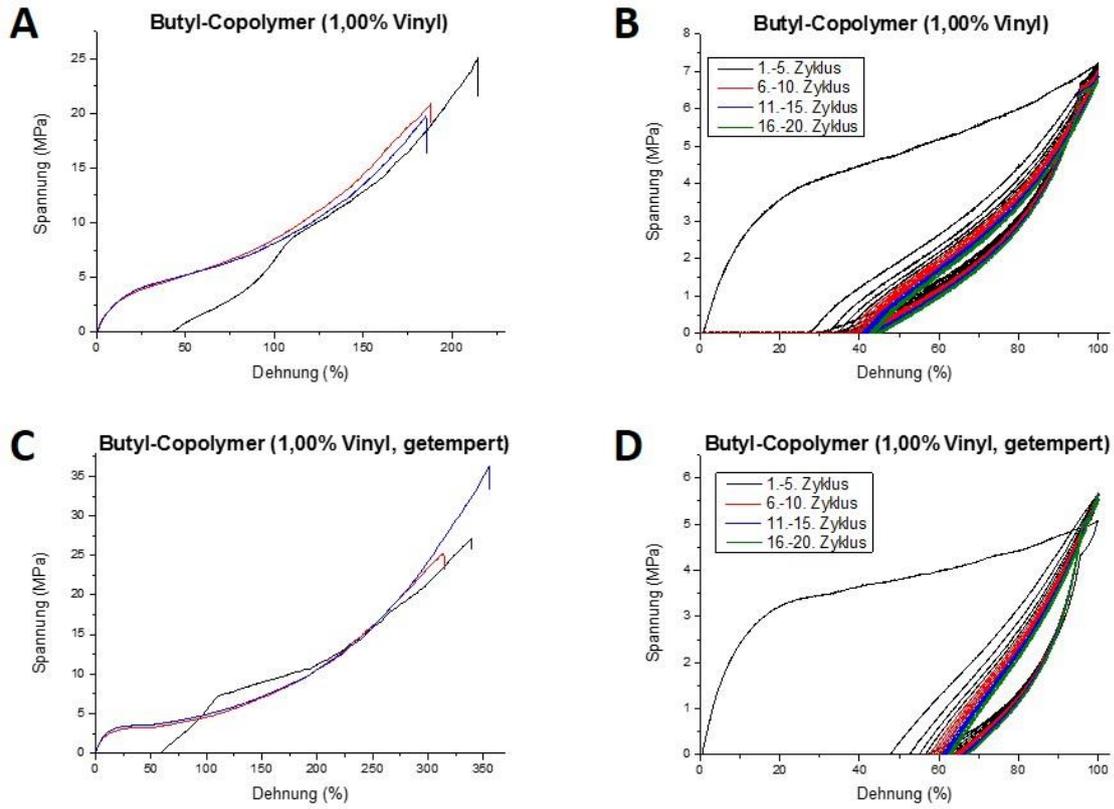


Abbildung 102: Bruchdehnungsmessungen des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 1,0% (A). Reversibler Belastungstest des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 1,0% (B). Bruchdehnungsmessungen (C) und reversibler Belastungstest (D) nach dem Tempern.

