



UNIVERSITÄT
DES
SAARLANDES

3D Druck Stimuli-responsiver Strukturfarben basierend auf polymeren Kern-Schale-Partikeln

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von

Lukas Siegwardt

Saarbrücken

2024

Tag des Kolloquiums: 28.03.2025

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei
Prof. Dr. Tobias Kraus
Prof. Dr. Manfred Wilhelm

Akademisches Mitglied: Dr. Andreas Rammo

Vorsitz: Prof. Dr. Marc Schneider

Zusammenfassung / Abstract

Kern-Schale-Partikel (CSP) sind vielversprechende Bausteine zur Herstellung von bioinspirierten Strukturfarben. Im Gegensatz zu Farbstoffen und Pigmenten sind diese Farben nachhaltiger und langlebiger. Obwohl Strukturfarben in der Natur weit verbreitet sind, gibt es kaum Verfahren zu deren großtechnischer Produktion. In dieser Arbeit werden CSP zum 3D Druck von Materialien mit schaltbaren Strukturfarben eingesetzt. Durch Emulsionspolymerisation werden Partikel mit maßgeschneiderten Architekturen synthetisiert. Diese bestehen aus harten Polystyrol-Kernen, umgeben von formbaren Schalen aus verschiedenen Homo- und Copolymeren. Verarbeitungs- und anwendungsrelevante Eigenschaften werden durch gezielte Additivierung optimiert. Während der Verarbeitung bilden interpartikuläre Schalenpolymere eine kontinuierliche Matrix, worin sich die formstabilen Kerne selbst anordnen. Die so gebildete Ordnung führt zu irisierenden Reflexionsfarben, welche über das gesamte sichtbare Spektrum einstellbar sind. Darüber hinaus kann die Strukturfarbe auf externe Stimuli reagieren, wie mechanische Verformungen oder Änderungen des pH-Wertes. Die mikroskopische Strukturbildung wird mit einer Vielzahl von Verarbeitungstechniken zur makroskopischen Formgebung kombiniert, u.a. *Direct Ink Writing* (DIW) und *Fused Filament Fabrication* (FFF). Beide 3D Druckverfahren ermöglichen die Herstellung geometrisch komplexer Objekte mit einem breiten Anwendungsspektrum, etwa als Sicherheitsmerkmale oder Sensoren.

Core-Shell-Particles (CSP) are promising candidates for bioinspired structural color materials. In contrast to conventional dyes and pigments, these colors are more sustainable and durable. While abundantly found in nature, as of today the large-scale production of structural colors is rare. In this work, strategies are developed to use CSP for the 3D printing of stimuli-responsive structural color materials. Emulsion polymerization is utilized to achieve tailored particle architectures. The particles consist of non-deformable polystyrene cores, surrounded by malleable shells based on various homo- and copolymers. Through the targeted incorporation of additives, properties relevant to processing and application are optimized. During processing, interparticular shell polymers form a continuous matrix, wherein the pristine cores self-assemble. The ordered structure thus formed gives rise to iridescent reflection colors, which are tunable over the whole visible spectrum. In addition, the structural color can respond to external triggers such as mechanical deformation or changes in pH. Microscopic structure formation is combined with a plethora of processing techniques to implement a macroscopic shape, including *Direct Ink Writing* (DIW) and *Fused Filament Fabrication* (FFF). Both 3D printing techniques enable the fabrication of geometrically complex objects with a wide range of potential applications, including anti-counterfeiting materials and smart sensors.

Publikationsliste

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 15.04.2021 bis 30.09.2024 unter Betreuung von Prof. Dr. Markus Gallei am Lehrstuhl für Polymerchemie der Universität des Saarlandes angefertigt. Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

Wissenschaftliche Publikationen als Erstautor

- [1] Lukas Siegwardt, Markus Gallei
„Complex 3D-Printed Mechanochromic Materials with Iridescent Structural Colors Based on Core–Shell Particles“
<https://doi.org/10.1002/adfm.202213099>
Advanced Functional Materials 33, 15, 2213099, **2023**.
- [2] Lukas Siegwardt, Markus Gallei
„Overcoming thermal instability of polymeric Core-Shell-Particles: Advanced processing options for the preparation of Stimuli-Responsive structural color materials“
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148168>
Chemical Engineering Journal 480, 148168, **2024**.
- [3] Lukas Siegwardt, Victoria Glößner, Anna Boehm, Marc Schneider, Markus Gallei
„Poly(4-vinylpyridine) and Poly(methacrylic acid) Particle Architectures for pH-Responsive and Mechanochromic Opal Films“
<https://doi.org/10.1021/acsami.3c17974>
ACS Applied Materials & Interfaces 16, 8, 10722-10735, **2024**.
- [4] Lukas Siegwardt, Georg Hemkemeier, Markus Gallei
„Filaments for 3D Printing of Iridescent Structural Colors“
<https://doi.org/10.1002/adom.202401703>
Advanced Optical Materials 2401703, **2024**.

Wissenschaftliche Publikationen als Mitautor

- [5] Regina Leiner, Lukas Siegwardt, Catarina Ribeiro, Jonas Dörr, Christian Dietz, Robert W. Stark, Markus Gallei
„Structural Colors Derived from the Combination of Core–Shell Particles with Cellulose“
<https://doi.org/10.1002/adpr.202400091>
Advanced Photonics Research 5, 10, 2400091, **2024**.

- [6] Regina Leiner, Suteera Witayakran, Sascha Verwaayen, Lukas Sieghardt, Catarina Ribeiro, Christian Dietz, Marcus Koch, Artem Kulachenko, Markus Gallei
„Tailored Interaction between Cellulose Nanowhiskers and Core–Shell Particles Determines the Optical and Mechanical Properties in Hybrid Films“
<https://doi.org/10.1021/acsami.4c16816>
ACS Applied Materials & Interfaces 16, 46, 64377–64387, **2024**.

Sonstige Veröffentlichungen und Präsentationen

- [7] Lukas Sieghardt (Erfinder), Markus Gallei (Erfinder), Universität des Saarlandes (Inhaber)
„Temperature-Stable Core-Shell Particle Compounds“
Patent angemeldet EP 23210135.2, **2023**.
- [8] Lukas Sieghardt, Markus Gallei
„Complex 3D-Printed Mechanochromic Materials with Iridescent Structural Colors Based on Core–Shell Particles“
Posterpräsentation PhD Students' Day, Saarbrücken, **2023**.
- [9] Lukas Sieghardt, Markus Gallei
„3D-Printing Smart Core-Shell-Polymers into Complex Objects with Structural Color“
Posterpräsentation Macromolecular Colloquium – MAKRO, Freiburg, **2024**.
- [10] Lukas Sieghardt, Regina Leiner, Markus Gallei
„Bioinspired structural color with multi-stimuli-responsiveness by tailored chemical design and processing of core-shell polymer particles“
Posterpräsentation ACS Spring, New Orleans, **2024**.
- [11] Lukas Sieghardt, Markus Gallei
„3D printing structurally colored objects with mechanochromic properties based on tailor-made core-shell particles“
Vortrag ACS Spring, New Orleans, **2024**.

Danksagung

Zuvorderst danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Markus Gallei für die Möglichkeit zur Promotion und die exzellente Betreuung. Insbesondere bedanke ich mich für die wissenschaftlichen Freiheiten, das entgegengebrachte Vertrauen sowie die zahlreichen inspirierenden und konstruktiven Gespräche.

Weiter danke ich Prof. Dr. Tobias Kraus für die wissenschaftliche Begleitung dieser Arbeit und den regelmäßigen Input zu verschiedensten wissenschaftlichen Fragestellungen. Prof. Dr. Marc Schneider und dessen Arbeitsgruppe danke ich für die angenehme und erfolgreiche Kooperation im Rahmen gemeinsamer Publikationen. Für die Zusammenarbeit am INM und die Unterstützung bei rheologischen Fragestellungen danke ich Dr. Carsten Becker-Willinger und Dr. Marlon Jochum. Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christopher Kay danke ich für die temporäre Aufnahme in deren Räumlichkeiten, nachdem unsere Labore überflutet wurden. Ein weiterer Dank gilt allen Mitgliedern der Arbeitskreise von Prof. Dr. Karen Lienkamp, Prof. Dr. Uli Kazmaier und Prof. Dr. Johann Jauch für die gemeinsame Betreuung von Praktika und die kooperative Nutzung von Geräten.

Ein besonderer Dank gebührt allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des AK Gallei. Neben der herzlichen Integration in die Gruppe und der entspannten Atmosphäre im Laboralltag bedanke ich mich für zahlreiche gemeinsame Events: Von Betriebsausflügen, Weihnachtsfeiern, Filmabenden und Bierpong-Turnieren über Kletter-Sessions und Laborpartys bis hin zu Konferenzteilnahmen – es war mir jedes Mal ein Fest. Insbesondere danke ich dabei Devid Hero, Deborah Schmitt, Florian Frieß, Regina Leiner und Till Rittner, die mich nahezu über die gesamte Zeit meiner Promotion begleitet haben.

Darüber hinaus möchte ich die Praktikanten, HiWi's, Bachelor- und Masterstudenten hervorheben, die ich betreuen durfte. Sie alle haben maßgeblich zu den Inhalten dieser Arbeit beigetragen. Vielen Dank an Lea Mai, Lucas Planer, Victoria Glößner, Rafael Valentin und Sascha Verwaayen! Georg Hemkemeier danke ich in diesem Kontext für die Herstellung mehrerer Kilometer an Filamenten.

Auch meinen ehemaligen Arbeitskollegen bei der Firma Wakol GmbH möchte ich danken, im Speziellen meiner Mentorin Annika Gessner. Die Zeit bei meinem vorherigen Arbeitgeber hat entscheidend zu meiner persönlichen Entwicklung beigetragen und damit den Grundstein für die erfolgreiche Durchführung meiner Promotion gelegt.

Ebenso gilt es meinen Kommilitonen aus dem Studium zu danken. Insbesondere meine Wohnheim-Buddys aus P-Town haben maßgeblich dazu beigetragen, dass ich meine Studienzeit sehr genossen habe, womit sich die Möglichkeit zur Promotion überhaupt erst eröffnet hat.

Außerdem danke ich allen Freunden und Sportskameraden, mit denen ich meine Freizeit in den letzten Jahren gestalten durfte. Ohne diese gemeinsame Zeit wären Studium und Promotion bedeutend anstrengender und eintöniger gewesen.