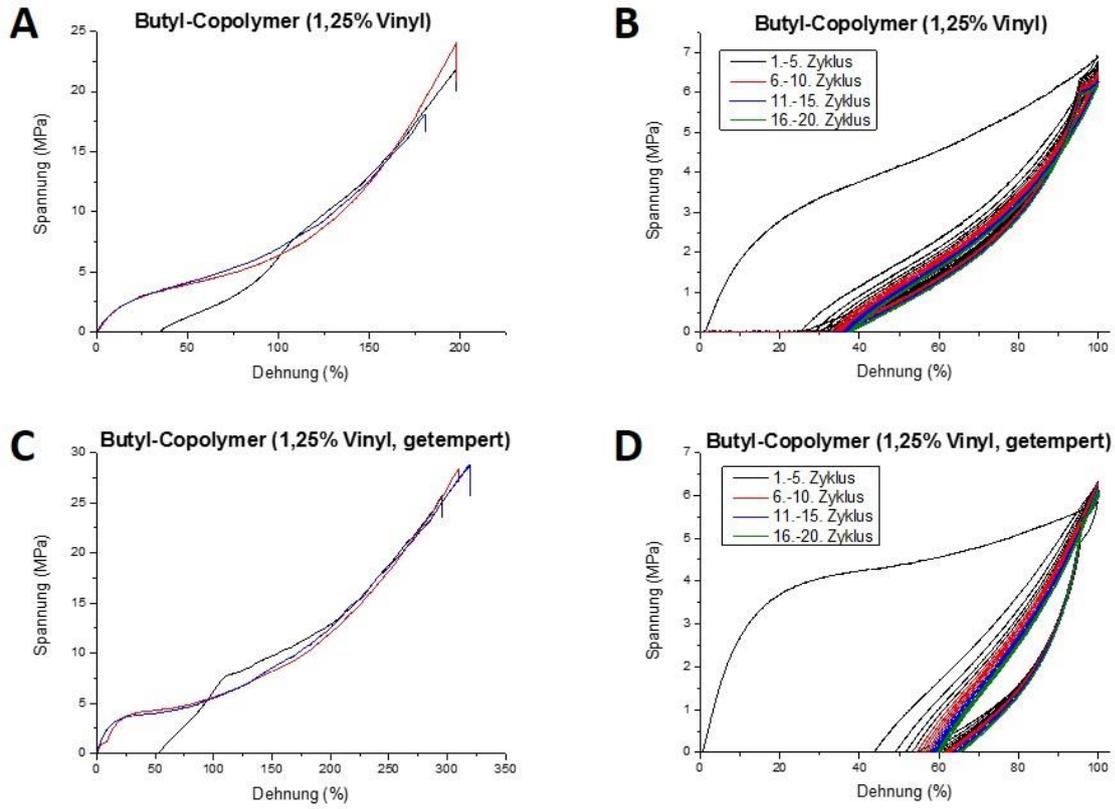


Abbildung 103: Bruchdehnungsmessungen des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 1,25% (A). Reversibler Belastungstest des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 1,25% (B). Bruchdehnungsmessungen (C) und reversibler Belastungstest (D) nach dem Tempern.