Abschließend danke ich meiner Familie. So haben meine Eltern, deren Eheleute, meine Schwiegereltern und meine Großeltern immer an mich geglaubt, mich ermutigt und unterstützt. Ohne deren Rückhalt wäre diese Arbeit nicht zu realisieren gewesen – von Herzen vielen Dank! Mein größter Dank gilt meiner Frau Helena Siegwardt für die fortwährende Unterstützung und gemeinsame Zeit in der Schule, dem Studium und während der Promotion.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------|
| Zusammenfassung / Abstract..... | I |
| Publikationsliste | II |
| Danksagung..... | IV |
| Abkürzungsverzeichnis..... | VIII |
| Variablenverzeichnis..... | X |
| 1 Einleitung..... | 1 |
| 2 Theoretische Grundlagen | 4 |
| 2.1 Strukturfarben und photonische Materialien..... | 4 |
| 2.1.1 Vorbild Natur..... | 4 |
| 2.1.2 Wechselwirkung von Licht mit periodischen Nanostrukturen..... | 6 |
| 2.1.3 Schaltbare photonische Materialien..... | 9 |
| 2.1.4 Herstellungsverfahren kolloidaler Kristalle..... | 12 |
| 2.2 Synthese von Kern-Schale-Partikeln..... | 15 |
| 2.2.1 Grundlagen der Emulsionspolymerisation | 15 |
| 2.2.2 Kontrolle der Partikelmorphologie..... | 19 |
| 2.2.3 Partikelarchitektur und -komposition | 23 |
| 2.2.4 Einbau Stimuli-responsiver Funktionalitäten..... | 28 |
| 2.3 Verarbeitung von Kern-Schale-Partikeln | 34 |
| 2.3.1 Rheologische Grundlagen | 34 |
| 2.3.2 Schmelze-Scher Verfahren | 37 |
| 2.3.3 Verfahren zur oszillatorischen Scherung..... | 39 |
| 2.3.4 Additivierung und Vernetzung | 41 |
| 2.4 Additive Fertigung (3D Druck)..... | 46 |
| 2.4.1 Anwendungsgebiete..... | 46 |
| 2.4.2 Verfahren..... | 49 |

| | |
|---|-----|
| 2.4.3 Fused Filament Fabrication | 53 |
| 2.4.4 Direct Ink Writing und Saarpicom Delta UpSD 3D Drucker | 56 |
| 2.4.5 Strukturfarben im 3D Druck..... | 58 |
| 3 Motivation..... | 63 |
| 4 Kumulativer Teil..... | 65 |
| 4.1 Innovative Partikelarchitekturen zur Herstellung pH-responsiver Opalfilme | 65 |
| 4.2 Cellulose als Additiv für Kern-Schale-Partikel..... | 81 |
| 4.3 Temperaturstabilität von Kern-Schale-Partikeln..... | 93 |
| 4.4 Extrusionsbasierter 3D Druck mit viskoelastischen Partikeln..... | 111 |
| 4.5 Fused Filament Fabrication mit thermoplastischen Partikeln..... | 126 |
| 5 Fazit und Ausblick..... | 138 |
| Abbildungsverzeichnis..... | 142 |
| Literaturverzeichnis..... | 143 |

Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Bezeichnung |
|------------------|--|
| 2PL | Zwei-Photonen-Lithografie |
| 4VP | 4-Vinylpyridin |
| ABS | Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymer |
| ALMA | Allylmethacrylat |
| ASA | Acrylnitril-Styrol-Acrylat Copolymer |
| BDDA | Butandioldiacrylat |
| BIOS | <i>Bending-Induced Oscillatory Shear</i> |
| BJT | Freistrah-Bindemittelauftrag (<i>Binder Jetting</i>) |
| BuA | Butylacrylat |
| CMC | Kritische Mizellbildungskonzentration (<i>Critical Micelle Concentration</i>) |
| CSP | Kern-Schale-Partikel (<i>Core-Shell Particles</i>) |
| DAP | Diallylphthalat |
| DED | Materialauftrag mit gerichteter Energieeinbringung (<i>Directed Energy Deposition</i>) |
| DEGMEMA | Diethylenglycolmethylethermethacrylat |
| DIW | <i>Direct Ink Writing</i> |
| DVB | Divinylbenzol |
| EA | Ethylacrylat |
| EHA | 2-Ethylhexylacrylat |
| EIRS | <i>Edge-Induced Rotational Shear</i> |
| FCC | Kubisch flächenzentrierte Packung (<i>Face-Centred Cubic</i>) |
| FcMA | 2-Methacryloyloxyethylferrocencarboxylat |
| FDM | <i>Fused Deposition Modeling</i> |
| FFF | <i>Fused Filament Fabrication</i> |
| GlyMA | Glycidylmethacrylat |
| HCP | Hexagonal dichteste Packung (<i>Hexagonal Close Packed</i>) |
| HEMA | Hydroxyethylmethacrylat |
| MAA | Methacrylsäure |

| | |
|-------|--|
| MEMO | Methacryloxypropyltrimethoxysilan |
| MEX | Materialextrusion (<i>Material Extrusion</i>) |
| MJT | Freistrahl-Materialauftrag (<i>Material Jetting</i>) |
| MMA | Methylmethacrylat |
| NIPAM | <i>N</i> -Isopropylacrylamid |
| PBF | Pulverbettbasiertes Schmelzen (<i>Powder Bed Fusion</i>) |
| PC | Polycarbonat |
| PEI | Polyethylenimin |
| PEK | Polyetherketon |
| PEO | Polyethylenoxid |
| PET | Polyethylenterephthalat |
| PETG | Poly(ethylenterephthalat-co-glykol) |
| PLA | Polylactid |
| PPO | Polypropylenoxid |
| PS | Polystyrol |
| SHL | Schichtlaminierung (<i>Sheet Lamination</i>) |
| TEOS | Tetraethoxysilan |
| VPP | Badbasierte Photopolymerisation (<i>Vat Photopolymerization</i>) |

Variablenverzeichnis

| Variable | Bezeichnung |
|-----------------|--------------------------------|
| $[E]$ | Tensid-/Emulgatorkonzentration |
| $[I]$ | Initiatorkonzentration |
| a | Gitterkonstante |
| D | (Partikel-)Durchmesser |
| E | Zugmodul |
| G^* | Komplexer Schermodul |
| G' | Speichermodul |
| G'' | Verlustmodul |
| N | Anzahl |
| n | Brechungsindex |
| R | Reflektivität |
| $\tan \delta$ | Verlustfaktor |
| α | Bragg-Reflexionswinkel |
| ε | Zugdehnung |
| η | Dynamische Viskosität |
| θ | Einfallswinkel |
| λ | Wellenlänge |
| ψ | Volumenanteil |

1 Einleitung

Naturprodukte machte sich die Menschheit bereits während der Steinzeit in Form von Werkzeugen oder Kleidung zu Nutze. Auch der kulturelle Aufstieg über Kupfer-, Bronze- und Eisenzeit fußte auf der fortschreitenden Erschließung und Verarbeitung immer neuer Rohstoffe. Seit einigen Jahrhunderten beschränkt sich der Mensch nicht mehr nur auf die Nutzung natürlicher Ressourcen, sondern versucht auch, evolutionäre Konzepte und Strukturen nachzuahmen – von Leonardo da Vincis Idee, den Schlagflug der Vögel auf eine Flugmaschine zu übertragen, über den Klettverschluss bis hin zu bioinspirierten Zukunftstechnologien in der Raumfahrt.¹⁻⁶

Jedoch erst mit dem Aufkommen der Nanotechnologie im letzten Jahrhundert und durch fachübergreifende Zusammenarbeit aller Natur- und Ingenieurwissenschaften konnten viele natürliche Phänomene ursächlich erklärt werden. Dabei wurde erkannt, dass mikroskopische Strukturen makroskopische Eigenschaften in Form von Struktur-Wirkungs-Beziehungen beeinflussen. Ein prominentes Beispiel ist der Lotus-Effekt: An der nanostrukturierten Oberfläche perlen Wassertropfen ab und nehmen dabei Schmutzpartikel mit, was für eine Selbstreinigung der Oberfläche sorgt.⁷⁻⁹

Ein besonders faszinierendes Vorbild ist die evolutionär entwickelte Farbgebung der Natur. Dies zeigt sich eindrucksvoll in der adaptiven Farbänderung von Chamäleons^{10, 11} sowie dem irisierenden Schillern von Vogelfedern,¹²⁻¹⁴ Schmetterlingsflügeln¹⁵⁻¹⁷ oder Prachtkäfern.¹⁸⁻²⁰ Derartige „Strukturfarben“ entstehen durch periodische Strukturen auf der Nanoskala, an denen sichtbares Licht reflektiert, gebrochen oder gestreut wird. So wurde beispielsweise in den 1960er Jahren entdeckt, dass die opaleszente Farbe von Edelsteinen auf Lichtreflexionen an nm-großen Silikapartikeln zurückzuführen ist. Diese besitzen eine einheitliche Größe und sind in Form einer dichtesten Kugelpackung regelmäßig angeordnet.^{21, 22}

Im Gegensatz dazu werden in Industrie und Technik gewöhnlich Farbstoffe oder Pigmente verwendet. Anders als Strukturfarben basieren diese Farbmittel auf der wellenlängenselektiven Absorption von sichtbarem Licht. Der Begriff Farbstoff bezeichnet ein lösliches Farbmittel, während Pigmente unlöslich sind und fein dispergiert vorliegen. Diese Farbmittel sind allerdings häufig umweltschädlich oder gesundheitsgefährdend; sei es bei ihrer Herstellung, während ihrer Anwendung oder nach ihrer Entsorgung. Beispielsweise enthalten anorganische Pigmente mitunter toxische Schwermetalle, die zu einer Vergiftung führen können. Weitere Nachteile konventioneller Farbmittel sind deren Auswaschbarkeit und mangelnde Langzeitstabilität. Organische Farbstoffe neigen etwa dazu, sich in Gegenwart von Licht und Wärme zu zersetzen und zu verbleichen. Es ist daher von großem Interesse bioinspirierte Strukturfarben technisch umzusetzen. So können

Gesundheits-, Umwelt- und Sicherheitsrisiken vermieden werden und es kann gleichzeitig eine beständigere, lebhaftere sowie brillantere Optik realisiert werden.²³⁻²⁷

Die Nachahmung einer solchen physikalischen Färbung erfordert präzise Kontrolle über die nano- und mikroskalige Materialstruktur. Hierzu gibt es zwei grundlegende Strategien: *top-down* und *bottom-up*. Im Falle der *top-down* Methoden werden Mikrostrukturen nachträglich in ein makroskopisches Material eingebracht. Dazu zählen beispielsweise lithografische Verfahren oder die Erzeugung von Gravuren mittels Lasertechniken. Diese Verfahren sind allerdings in ihrer Auflösung limitiert und häufig auf zweidimensionale Strukturen beschränkt.²⁸⁻³⁰

Abhilfe schaffen *bottom-up* Techniken. Dabei werden nanoskalige Bausteine verwendet, um präzise geordnete Überstrukturen aufzubauen. Neben einer einfachen Herstellung und Skalierbarkeit ermöglicht dies die Erzeugung von dreidimensionalen Volumenstrukturen. Strukturfarben erfordern Periodizität in der Größenordnung der Wellenlängen des sichtbaren Lichts. Daher müssen die *bottom-up* Bausteine sehr klein sein, im Bereich von wenigen hundert nm. Um eine Anordnung in der gewünschten Überstruktur zu gewährleisten, empfiehlt es sich Stoffe zu verwenden, die ein inhärentes Bestreben zur Strukturbildung durch Selbstorganisation aufweisen. Typische Bausteine sind Blockcopolymer, anorganische Plättchen und kolloidale Partikel.³¹⁻³⁴

Zu letzteren zählen auch Kern-Schale-Partikel (*Core-Shell-Particles*, CSP). Neben der Fähigkeit zur Selbstorganisation bieten diese Partikel auch die Möglichkeit zum Einbau Stimuli-responsiver Funktionalitäten. Daraus gefertigte Bauteile erscheinen nicht nur in schillernden Strukturfarben, sondern besitzen auch eine chamäleonartige Wandlungsfähigkeit. Die reversible Schaltbarkeit der Farbe durch externe Reize ermöglicht eine dynamische Anpassung der optischen Erscheinung an die Umgebung.³⁵

Derartige CSP bestehen in der Regel teilweise oder vollständig aus Polymeren. Das noch junge Forschungsgebiet der Polymerchemie kam zu Beginn des 20. Jahrhundert auf und hat sich seitdem rasant entwickelt. Heute ersetzen flexible, leichte sowie preiswerte Kunststoffe auf Polymerbasis in vielen Branchen traditionelle Konstruktionswerkstoffe aus Holz, Metall oder Keramik. Hochleistungspolymere verfügen über spezielle Eigenschaften wie thermische Stabilität, mechanische Belastbarkeit, elektrische Leitfähigkeit oder Beständigkeit gegenüber Chemikalien. Solche maßgeschneiderten Materialien haben durch ihre Verwendung in Smartphones und Laptops längst Einzug in den Alltag erhalten und sind auch in Branchen wie beispielsweise Medizintechnik, Luft- und Raumfahrt oder der Automobilindustrie nicht zu ersetzen.³⁶⁻³⁹

Schattenseiten des Branchenwachstums sind die unkontrollierte Entsorgung von Verpackungsfolien und Flaschen aus Kunststoff sowie die Freisetzung von Mikroplastik, wovon jährlich mehrere Millionen Tonnen in die Ozeane und die Umwelt gelangen. Um dieses Problem einzudämmen, sind

IngenieurInnen und NaturwissenschaftlerInnen aller Fachrichtungen gefragt. So gilt es biologisch abbaubare Polymere zu synthetisieren und Recyclingverfahren (weiter) zu entwickeln. Gleichzeitig ist es an Industrie, Politik und Gesellschaft einen verantwortungsvollen und nachhaltigen Umgang über den gesamten Produkt-Lebenszyklus zu gewährleisten, denn Kunststoffe sind technisch kaum substituierbar. Darüber hinaus ist ein Verzicht weder ökologisch tragfähig noch wirtschaftlich effizient oder sozial gerecht und somit aus keiner dieser drei Dimensionen der Nachhaltigkeit vertretbar.⁴⁰⁻⁴⁸

In diesem Kontext kann die Verwendung von bioinspirierten Strukturfarben einen Beitrag zur nachhaltigen Entwicklung leisten. Zum einen können umweltschädliche Farbstoffe substituiert werden, ohne einen Verlust an Farbintensität in Kauf nehmen zu müssen. Zum anderen ermöglicht die Resistenz gegen Ausbleichen eine langlebigere Nutzung der Produkte.²³⁻²⁷ Um diese überlegenen Eigenschaften kommerziell zu nutzen, muss einerseits eine periodische Struktur auf der Nanoskala eingebracht werden. Andererseits sind auch makroskopisch-formgebende Fertigungsschritte unabdingbar, um aus den entsprechenden Rohmaterialien verwendbare Werkstücke, Fertigteile, Baugruppen und Endprodukte herzustellen. Zu den klassischen Verarbeitungsverfahren für Polymere zählen u.a. Extrusion, Rotations- und Blasformen, Spritzguss, Formpressen oder Kalandrieren.⁴⁹⁻⁵¹ In den letzten Jahren gewinnen auch verschiedene Verfahren der additiven Fertigung („3D Druck“) zunehmend an Bedeutung und erfahren exponentielles Wachstum hinsichtlich Forschungsinteresse und industrieller Produktionskapazität.⁵²⁻⁵⁵

Um die großtechnische Produktion von Strukturfarben mit etablierten und innovativen Verarbeitungstechniken zu ermöglichen, gilt es alle in dieser Einführung aufgeführten Aspekte interdisziplinär miteinander zu verbinden. Hier setzt diese Arbeit an, um die Natur als Vorbild ein Stück weit zu imitieren – ausgehend von dem ursächlichen Verständnis der zugrunde liegenden Struktur-Wirkungs-Beziehungen, über die Herstellung geeigneter Werkstoffe bis hin zur Implementierung einer definierten Mikro- und Makrostruktur.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Strukturfarben und photonische Materialien

2.1.1 Vorbild Natur

Im Laufe der Evolution entwickelten biologische Systeme verschiedene Färbungsstrategien zur Tarnung, Warnung, Kommunikation oder Wärmeregulierung. Neben Pigmenten, Farbstoffen und Biolumineszenz sind für diese Zwecke auch Strukturfarben weit verbreitet. Diese brillanten Farben entstehen durch spektral selektive Lichtreflexion an Nanostrukturen mit einem periodisch modulierten Brechungsindex. Im Gegensatz dazu beruhen Farbstoffe und Pigmente auf selektiver Lichtabsorption, was zu einer diffuseren Farbgebung führt. Verglichen mit diesen konventionellen Farbmitteln sind Strukturfarben überlegen, da sie eine lebendigere und oft schillernde Optik ermöglichen. Die irisierenden Eigenschaften sind beispielsweise an Vogelfedern oder Opaledelsteinen zu beobachten. Darüber hinaus können Strukturfarben weder verbleichen noch ausgewaschen werden und sind ebenso umweltfreundlich wie toxikologisch unbedenklich. Ein weiterer Vorteil ist ihre dynamische Wandlungsfähigkeit, wie sie von Chamäleons oder Tintenfischen genutzt wird. Um diese Vorteile in Industrie und Technik zu nutzen, wird zunehmend versucht, Strukturfarben bionisch zu reproduzieren.^{25, 56-62}

Die zugrundeliegenden periodischen Nanostrukturen zur Generierung von Strukturfarben in der Natur können verschiedenartig gestaltet sein. Im Folgenden werden einige Beispiele exemplarisch vorgestellt, beginnend mit dem in **Abbildung 1 a** gezeigten Prachtkäfer. Dessen Panzer besteht aus mehreren Chitinlagen mit unterschiedlichen Dichten und Brechungsindices. Einfallendes Licht wird an der eindimensionalen Schichtstruktur wellenlängenselektiv reflektiert, wodurch eine brillante Farbe entsteht. Da die zugrundeliegende Interferenz der Wellenlängen vom Einfallswinkel abhängt, erscheinen die Käfer je nach Lichteinfall oder Betrachtungswinkel in einer anderen Farbe, was zu dem charakteristischen Schillern führt. Solche eindimensionalen Schicht- und Filminterferenzen sind auch in den Flügeln oder Panzern von zahlreichen weiteren Insekten zu finden.^{18-20, 63-65}

Eine zweidimensionale Nanostruktur findet sich bei Schmetterlingen der Gattung Morpho (**Abbildung 1 b**). Deren Flügel sind von Schuppen aus Chitin belegt, welche in Lamellen angeordnet sind. Der periodische Wechsel des Brechungsindex zwischen den alternierenden Schichten aus Chitin und Luft führt zu einer Reflexion von blauem Licht. Andere Wellenlängen werden durch die Flügel transmittiert. Die Ordnung wird allerdings durch die etwas unregelmäßigen Abzweigungen in den tannenbaumartigen Strukturen gestört, sodass sich keine perfekte Fernordnung ausbilden kann. Wie im folgenden Kapitel 2.1.2 mechanistisch erklärt wird, resultiert daraus eine Winkelunabhängigkeit der Farbe.^{15-17, 66-68}

Auch die schillernden Farben der Schwanzfedern von Pfauen resultieren aus einer zweidimensionalen Nanostruktur. Geordnet nebeneinander liegende Melaninstäbchen, umgeben und verbunden von einer Matrix aus Keratin, sorgen für schillernde Reflexionen in den Farben Blau, Türkis und Grün. Die optische Erscheinung der Federn wird dabei nicht nur durch die Strukturfarbe bestimmt, sondern ist mit braunen Pigmenten kombiniert. So wird ein einzigartiger Farbeindruck erzielt.^{64, 69}

Chamäleons sind in der Lage, ihre Farbe bei sozialen Interaktionen oder zur Tarnung nach Bedarf zu wechseln. Die komplexe Optik beruht auf einer Kombination von Strukturfarben mit gelb-roten Farbpigmenten und dunklen Melaninpigmenten. Die Strukturfarbe resultiert aus einer dreidimensionalen Anordnung von Guanin-Nanokristallen in Form eines Dreiecksgitters, umgeben von einer Matrix aus Cytoplasma. Wie in **Abbildung 1 c** gezeigt, führt eine Vergrößerung des Abstands zwischen den einzelnen Nanokristallen zu einer Farbänderung von Grün (*relaxed*) zu Orange (*excited*). Chamäleons nutzen selektive Lichtreflexion allerdings nicht nur, um ihre optische Erscheinung anzupassen. Manche Arten besitzen eine weitere, tieferliegende Hautschicht von größeren Kristallen. Diese reflektieren einen beträchtlichen Teil des Sonnenlichts im Infrarotbereich, was einen passiven Wärmeschutz bietet.^{11, 70-74}

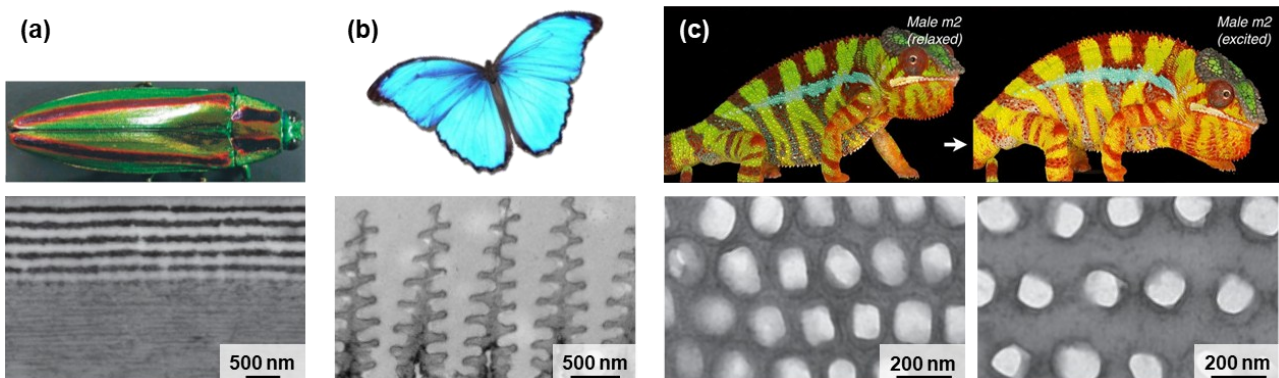


Abbildung 1 Strukturfarben in der Natur und die zugrundeliegenden Nanostrukturen. **(a)** Prachtkäfer. Verwendet mit Genehmigung, Copyright © 2011 Royal Society,⁷⁵ vermittelt durch Copyright Clearance Center, Inc. **(b)** Morpho-Schmetterling. Verwendet mit Genehmigung, Copyright © 2011 Elsevier,⁶⁸ vermittelt durch Copyright Clearance Center, Inc. **(c)** Chamäleon. Verwendet mit Genehmigung, Copyright © 2015 Springer Nature.¹¹

Die Strukturfarbe von Opaledelsteinen basiert auf monodispersen Silikapartikeln, die in einer Matrix aus Luft oder amorphem Silikat eingebettet sind. Die nahezu perfekt angeordneten Partikel reflektieren Licht einer definierten Wellenlänge farbselektiv, wobei Änderungen im Lichteinfall oder im Betrachtungswinkel zu einer Farbverschiebung führen. Das irisierende Schillern der Edelsteine ist auf diese Winkelabhängigkeit der Farbe zurückzuführen. Die Gitterkonstanten und damit auch die reflektierten Farben sind abhängig von den Partikelgrößen. Kleinere Partikel reflektieren kürzere Wellenlängen, wie beispielsweise blaues Licht. Größere Partikel entsprechen einer höheren Gitterkonstante, was zu einer Rotverschiebung in den Bereich höherer Wellenlängen führt. Liegen in

einem Stein polykristalline Strukturen aus unterschiedlich großen Partikeln vor, so führt dies zu unterschiedlichen Reflexionen der einzelnen Domänen und zu einem bunten, opaltypischen Farbenspiel.^{21, 22, 76, 77}

Zur Herstellung synthetischer Opale werden die Nanostrukturen und die daraus resultierenden optischen Eigenschaften natürlicher Opale imitiert. Auch die Nachahmung der adaptiven Farbänderungen von Chamäleons ist ein zentrales Ziel im Forschungsgebiet der bioinspirierten Strukturfarben. Eine vielsprechende Möglichkeit hierzu ist die Verwendung von CSP, wie sie auch in dieser Arbeit untersucht werden: In einer kontinuierlichen Matrix aus Schalenmaterial ordnen sich die Kerne unter entsprechenden Bedingungen selbst in einer dichtesten Kugelpackung an.^{35, 78} Bevor auf die Synthese und Verarbeitung von CSP eingegangen wird (Kapitel 2.2-2.3), werden in den folgenden Kapiteln 2.1.2-2.1.4 grundlegende Prinzipien schaltbarer Strukturfarben vorgestellt.