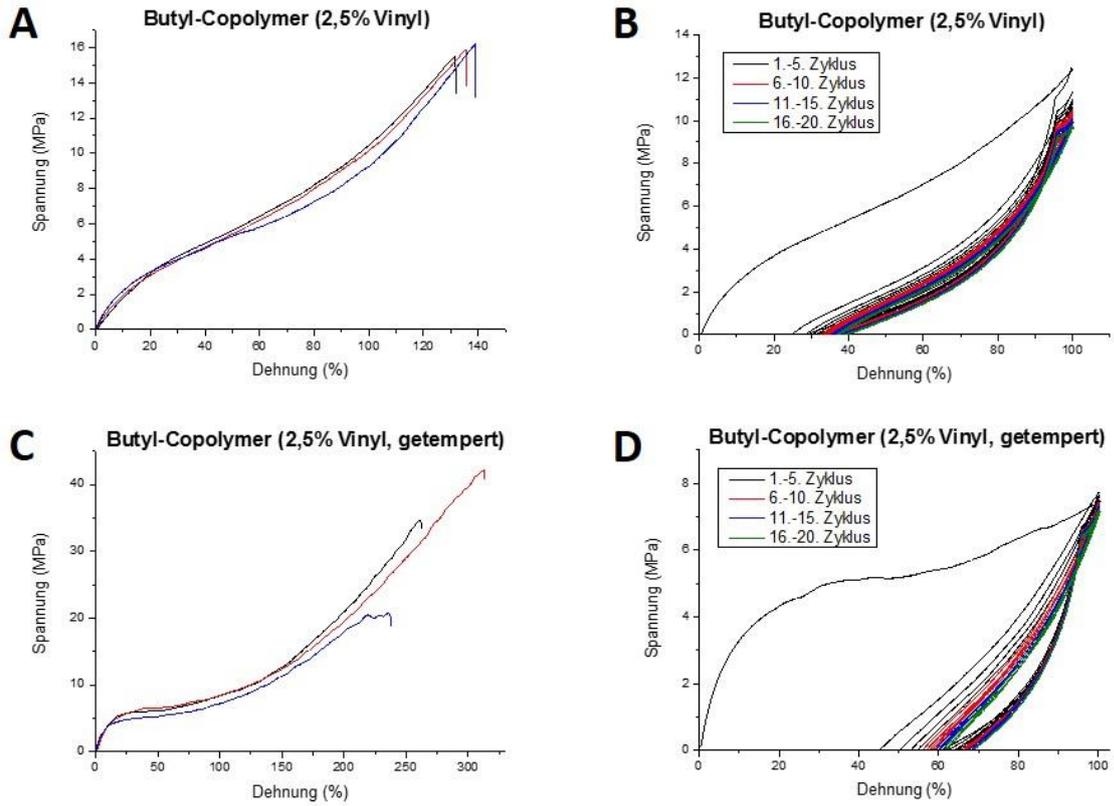


Abbildung 104: Bruchdehnungsmessungen des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 2,5% (A). Reversibler Belastungstest des Butyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 2,5% (B). Bruchdehnungsmessungen (C) und reversibler Belastungstest (D) nach dem Tempern.