2.1.2 Wechselwirkung von Licht mit periodischen Nanostrukturen

Photonische Materialien wechselwirken mit einfallendem Licht durch Reflexion an periodisch modulierten Strukturen des Brechungsindex. Liegen die reflektierten Wellenlängen im Bereich des sichtbaren Lichts, führt dies zu einer visuell wahrnehmbaren Strukturfarbe. Wie im vorherigen Kapitel 2.1.1 bereits angedeutet, können photonische Materialien anhand der Dimension ihrer Periodizität eingeteilt werden (**Abbildung 2**). Eindimensionale photonische Materialien erfordern regelmäßige Schichtsysteme oder Lamellen. Stäbchen, Säulen oder Kanäle bilden die Grundlage für zweidimensionale photonische Materialien. Dreidimensionale photonische Materialien basieren auf Gitterstrukturen, die analog zu atomaren oder molekularen Kristallen aufgebaut sind. Allerdings sind die Dimensionen der Bausteine und damit die Gitterabstände etwa tausendfach höher. Diese Materialien werden daher auch als kolloidale Kristalle bezeichnet. Dazu zählt auch die dichteste Kugelpackung, wie sie in natürlichen und synthetischen Opalen zu finden ist.⁷⁹⁻⁸⁵

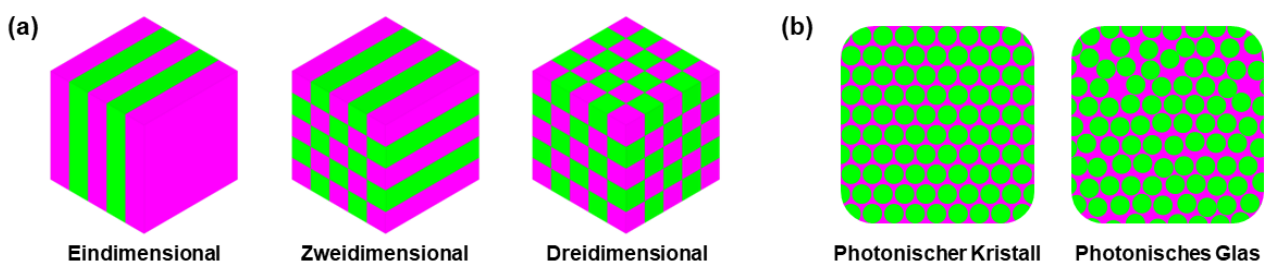


Abbildung 2 Schematische Einteilung photonischer Materialien. **(a)** Mikrostrukturen in photonischen Materialien, wobei die verschiedenen Farben unterschiedliche Brechungsindizes visualisieren. **(b)** Querschnitt durch exemplarische Mikrostrukturen photonischer Kristalle und photonischer Gläser.

Photonische Materialien werden in photonische Kristalle und photonische Gläser unterteilt. Photonische Gläser besitzen eine Nahordnung, aber keine Fernordnung. Sie sind daher isotrop und die Strukturfarbe ist nicht winkelabhängig. Photonische Kristalle besitzen hingegen eine Nahordnung

und eine Fernordnung. Die daraus resultierende Winkelabhängigkeit der Farbe sorgt für das irisierende Schillern. Je nach Anwendung kann eine solche Farbänderung in Abhängigkeit des Lichteinfalls erwünscht oder auch unerwünscht sein. Um nicht-irisierende Farben zu erzeugen, muss die Fernordnung gestört werden, ohne die Nahordnung zu verlieren. Dies gelingt beispielsweise durch den gezielten Einbau von Defekten oder die Verwendung polydisperser Bausteine. Soll hingegen eine winkelabhängig-schillernde Optik erzielt werden, so ist eine möglichst perfekte Nah- und Fernordnung zu erzeugen.⁸⁶⁻⁹⁴

Analog zu der periodisch modulierten Elektronendichte in (molekular-)kristallinen Festkörpern ist der Brechungsindex in photonischen Kristallen ebenfalls periodisch moduliert; allerdings nicht auf der Längenskala von Röntgenstrahlung, sondern mit Periodenlängen im Bereich von sichtbaren Lichtwellen. Daher wird Licht durch Streuung und Interferenz an photonischen Materialien ähnlich beeinflusst wie Röntgenstrahlung an kristallinen Festkörpern. Analog zu elektronischen Bandstrukturen in Halbleitern resultieren daraus photonische Bandstrukturen. Diese können verbotene Bereiche aufweisen, die photonischen Bandlücken. Photonen mit Energien, die diesen Bandlücken entsprechen, können innerhalb des photonischen Kristalls nicht propagieren und werden als Strukturfarben reflektiert. Photonen anderer Wellenlängen passieren das Material hingegen ungehindert und sind als komplementäre Farbe in Transmission sichtbar.^{83, 95-100}

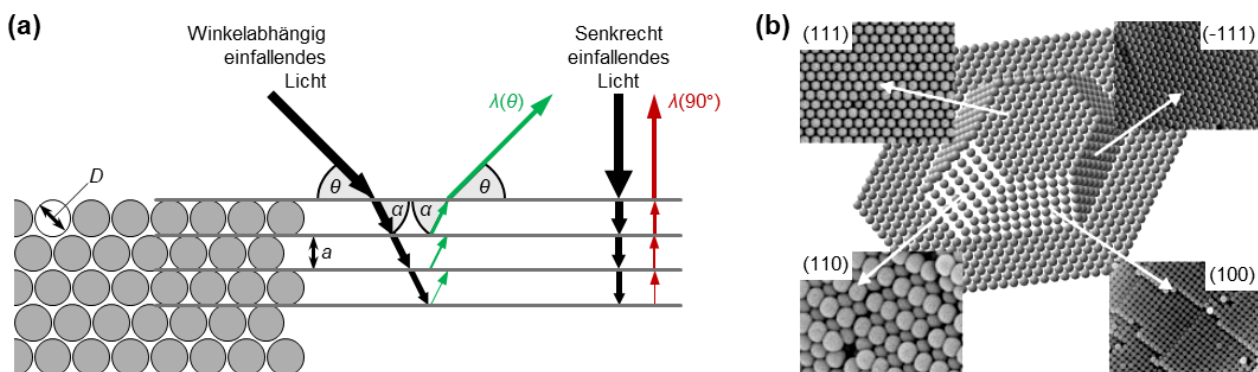


Abbildung 3 Lichtreflexion an geordneten Partikelschichten. **(a)** Reflexion von einfallendem Licht an der periodisch geordneten Struktur eines photonischen Kristalls. **(b)** Elektronenmikroskopische Aufnahme von vier Facetten eines natürlichen Opals, verglichen mit der Gitterstruktur eines Modellkristalls. Verwendet mit Genehmigung, Copyright © 2003 John Wiley and Sons.¹⁰¹

Die Entstehung von Strukturfarben infolge einer Struktur-Wirkungs-Beziehung ist in **Abbildung 3 a** skizziert. Fällt (weißes) Licht auf eine periodische Nanostruktur, so wird es an jeder Grenzfläche reflektiert. Die reflektierten Wellenlängen interferieren konstruktiv oder destruktiv, woraus eine selektive Reflexion bestimmter Wellenlängen resultiert. Dieser Vorgang kann analog zur Röntgenbeugung mit der Bragg-Gleichung (1) beschrieben werden. Die reflektierte Wellenlänge λ ist dabei abhängig von der Gitterkonstante a , dem effektiven Brechungsindex n_{eff} und dem

Reflexionswinkel α . In den folgenden Abschnitten werden die literaturbekannten Formeln zur Berechnung dieser drei Parameter hergeleitet.^{35, 96, 102-107}

$$\lambda = 2a \cdot n_{eff} \cdot \sin \alpha \quad (1)$$

Zur Berechnung der Gitterkonstante muss die Kristallstruktur betrachtet werden. Natürliche und synthetische Opale liegen in der Regel als dichteste Kugelpackung vor. In Abhängigkeit der Stapelfolge ist dies entweder eine kubisch flächenzentrierte Packung (*Face-Centred Cubic*, FCC) oder eine hexagonal dichteste Packung (*Hexagonal Close Packed*, HCP). In natürlichen Opalen findet sich eine zufällige Mischung von Stapelfolgen, wobei FCC leicht bevorzugt ist.⁷⁷ Die Lage der verschiedenen (hkl)-Ebenen in einem natürlichen Opal ist in **Abbildung 3 b** veranschaulicht. Die (111)-Ebenen liegen gewöhnlich parallel zur Oberfläche und sind daher für die Ausbildung von Strukturfarben am relevantesten. Unter bestimmten Bedingungen können auch andere Kristallebenen für Reflexionen im sichtbaren Bereich sorgen, wofür allerdings auf die Literatur verwiesen sei.¹⁰⁶⁻¹¹⁵ Die Gitterkonstante a_{111} zwischen den Schichten der (111)-Ebenen ist nach Gleichung (2) proportional zu dem Partikeldurchmesser D .

$$a_{111} = \sqrt{\frac{2}{h^2+k^2+l^2}} D = \sqrt{\frac{2}{3}} D \quad (2)$$

Der effektive Brechungsindex n_{eff} des Materials setzt sich aus den Volumenanteilen ψ_i und Brechungsindices n_i der einzelnen Bestandteile zusammen, wie in Gleichung (3) beschrieben.

$$n_{eff} = \sum \psi_i \cdot n_i \quad (3)$$

Der Reflexionswinkel α in der Bragg-Gleichung (1) ist nicht identisch mit dem Einstrahlwinkel θ des Lichts, da dieses an der Oberfläche gebrochen wird. Diese Brechung kann mit dem Snellius'schen Gesetz (4) berücksichtigt werden.

$$\cos \alpha = \frac{\cos \theta}{n_{eff}} \quad (4)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2-4) in (1) ergibt sich die Bragg-Snell-Gleichung (5), welche zur Berechnung der winkelabhängigen Reflexionsfarbe von Opalen verwendet werden kann. Bei senkrechtem Lichteinfall unter einem Winkel von $\theta = 90^\circ$ vereinfacht sich die Beziehung zu Gleichung (6), da der winkelabhängige Term entfällt.

$$\lambda(\theta) = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} D \sqrt{n_{eff}^2 - \cos^2 \theta} \quad (5)$$

$$\lambda(90^\circ) = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} D n_{eff} \quad (6)$$

Die Gleichungen (5) und (6) gelten für harte Kugeln in einer dichtesten Packung, wobei der Abstand zwischen zwei Kugeln exakt mit dem Kugeldurchmesser übereinstimmt. Wie in Kapitel 2.2 im Detail beschrieben wird, basieren die in dieser Arbeit verwendeten CSP auf einem harten Kern und einer

viskoelastischen oder thermoplastischen Polymerschale. Während der Verarbeitung bei erhöhter Temperatur bilden die Schalen eine kontinuierliche und fließfähige Matrix um die formstabilen Kerne (vgl. auch Kapitel 2.3). So kann das Zwickelvolumen zwischen den kolloidal-kristallinen Partikeln ausgefüllt werden, wie in **Abbildung 4** skizziert.

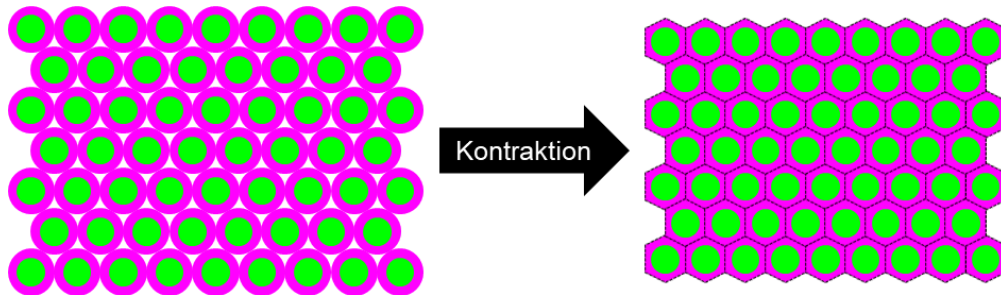


Abbildung 4 Kontraktion kolloidal-kristalliner CSP durch Ausfüllen des Zwickelvolumens mit Schalenpolymer.

Der Abstand der Partikel in dem photonischen Kristall D_K ist aufgrund dieser Kontraktion gegenüber dem Partikeldurchmesser D um etwa 10% reduziert (Gleichung 7). In der Literatur wird diese Korrektur nur vereinzelt angewendet.^{106, 107, 116, 117} Sowohl die Streckung in das Zwickelvolumen als auch die Stauchung zwischen benachbarten Partikel sind entropisch ungünstig, da die Ketten der Schalenpolymere kovalent an den Kern angebunden sind und derartige Verformungen mit einer Abweichung von der entropisch günstigsten Knäuelform einhergehen. In welchem Umfang die beschriebene Kontraktion stattfindet ist daher nicht pauschal definierbar, sondern abhängig von dem Kern-zu-Schale-Verhältnis, der Komposition des Schalenpolymers, der Verarbeitungsmethode, der potenziellen Verwendung von Additiven und den verfahrenstechnischen Bedingungen wie Temperatur, Druck oder Scherung.

$$D_K = \left(\frac{\pi}{3\sqrt{2}}\right)^{1/3} D \approx 0,9 D \quad (7)$$

Die Intensität des reflektierten Lichts kann mithilfe der Fresnel-Gleichung (8) anhand des relativen Reflexionsvermögens R quantifiziert werden. Darin bezeichnen n_0 und n_s die Brechungsindices des umgebenden Mediums bzw. des Substrats. Hohe Intensitäten resultieren aus einem hohen Kontrast zwischen den Brechungsindices des niedrig- und hochbrechenden Materials n_1 bzw. n_2 . Außerdem steigt die Reflektivität mit zunehmender Zahl an geordneten Schichten N_{Bragg} .^{81, 96, 103}

$$R = \left[\frac{n_0 - n_s \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{2N_{\text{Bragg}}}}{n_0 + n_s \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{2N_{\text{Bragg}}}} \right]^2 \quad (8)$$

2.1.3 Schaltbare photonische Materialien

Wie im vorherigen Kapitel 2.1.2 beschrieben ist, basieren Strukturfarben auf wellenlängenselektiver Lichtreflexion in Abhängigkeit verschiedener Einflussfaktoren. Durch Manipulation eines oder mehrerer Parameter kann die Optik photonischer Materialien beeinflusst und dynamisch verändert

werden: Eine Strukturänderung führt zu einer Farbänderung. **Abbildung 5** liefert einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten zur Beeinflussung der photonischen Eigenschaften. Um Strukturfarben gezielt zu schalten, müssen mikroskopischen Strukturänderungen durch externe Reize herbeigeführt werden. Neben verschiedenen anderen Strategien können dazu funktionale Polymere verwendet werden, die durch Temperatur, pH, Magnetismus, Elektrizität etc. adressierbar sind. Die Funktionsweise solcher Stimuli-responsiven Polymere in CSP-basierten Opalen wird in Kapitel 2.2.4 im Detail vorgestellt.^{103, 118-120}

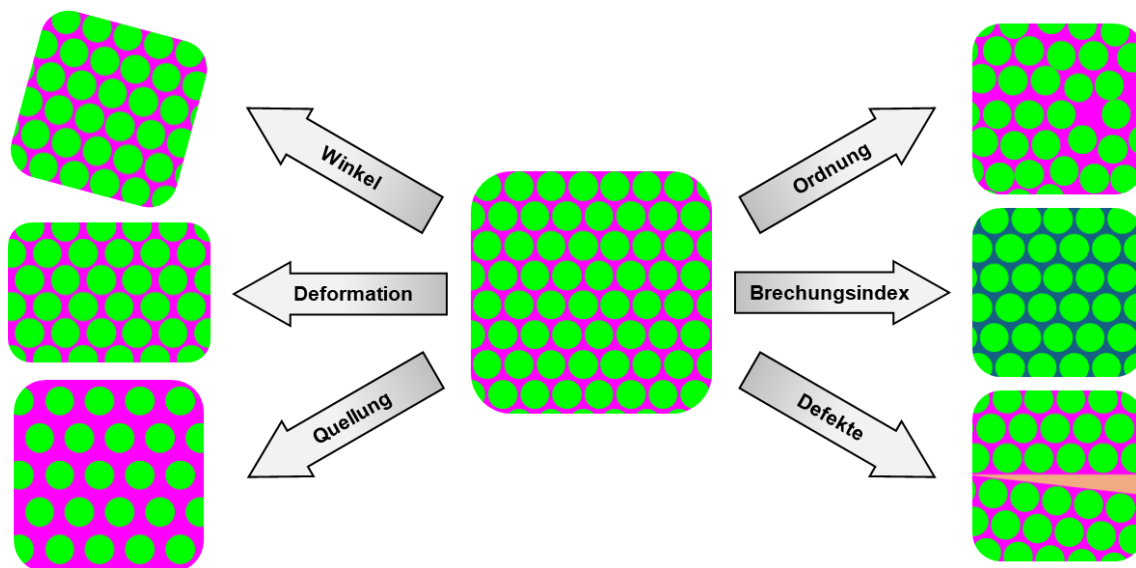


Abbildung 5 Möglichkeiten zur Änderung der Mikrostruktur photonischer Materialien, die zu einer Änderung der optischen Eigenschaften führen. Angelehnt an die Literatur.^{103, 104}

Die Strukturfarbe von hochgeordneten photonischen Kristallen ist winkelabhängig. Dies erfordert das Vorliegen einer Nah- und Fernordnung. Durch externe Stimuli wie mechanische Belastung, Lichtbestrahlung oder magnetische Felder kann die Ordnung teilweise oder komplett aufgebrochen werden. Bei Verlust der Fernordnung, aber Erhalt der Nahordnung erfolgt ein Übergang zu einem photonischen Glas. Eine diffuse Strukturfarbe ist in diesem Fall weiterhin sichtbar. Allerdings geht die Winkelabhängigkeit und damit die opaltypische Irideszenz verloren. Wird darüber hinaus auch die Nahordnung aufgebrochen, verschwindet die Bragg-Reflexion vollständig. Eine gezielte Manipulation des Ordnungsgrades ermöglicht es daher, die Strukturfarbe reversibel ein- und auszuschalten.^{91, 103, 121-123}

Die optischen Eigenschaften photonischer Materialien können durch dynamische Variation der Gitterkonstante reversibel verändert werden. Dazu geeignet sind mechanisch-induzierte Verformungen wie Zug, Druck, Biegung oder Torsion. Unter derartigen Belastungen ändern sich die Abstände und Packungsdichten der Beugungsebenen und damit die Strukturfarbe. Dieses Verhalten wird als Mechanochromie bezeichnet. Meist ist die Verformung dabei anisotrop, woraus eine Änderung der Symmetrie der kolloidal-kristallinen Mikrostruktur resultiert. Beispielsweise wird die

Kristallstruktur unter uniaxialer Dehnung in Belastungsrichtung gestreckt, wodurch die Reflexionsfarbe zu höheren Wellenlängen verschoben wird. Vertikal zur Dehnrichtung erfolgt hingegen eine Stauchung und Blauverschiebung zu niedrigeren Wellenlängen. Um reversible Mechanochromie zu ermöglichen, muss das Material elastisch verformbar sein und darf weder brechen noch viskos fließen. Dafür eignet sich die Einbettung der kolloidal-kristallinen Struktur in einer elastomeren Polymermatrix.^{103, 124-128}

Quell- und Schrumpfvorgänge führen ebenfalls zu einer Änderung der Gitterkonstante. Zur reversiblen Schaltung der Strukturfarbe eignen sich insbesondere kolloidale Kristalle, die in einer quellbaren Matrix eingebettet sind. Lösungsmittel und Gase können als Quellmittel fungieren. In Abhängigkeit der Affinität mit dem umgebenden Medium quillt die Matrix unterschiedlich stark. Die daraus resultierende Erhöhung der Gitterkonstante geht mit einer Rotverschiebung einher. Gleichzeitig ändert sich der Brechungsindex in Abhängigkeit des Quellmittels, wodurch die Strukturfarbe ebenfalls beeinflusst wird (vgl. nächster Abschnitt). Auch Stimuli wie Temperatur, Licht, magnetische Felder, Ionenstärke oder pH-Wert können Quell- und Schrumpfvorgänge induzieren, wodurch sich die Reflexionsfarbe ändert.^{103, 129-132}

Die Variation des effektiven Brechungsindex oder Brechungsindexkontrasts ist eine weitere Strategie zur gezielten Änderung der Strukturfarbe. Der Brechungsindex bestimmter Materialien kann durch Temperatur, Licht oder elektrische Felder beeinflusst werden. Auch die Adsorption, Absorption oder anderweitige Aufnahme von Fremdstoffen wie Lösungsmitteln, Chemikalien, biologischen Substanzen oder Gasen bedingt eine Änderung des Brechungsindex. Wenn die Brechungsindizes der kolloidal-kristallinen Struktur und der umgebenden Matrix exakt übereinstimmen, wird kein Licht reflektiert. Durch gezielte Adressierung nur einer dieser beiden Phasen kann die Strukturfarbe daher gezielt aus- und wieder eingeschaltet werden.^{103, 105, 133-137}

Auch das Einbringen von Stimuli-responsiven Defektstrukturen bietet eine Möglichkeit zur Beeinflussung der optischen Eigenschaften. Beispielsweise kann eine Schicht aus Flüssigkristallen oder Polyelektrolyten in die kolloidal-kristalline Struktur implementiert werden. Externe Reize sorgen für eine Variation von Volumen, Brechungsindex oder Orientierung dieser Defektschicht. Geeignete Stimuli sind etwa elektrische Felder, Laser, Lösungsmittel und deren Dämpfe, Redoxchemie oder Temperatur. So kann die kolloidale Kristallstruktur beeinflusst werden, um sowohl die Wellenlänge als auch die Intensität der Reflexionsfarbe zu verändern.^{103, 138-142}

Die mannigfaltigen Möglichkeiten zur reversiblen Farbänderung und die inhärenten Vorteile von Strukturfarben eröffnen breite Anwendungsfelder für schaltbare photonische Materialien. Diese sind Inhalt zahlreicher Übersichtsartikel der letzten Jahre.^{62, 98, 128, 143-156} Eine typische Anwendung sind beispielsweise smarte Sensoren, welche Veränderungen der Umgebungsbedingungen oder

Einwirkungen auf einen Werkstoff unmittelbar visualisieren. Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit, hohen Spezifität und niedrigen Kosten sind photonische Materialien konventionellen Sensoren überlegen.^{135, 157-175} Auch die Verwendung als Echtheitsmerkmale zur Authentifizierung von Waren ist ein wachsendes Anwendungsgebiet. Die einzigartigen optischen Eigenschaften photonischer Materialien können mit konventionellen Farbstoffen kaum imitiert werden und die Verwendung von mehrfach Stimuli-responsiven Materialien erzeugt zusätzliche Sicherheitsebenen.¹⁷⁵⁻¹⁸³ Ein weiteres wichtiges Feld ist die Verschlüsselung von Informationen, die nur durch Anlegen definierter Reize lesbar werden.^{181, 184-194} Darüber hinaus qualifizieren die überlegene Farbbrillanz und die unmittelbare Schaltbarkeit photonische Materialien für Anzeigetechnologien. Im Gegensatz zu konventionellen Displays können alle Farben des sichtbaren Lichtspektrums mit einem einzelnen, dynamisch schaltbaren photonischen Kristall realisiert werden.^{169, 195-200} Die Ähnlichkeiten zu den faszinierenden natürlichen Farben, wie sie bei Schmetterlingen oder Opalen vorkommen, eröffnen zudem innovative Anwendungen für funktionale optische Beschichtungen und Effektlacke.^{88, 201-209}

2.1.4 Herstellungsverfahren kolloidaler Kristalle

Zur Herstellung bioinspirierter photonischer Materialien wurden verschiedene Verfahren entwickelt. Diese lassen sich in *top-down* und *bottom-up* Methoden unterteilen. Im Folgenden werden geläufige Herstellungsverfahren für kolloidale Kristalle und photonische Materialien anhand ausgewählter exemplarischer Techniken vorgestellt. Für ausführlichere Betrachtungen sei auf die zahlreichen Übersichtsartikel zu der Thematik verwiesen.^{32, 120, 210-218} Vielversprechende Ansätze zur additiven Fertigung von Materialien mit Strukturfarben werden in Kapitel 2.4.5 aufgeführt.