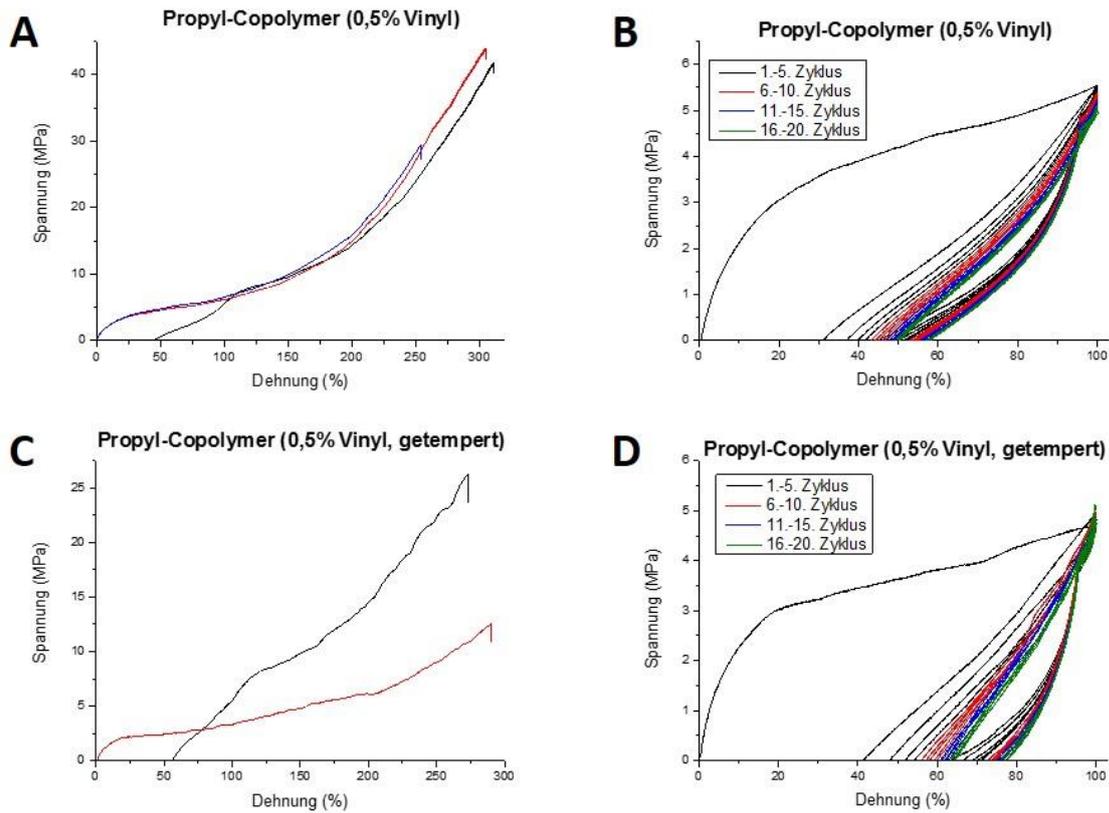


Abbildung 105: Bruchdehnungsmessungen des Propyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 0,5% (A). Reversibler Belastungstest des Propyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 0,5% (B). Bruchdehnungsmessungen (C) und reversibler Belastungstest (D) nach dem Tempern.

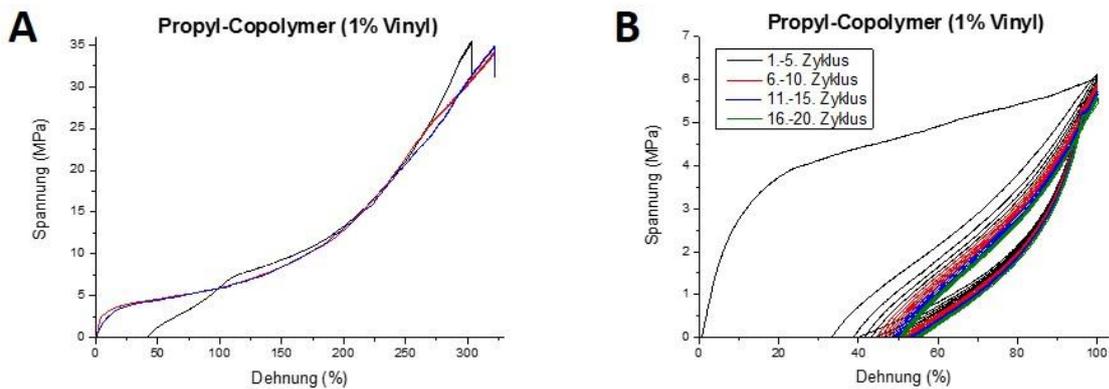


Abbildung 106: Bruchdehnungsmessungen des Propyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 1,00% (A). Reversibler Belastungstest des Propyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 1,00% (B).