Eine der wichtigsten *top-down* Methoden ist die Nanolithografie. Dabei wird auf der Oberfläche eines Substrats durch selektive Bestrahlung mit UV-, Röntgen- oder Elektronenstrahlen eine definierte Nanostruktur erzeugt. Die Auflösung ist durch die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung begrenzt. Die Struktur kann entweder durch einen Laser direkt eingeschrieben werden oder über eine Maske auf die Oberfläche projiziert werden. Das Substrat ist während der Belichtung von einem Photolack bedeckt. Positive Photolacke werden derart chemisch verändert, dass sie anschließend abgelöst werden können. Umgekehrt werden negative Photolacke durch die Bestrahlung vernetzt und dadurch unlöslich. Nach dem lithografischen Prozess wird das Substrat selektiv geätzt. Dabei wird ausschließlich dort Material entfernt, wo das Substrat nicht mehr von dem Photolack bedeckt ist. Anstelle des Ätzzvorgangs kann auch eine funktionale Beschichtung selektiv auf dem strukturierten Substrat oder dem Photolack abgeschieden werden. Abschließend wird der Photolack entfernt. Eine alternative Methode ist die Nanoprägelithografie, wobei die gewünschte Struktur mit einem nanoskaligen Stempel mechanisch eingepreßt wird. Darüber hinaus kann mit der *Dip-Pen*

Nanolithografie ein flüssiges Ausgangsmaterial mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops direkt auf das Substrat aufgetragen werden.^{80, 169, 219-223}

Lithografische *top-down* Methoden ermöglichen die präzise Herstellung von nahezu perfekt geordneten photonischen Kristallen mit gezielt einstellbaren Defekten. Allerdings sind die Verfahren meist auf flache, zweidimensionale Strukturen beschränkt und kaum skalierbar. Der Einsatz von Bausteinen, deren Dimensionen sich bereits in der benötigten Größenordnung befinden, reduziert den Kosten- und Geräteaufwand zur Herstellung von nanoskaligen Strukturen. Durch *bottom-up* Selbstorganisation können diese Bausteine geordnete Überstrukturen ausbilden, die thermodynamisch oder kinetisch begünstigt sind. Die ausgebildete Struktur hängt maßgeblich von den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien ab. Besonders wichtig für das Erreichen eines hohen Ordnungsgrades ist dabei eine uniforme Größe der Bausteine. Als Triebkraft fungieren repulsive und attraktive Wechselwirkungen zwischen den individuellen Bausteinen. Darüber hinaus kann die Anordnung durch extern angelegte Triebkräfte unterstützt werden. Geeignet sind elektrische und magnetische Felder oder auch Gravitations-, Scher-, Flieh- und Kapillarkräfte.^{31-33, 224-231}

Das Eintrocknen monodisperser, kolloidaler Partikeldispersionen auf einem horizontalen Substrat ist die einfachste Methode zur Selbstassemblierung. Eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens ist die vertikale Abscheidung. Dabei wird ein Substrat, meist ein Glasträger, vertikal in die Partikeldispersion eingetaucht. Bei Verdampfen des Dispersionsmediums oder durch Herausziehen des Substrats kommt es in dem gebildeten Meniskus zwischen Substrat, Dispersion und Luft zum konvektiven Fluss. Getrieben durch Kapillarkräfte und die Reduktion des freien Volumens, organisieren sich die Partikel in dichtest-gepackten Schichten. Durch sukzessive Abscheidung von Partikeln unterschiedlicher Größe oder Zusammensetzung können Hybrid- und Heterostrukturen erzeugt werden. Schichtdicke, Kristallisationsgeschwindigkeit und Ordnungsgrad sind von einer Vielzahl von Parametern abhängig. Daraus resultieren verschiedene Einstellmöglichkeiten, etwa durch Variation von Partikelkonzentration, Temperatur, Luftfeuchte, Substrat oder Dispersionsmedium.²³²⁻²⁴⁵

Spin Coating ist eine weitere Methode zur Kristallisation kolloidaler Partikeldispersionen durch Selbstanordnung. Dazu wird die Dispersion auf ein flaches Substrat aufgetragen, beispielsweise auf einen *Wafer*. Anschließend wird das Substrat mit hoher Drehzahl rotiert, wobei die Partikeldispersion radial nach außen fließt. Getrieben von den Scherkräften zwischen den verschiedenen Partikellagen, kommt es zur schichtweisen Kristallisation. Innerhalb weniger Minuten können so kolloidale Kristalle mit einem Durchmesser von mehreren cm und einer Dicke im μm -Bereich hergestellt werden.²⁴⁶⁻²⁵⁰

Darüber hinaus existieren weitere Methoden zur kolloidalen Selbstanordnung, wie Sedimentation oder *Spray Coating*. Allerdings bringen alle diese konventionellen Methoden eine Reihe intrinsischer Nachteile mit sich. So erfordern sie zumeist die Verwendung von Substraten, worauf dünne Filme mit

kaum einstellbarer Schichtdicke aufgebracht werden. Typischerweise werden harte Partikel verwendet, woraus spröde Materialeigenschaften resultieren. Außerdem lassen sich makroskopische Risse und Kristalldefekte häufig nicht vermeiden. Darüber hinaus sind viele Verfahren kaum skalierbar und für die industrielle Serienfertigung ungeeignet.^{106, 107, 251}

Diese Nachteile können durch die Verwendung von CSP als kolloidale Bausteine überwunden werden. Im folgenden Kapitel 2.2 wird die Synthese polymerer CSP vorgestellt. Die Partikelarchitektur aus hartem Kern und weicher Schale ermöglicht die Verwendung spezieller Techniken zur Polymerverarbeitung (vgl. Kapitel 2.3). Dabei wird die *bottom-up* Selbstanordnung der CSP mit Verfahren zur makroskopischen Formgebung kombiniert. Diese Verarbeitungstechniken eignen sich zur großtechnischen Fertigung freitragender, elastomerer Filme und Folien mit irisierenden Strukturfarben.

2.2 Synthese von Kern-Schale-Partikeln

2.2.1 Grundlagen der Emulsionspolymerisation

Kolloidale CSP mit einem formstabilen Kern und einer fließfähigen Schale eignen sich hervorragend als Bausteine für die technische Realisierung von Strukturfarben. Dabei wird zwischen rein polymerbasierten und hybriden Partikeln unterschieden, wobei letztere zum Teil aus anorganischen Stoffen bestehen. Die Synthese der polymeren Komponenten erfolgt durch schrittweise Emulsionspolymerisation. In diesem Kapitel 2.2.1 werden die Reaktionsbedingungen und der grundlegende Ablauf der Emulsionspolymerisation beschrieben. In den Kapiteln 2.2.2-2.2.4 werden spezielle Verfahrenstechniken zur gezielten Einstellung von Partikelmorphologien vorgestellt, mit besonderem Fokus auf der Partikelarchitektur von Stimuli-responsiven CSP.

Einordnung der Verfahrenstechnik

Polymerisationen sind Synthesereaktionen, bei denen niedermolekulare Monomere zu langkettigen Makromolekülen reagieren. Es wird zwischen Stufenwachstum und Kettenwachstum unterschieden. Stufenwachstumsreaktionen verlaufen nach Kondensations- oder Additionsmechanismen, wobei in jedem Reaktionsschritt zwei Monomere oder Oligomere über funktionelle Gruppen kovalent verknüpft werden. Um hochmolekulare Polymere zu erhalten, müssen diese Reaktionen zu hohen Umsätzen gefahren werden. Bei niedrigen bis mittleren Umsätzen entstehen lediglich Dimere, Trimere und Oligomere. Kettenwachstumsreaktionen verlaufen hingegen über ein aktives Kettenende, woran ein Monomer nach dem anderen kovalent angebunden wird. Das Wachstum kann radikalisch, anionisch, kationisch oder koordinativ erfolgen. Eine weitere Unterteilung erfolgt anhand der Verfahrenstechnik: Homogene Kettenpolymerisationen werden in Substanz oder Lösung durchgeführt. Alternativ kann die Reaktion auch in heterogener Phase erfolgen, wobei radikalische Emulsions- oder Suspensionspolymerisationen die wichtigsten Verfahren repräsentieren.²⁵²⁻²⁵⁸

Emulsionen sind fein verteilte Gemische zweier nicht mischbarer flüssiger Phasen ohne makroskopische Entmischung. Die Polymerisation erfolgt in Mizellen, die in einem meist wässrigen Reaktionsmedium fein verteilt sind. Im Zuge der Synthese entstehen dispergierte Partikel, welche auch als polymere Kolloide, Latexpartikel oder Latices bezeichnet werden. Emulsionen sind thermodynamisch instabil. Zur (temporären) Stabilisierung eignen sich Emulgatoren oder Schutzkolloide. Mitunter tragen die Partikel ionische Funktionalitäten oder die Zerfallsprodukte des Initiators enthalten geladene Gruppen, was zu einer elektrostatischen Abstoßung und Stabilisierung führt. Durch Zugabe von Verdickern kann die Viskosität der kontinuierlichen Phase erhöht werden. So sinkt die Diffusionsgeschwindigkeit der dispergierten Partikel und deren Neigung zur Koaleszenz. Da eine feine Verteilung der Kolloide in dem Reaktionsmedium aufgrund der großen Grenzfläche

energetisch ungünstig ist, muss Energie in das System eingebracht werden. Dies erfolgt gewöhnlich durch kontinuierliches Rühren.²⁵⁹⁻²⁶²

Die Emulsionspolymerisation ist eine vielfältige Methode von großer industrieller und akademischer Bedeutung. Das niedrigviskose Dispersionsmedium ermöglicht eine einfache Abfuhr der Reaktionswärme und gewährleistet eine gute Rührbarkeit, auch bei hohen Polymerkonzentrationen. Verglichen mit anderen Polymerisationsverfahren werden höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und Molekulargewichte erreicht. Nach der Synthese kann das Polymer von dem Reaktionsmedium abgetrennt werden, wobei Rückstände der Hilfsstoffe im polymeren Produkt verbleiben. Häufig ist jedoch auch eine direkte Verwendung der Emulsion ohne Aufarbeitung möglich. So werden wässrige Dispersionen zunehmend als Klebstoffe, Farben, Lacke, Bindemittel oder Beschichtungen eingesetzt. Sie ersetzen dabei lösungsmittelbasierte Systeme, wodurch Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen reduziert werden. Die Emulsionspolymerisation ermöglicht eine gezielte Einstellung von Teilchengröße und -morphologie, was im Gebiet der photonischen Kristalle von entscheidender Bedeutung ist (vgl. Kapitel 2.2.2-2.2.3).²⁶⁰⁻²⁶⁴

Reaktionsbedingungen und -komponenten

Die typischen Bestandteile einer Emulsionspolymerisation sind Wasser als Reaktionsmedium, hydrophobe Monomere, emulgierende Tenside und wasserlösliche Initiatoren. Außerdem können Hilfsstoffe wie Puffer, Regler, Aktivatoren etc. zugesetzt werden. Die Bestandteile bilden gemeinsam eine Öl-in-Wasser-Emulsion, wobei die Polymerisation in den tensidstabilisierten Mizellen erfolgt. Neben diesem Standardaufbau existieren viele Abwandlungen und Verfahrensvarianten. Hydrophile Monomere können beispielsweise in einer Wasser-in-Öl-Emulsion polymerisiert werden. Dazu wird die wässrige Monomerlösung in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert. Ein weiterer Sonderfall ist die emulgatorfreie Emulsionspolymerisation. Die Stabilisierung der wachsenden Polymerpartikel erfolgt hierbei nicht durch Tenside, sondern durch Oligomere, die einen hydrophilen Initiator als Endgruppe tragen und damit Tensidcharakter aufweisen.^{261, 263-267}

In **Abbildung 6 a** sind Aufbau und Verlauf einer typischen Emulsionspolymerisation schematisch skizziert. Die Initiierung erfolgt in der wässrigen Phase unter Bildung einer radikalischen Spezies. Da die hydrophilen Initiatoren in den hydrophoben Monomertropfen unlöslich sind, erfolgt darin keine Initiierung. Günstige und geläufige Initiatoren sind beispielsweise Persulfate. Sie zerfallen thermisch bei den typischen Reaktionstemperaturen von 50-90 °C und erzeugen durch homolytische Bindungsspaltungen reaktive Radikale. Die so erzeugten Endgruppen tragen negative Ladungen, was zu einer kolloidalen Stabilisierung der wachsenden Polymerketten beiträgt. Alternativ können initiierende Radikale auch durch Redoxreaktionen generiert werden. Durch Zugabe eines

Reduktionsmittels zu einem thermolytischen Initiator können beide Mechanismen kombiniert werden, beispielsweise durch Kombination von Natriumdisulfid und Natriumpersulfat.^{261-263, 268-270}