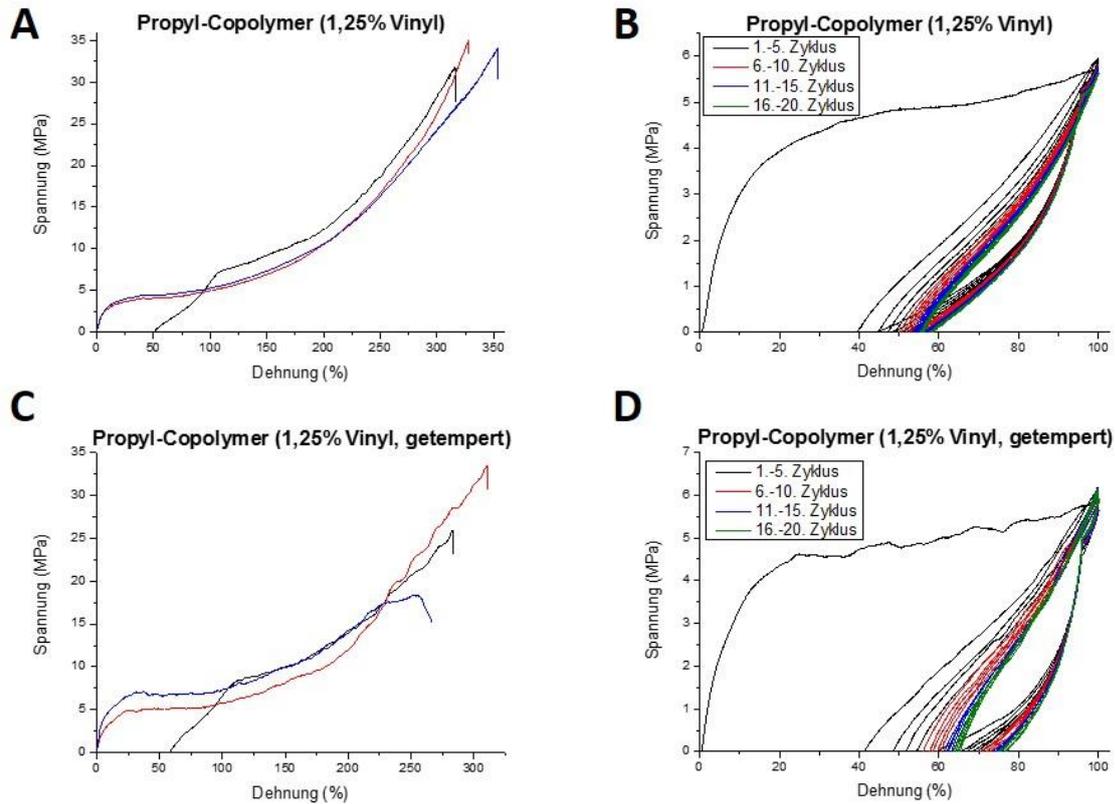


Abbildung 107: Bruchdehnungsmessungen des Propyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 1,25% (A). Reversibler Belastungstest des Propyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 1,25% (B). Bruchdehnungsmessungen (C) und reversibler Belastungstest (D) nach dem Tempern.

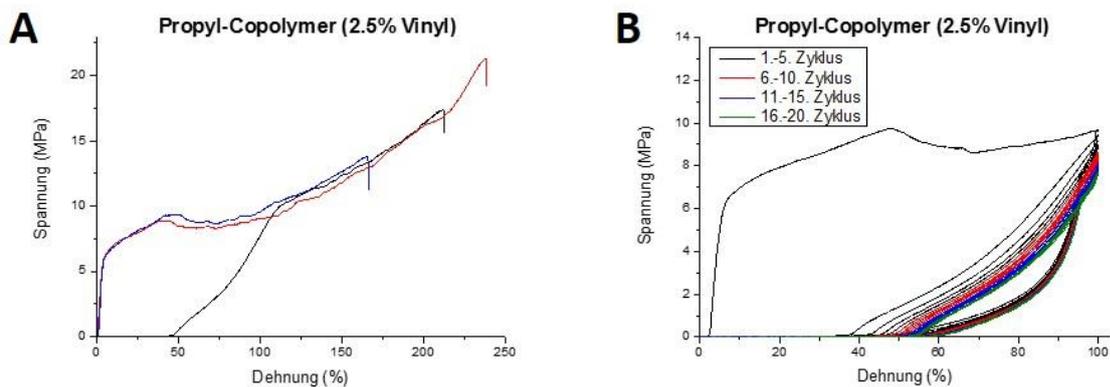


Abbildung 108: Bruchdehnungsmessungen des Propyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 2,5% (A). Reversibler Belastungstest des Propyl-co-Vinyl-PPX-Copolymers mit einem Vinylanteil von 2,5% (B).

(Eidesstattliche) Versicherung und Erklärung

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (vgl. Art. 64 Abs. 1 Satz 6 BayHSchG).

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.

(§ 9 Satz 2 Nr. 4 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

(§ 9 Satz 2 Nr. 7 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.

(§ 9 Satz 2 Nr. 8 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.

Ort, Datum, Unterschrift