Die hydrophoben Monomere sind in der wässrigen Phase weitestgehend unlöslich. Sie sind als μm -große Tröpfchen fein dispergiert und werden von Tensidmolekülen stabilisiert. Pro Liter Emulsion liegen etwa 10^9 - 10^{12} Monomertropfen vor. Ein geringer Anteil des Monomers muss allerdings im Reaktionsmedium löslich sein, um eine Initiierung in der wässrigen Phase und eine Diffusion von den Monomertropfen in die Mizelle zu gewährleisten. Typische Monomere mit Löslichkeiten in Wasser von 0,1-100 g/L sind Butadiene, Styrol, Vinylchlorid, Acrylnitril, Acrylate oder Methacrylate. Der Volumenanteil der Monomerphase beträgt üblicherweise 10-50%.^{261-264, 270, 271}

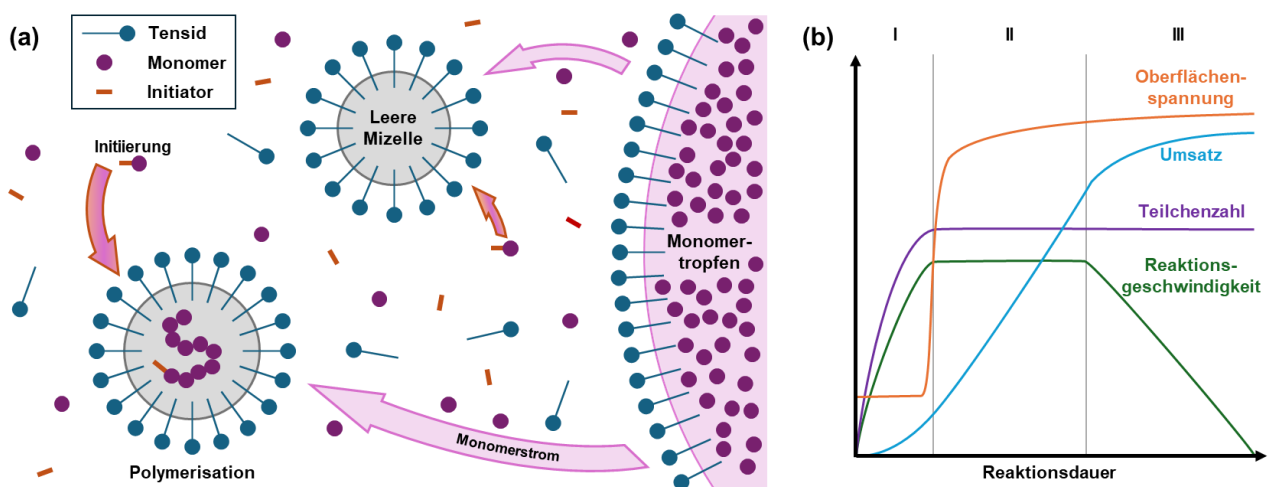


Abbildung 6 Ablauf der Emulsionspolymerisation. **(a)** Schematische Darstellung der Reaktionsbedingungen. **(b)** Zeitlicher Verlauf verschiedener Eigenschaften und Parameter über die drei Reaktionsphasen Nukleation (I), Wachstum (II) und Verarmung (III).

Jeweils 20-100 Tensidmoleküle bilden Mizellen mit Durchmessern im Bereich weniger nm aus. Die Konzentration der Tenside muss dafür oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (*Critical Micelle Concentration*, CMC) liegen. Tenside bestehen aus einem hydrophilen Kopf und einem hydrophoben Schwanz. In Mizellen ist der Kopf nach außen zum wässrigen Dispersionsmedium hin ausgerichtet. Im Inneren entsteht so ein hydrophober Raum. Je nach funktioneller hydrophiler Gruppe wird zwischen anionischen, kationischen und nichtionischen Tensiden unterschieden. Im Falle von ionischen Tensiden ist die äußere Oberfläche der Mizellen mit gleichnamigen Ladungen belegt. Die resultierende elektrostatische Abstoßung sorgt für die kolloidale Stabilität der Emulsion. Anionische Tenside werden besonders häufig verwendet. Daraus resultiert u.a. eine hohe Kompatibilität mit vielen Initiatoren, die bei ihrem Zerfall negative Spezies und Kettenenden produzieren. Eines der wichtigsten (anionischen) Tenside ist Natriumlaurylsulfat.^{257, 258, 263, 272, 273}

Pro Liter eines typischen Ansatzes zur Emulsionspolymerisation liegen etwa 10^{16} - 10^{21} Mizellen vor. Im Vergleich zu den 10^9 - 10^{12} Monomertropfen ist die Oberfläche der Mizellen um mehrere Größenordnungen größer. Nach der Initiierung in der wässrigen Phase ist es daher bedeutend

wahrscheinlicher, dass das initiierte Monomerradikal bzw. die wachsende Oligomerkette auf eine Mizelle trifft. Aus diesem Grund findet die Polymerisation nahezu ausschließlich in den Mizellen statt und nicht in den Monomertropfen.^{257, 258, 263, 272, 273}

Reaktionsverlauf

Der Verlauf einer typischen Emulsionspolymerisation im Batch lässt sich in drei Phasen einteilen, wie in **Abbildung 6 b** skizziert ist. Die Reaktion beginnt mit der Nukleationsphase. Zum Ablauf der Teilchenbildung existieren zwei Theorien: Die mizellar-heterogene Nukleierung nach Harkins und die homogene Nukleierung nach Fitch.^{263, 272, 274}

Im Falle der heterogenen Nukleierung zerfällt der Initiator in der wässrigen Phase. Das gebildete reaktive Radikal dringt in die Mizelle ein und reagiert mit dort vorhandenem Monomer. Durch Diffusion der Monomermoleküle von den Monomertropfen in die aktive Mizelle wächst die oligomere Kette zu einem Polymerpartikel heran. Die Teilchenbildung findet ausschließlich in den Mizellen statt. Die Konzentration der Tenside muss zur heterogenen Nukleierung zwingend oberhalb der CMC liegen.²⁷⁵⁻²⁷⁷

Auch die homogene Teilchenbildung beginnt mit dem Zerfall des wasserlöslichen Initiators. Im Unterschied zur homogenen Nukleierung beginnt das Kettenwachstum aber bereits in der wässrigen Phase. Nach Initiierung der gelösten Monomermoleküle wachsen diese zu Oligomerradikalen heran, welche durch die ionischen Funktionalitäten der Initiatorendgruppen stabilisiert werden. Mit zunehmender Kettenlänge werden die Oligomere zunehmend hydrophob und präzipitieren. Die ausgefallenen Partikel werden durch Tenside stabilisiert. Neu gebildete Oligomerradikale können selbst neue Primärteilchen bilden oder von vorhandenen Partikeln aufgenommen werden. Zur homogenen Nukleierung kann die Konzentration der Tenside auch unterhalb der CMC liegen.²⁷⁸⁻²⁸²

Zumeist finden beide Nukleierungsmechanismen parallel statt. Bei stark hydrophoben Monomeren (z.B. Styrol oder Butadien) ist die heterogene Nukleierung bevorzugt, wie auch bei hoher Tensidkonzentration und entsprechend hoher Zahl an Mizellen. Bei besser wasserlöslichen Monomeren (z.B. Acrylnitril oder Methylacrylat) und niedriger Tensidkonzentration ist hingegen die homogene Nukleierung bevorzugt. Wird eine Mischung verschiedener Monomere verwendet, kommt es zunächst zur deutlich schnelleren homogenen Nukleierung des hydrophileren Monomers. Unabhängig von dem Mechanismus zur Teilchenbildung, werden während der Nukleationsphase immer mehr wachsende Partikel gebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt daher zu. Das Ende dieser Phase ist bei 5-15% Umsatz erreicht, wenn keine neuen Teilchen mehr gebildet werden und keine leeren Mizellen mehr vorhanden sind.^{260-264, 270, 281, 282}

Auf die Nukleationsphase folgt die Wachstumsphase. Die zuvor gebildeten Partikel nehmen währenddessen an Größe und Volumen zu. Monomermoleküle diffundieren aus den

Monomertropfen über die wässrige Phase in die Mizellen, wo sie durch Polymerisation abreagieren. Die wachsenden Partikel werden durch Anlagerung weiterer Tensidmoleküle stabilisiert. Da keine unbelegten Mizellen mehr vorhanden sind, wandern dafür Tenside von der Oberfläche des Dispersionsmediums zu den Partikeln. Daraus resultiert ein sprunghafter Anstieg der Oberflächenspannung zu Beginn der Wachstumsphase. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist während dieser Phase konstant und proportional zur Diffusionsgeschwindigkeit der Monomere. Da der Initiator weiterhin zerfällt, entstehen stets neue Radikale. Gelangt ein zweites Radikal in eine Mizelle, bricht dort das Kettenwachstum aufgrund der räumlichen Nähe der Radikale ab. Durch erneutes Eindringen eines Radikals in dieselbe Mizelle wird die Polymerisation wieder gestartet. Es bildet sich schnell ein Gleichgewicht zwischen Initiierung und Abbruch, sodass die Anzahl aktiver Mizellen im Mittel konstant bleibt. Das Ende der Wachstumsphase wird bei ca. 40-60% Umsatz erreicht, wenn keine Monomertropfen mehr vorhanden sind.^{260-264, 270, 283, 284}

Während der anschließenden Verarmungsphase reagiert das Restmonomer in den Mizellen und in wässriger Lösung ab. Da die Monomerkonzentration in den aktiven Mizellen sinkt, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit kontinuierlich ab. Zur Maximierung der Raum-Zeit-Ausbeute werden industrielle Batch-Emulsionspolymerisationen zu Beginn oder im Laufe dieser Phase abgebrochen. Im Zuge des im nächsten Kapitel 2.2.2 beschriebenen *starved-feed* Verfahren wird die Polymerisation hingegen über die gesamte Reaktionsdauer künstlich in der Verarmungsphase gehalten.^{260-264, 274, 285}

2.2.2 Kontrolle der Partikelmorphologie

Ausgehend von den Grundlagen der Emulsionspolymerisation (vgl. Kapitel 2.2.1) werden in diesem Kapitel 2.2.2 Verfahrenstechniken zur Einstellung der Partikelmorphologie polymerer CSP vorgestellt. Die stufenweise Synthese von CSP umfasst die Batch-Emulsionspolymerisation von Saatpartikeln, welche anschließend durch semikontinuierliche Zugabe von Kern- und Schalenmonomer wachsen. Im Unterschied zu der oben beschriebenen Polymerisation im Batch, wird während der Kern- und Schalensynthese stetig Monomeremulsion zugeführt. Die Zugabe erfolgt im *starved-feed* Modus: Das Monomer reagiert schneller ab, als es zugegeben wird. Somit sind zu keinem Zeitpunkt Monomertropfen vorhanden und die Reaktion befindet sich dauerhaft in der Verarmungsphase. Diese Verfahrenstechnik bietet eine hohe Kontrolle über das Partikelwachstum und ermöglicht die Herstellung monodisperser Partikel mit definierter Morphologie und Architektur.^{262, 263, 272, 274}

Die Synthese polymerer CSP beginnt mit der Herstellung von kleinen Saatpartikeln im Batch. Während der Nukleationsphase der Saatpolymerisation wird die Anzahl an Partikeln für die weitere Synthese der CSP festgelegt. Dies bietet die Möglichkeit zur gezielten Einstellung der finalen Partikelgröße. Bei gegebener Monomerkonzentration führt eine höhere Zahl wachsender Partikel zu einem geringeren Partikelvolumen. Umgekehrt nimmt das Volumen zu, wenn die gleiche Menge an

Monomer auf weniger Partikel verteilt wird. Das Partikelvolumen ist daher umgekehrt proportional zu der Partikelzahl.^{106, 107, 263}

Basierend auf dem Modell der heterogenen Nukleierung wurde Gleichung (9) von Smith und Ewart abgeleitet.²⁷⁷ Damit wurde eine Proportionalität zwischen der Partikelzahl N_{Partikel} und den Konzentrationen von emulgierendem Tensid $[E]$ und Initiator $[I]$ postuliert. Für hydrophobe Monomere wie Styrol wird bei hohen Tensidkonzentrationen, die weit über der CMC liegen, eine gute Übereinstimmung des Modells mit experimentellen Daten erzielt. Allerdings können verschiedenste weitere Faktoren die Nukleation beeinflussen und die meisten Annahmen, die der Ableitung und Anwendung von Gleichung (9) zugrunde liegen, erwiesen sich als ungültig. Daher kann diese Beziehung nicht quantitativ auf die komplexen Verhältnisse der Synthese von CSP angewendet werden. Qualitativ ergeben sich jedoch zwei Möglichkeiten zur Steuerung der Partikelgröße, nämlich die Emulgator- und Initiatorkonzentration in der Saatstufe. Da die Initiatorkonzentration auch das Molekulargewicht und den weiteren Reaktionsverlauf beeinflusst, wird üblicherweise der Gehalt an Emulgator variiert.^{106, 107, 117, 263, 270}

$$N_{\text{Partikel}} \propto [E]^{\frac{3}{5}} [I]^{\frac{2}{5}} \quad (9)$$

Zur Synthese von CSP werden nach der Herstellung der Saatpartikel sukzessive Kern, Zwischenschale und Schale im *starved-feed* Modus aufpolymerisiert. Die Partikel wachsen dabei kontinuierlich, was eine weitere Möglichkeit zur Kontrolle der Partikelgröße bietet. Durch kürzeres oder längeres Zutropfen von Monomer entstehen kleinere bzw. größere Partikel. Das Kern-zu-Schale-Verhältnis darf dabei allerdings nicht verändert werden (vgl. Kapitel 2.2.3). Außerdem ist die Kinetik des Initiatorzerfalls durch Konzentrations- und/oder Temperaturänderungen an die veränderte Reaktionsdauer anzupassen.^{106, 107, 262, 272, 286}

Durch Anwendung der verschiedenen Strategien zur Einstellung der Partikelgröße können Durchmesser im Bereich von 50-500 nm erzielt werden. Da die reflektierte Strukturfarbe nach der Bragg-Snell-Gleichung (5) direkt proportional zu dem Partikeldurchmesser ist, können so alle Farben des sichtbaren Spektrums gezielt realisiert werden. Durch Verwendung sehr kleiner (< 100-200 nm) oder sehr großer Partikel (> 300-400 nm) kann die Lichtreflexion auch in den UV- bzw. IR-Bereich verschoben werden.^{35, 78, 107, 263, 264}

Die Realisierung monochromatischer und winkelabhängiger Strukturfarben erfordert eine uniforme Größenverteilung der Partikeldurchmesser (vgl. Kapitel 2.3). Die Emulsionspolymerisation ist hierfür prädestiniert, da das Größenwachstum während der Synthese ein selbstschärfender Prozess ist. Das Volumen der einzelnen Partikel nimmt mit der Reaktionsdauer linear zu, der Durchmesser wächst entsprechend mit der dritten Wurzel der Zeit. Hinsichtlich des Durchmessers wachsen kleinere Partikel also schneller als größere. So können Partikelgrößenverteilungen mit einer niedrigen

Standardabweichung < 5% erreicht werden – sofern die in **Abbildung 7** gezeigten Mechanismen zur Bildung von Fehlpartikeln und Sekundärteilchen unterdrückt werden. Dies gelingt durch Verwendung des *starved-feed* Modus. Zum einen werden unkontrollierte Polymerisationsreaktionen in den Monometropfen unterbunden, da zugegebenes Monomer sofort abreagiert. Zum anderen werden störende Sekundärnukleationen unterdrückt, wie im Folgenden erläutert wird.^{264, 272, 274, 287, 288}

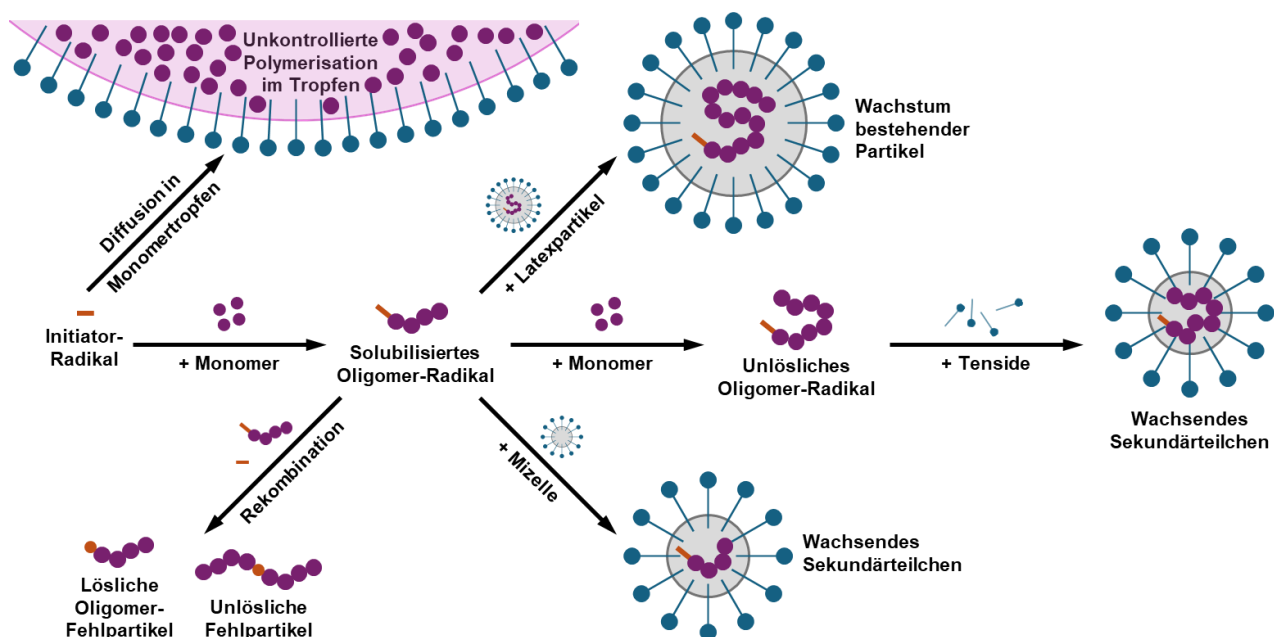


Abbildung 7 Mechanismen zur Bildung von polydispersen Fehl- und Sekundärpartikeln.

Sekundärnukleationen sind unkontrollierte Bildungen von aktiven Mizellen nach dem Ende der Nukleationsphase. Wachsende Oligomerradikale werden mit steigender Kettenlänge zunehmend hydrophob und fallen ab einer gewissen Kettenlänge aus. Sofern die wachsende Kette nicht vorher von einem bestehenden Partikel absorbiert wird, wird sie durch Tenside als kleines Sekundärteilchen stabilisiert. Dieser Mechanismus wird unter *starved-feed* Bedingungen durch die niedrige Monomerkonzentration effektiv unterdrückt: Die Wachstumsgeschwindigkeit solubilisierter Oligomerradikale ist begrenzt, während die Diffusion ungehindert erfolgt.^{263, 264, 272, 289, 290}

Auch gelöste Initiator-, Monomer- oder Oligomerradikale können zu Sekundärnukleationen führen. Trifft ein solches Radikal auf eine leere Mizelle, beginnt dort ein kleineres Sekundärteilchen zu wachsen. Um dies zu vermeiden, ist eine korrekt eingestellte Tensidkonzentration während der Monomerzugabe im *starved-feed* Modus notwendig. Es müssen ausreichend Tensidmoleküle zugeführt werden, um die wachsenden Partikel zu stabilisieren. Dabei darf die CMC aber nicht überschritten werden, um die Neubildung von Mizellen zu vermeiden.^{263, 264, 272, 289, 290}

Ein weiterer Mechanismus zur Bildung von Fehlpartikeln ist die Rekombination von gelösten Oligomerradikalen mit anderen Oligomer- oder Initiatorradikalen. Bei Überschreiten einer gewissen

Kettenlänge präzipitieren derart gebildete Partikel oder werden als Sekundärteilchen dispergiert. Um dies zu vermeiden, ist die Rate des Initiatorzerfalls mittels Konzentration und Reaktionstemperatur so einzustellen, dass keine überschüssigen Radikale produziert werden.^{263, 264, 272, 289, 290}

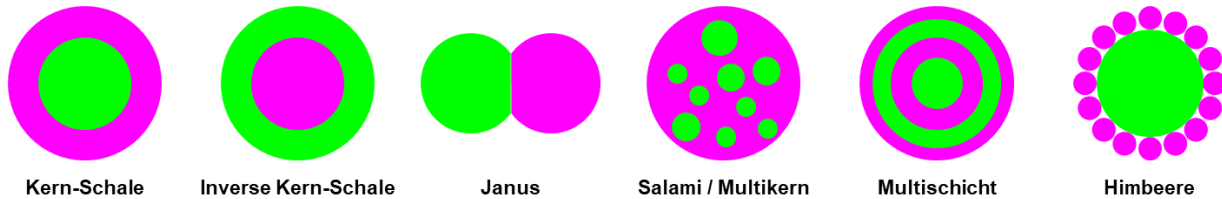


Abbildung 8 Partikelmorphologien von Strukturlatices aus zwei polymeren Komponenten.

Durch sukzessive Emulsionspolymerisation unterschiedlicher Monomere in mehreren Stufen können mikrophasenseparierte Partikel synthetisiert werden, die auch als Strukturlatices bezeichnet werden. Zu den erzielbaren Morphologien zählt die für diese Arbeit relevante Kern-Schale-Architektur. Wie in **Abbildung 8** skizziert, sind aber auch andere Architekturen möglich. Dazu gehören beispielsweise Janus-, Salami-, Multikern- und Multischichtpartikel sowie himbeerartige Strukturen. Die Morphologien sind Ausdruck thermodynamisch oder kinetisch bevorzugter Zustände. Aus thermodynamischen Gründen werden möglichst geringe Grenzflächenenergien und -spannungen angestrebt. Dabei sind sowohl die Grenzflächen zwischen den verschiedenen Polymeren als auch zwischen den Polymeren und der umgebenden wässrigen Phase zu berücksichtigen. Untereinander unverträgliche, hydrophile Polymere bilden beispielsweise Janus-Strukturen aus, um die Polymer-Polymer-Grenzfläche zu minimieren und die Polymer-Wasser-Grenzfläche zu maximieren. Darüber hinaus sind auch kinetische Aspekte zu berücksichtigen. So beeinflussen beispielsweise die Migrationsfähigkeiten der Monomere, der wachsenden Oligomerradikale und der Polymere die Morphologieentwicklung. Die Beweglichkeit hängt dabei nicht nur von stofflichen Eigenschaften ab, sondern u.a. auch von Reaktionstemperatur und Viskosität.^{262-264, 272, 291-293}

Zur Herstellung definierter Kern-Schale-Architekturen ist es thermodynamisch günstiger, wenn das hydrophobere Polymer den Kern bildet. Durch die Verwendung des hydrophileren Polymers als Schalenmaterial wird die Grenzflächenenergie zur wässrigen Phase minimiert. Die thermodynamisch günstige Architektur aus hydrophobem Kern und hydrophiler Schale tritt aber aus kinetischen Gründen nicht zwangsläufig auf. Wird für die Kernsynthese ein thermoplastisches oder vernetztes Polymer verwendet, ist die Migrationsfähigkeit eingeschränkt. Da nachfolgende Monomer- und Oligomerradikale in diesem Fall nicht in die Kernpartikel diffundieren können, sind so auch inverse Kern-Schale-Morphologien mit hydrophober Schale realisierbar. Ebenfalls aus kinetischen Gründen ist es zielführend, zuerst den Kern zu polymerisieren und erst danach die Schale. Unter Verwendung des *starved-feed* Modus ist dies problemlos möglich. Zunächst wird die Monomeremulsion zur Kernsynthese vollständig zugetropft, bevor auf die schalenbildende Monomeremulsion gewechselt

wird. Da das *starved-feed* System nie mit Monomer gesättigt ist, wird zugegebenes Monomer sofort verbraucht und reagiert oberflächennah ab. Andere Morphologien als CSP, wie etwa Multikern- oder Multischicht-Architekturen, erfordern andere Verfahrenstechniken. Entsprechende Methoden sind in der Literatur beschrieben, auf die hier verwiesen sei.^{106, 116, 262, 264, 272, 290-298}

Alle in diesem Kapitel 2.2.2 vorgestellten Konzepte finden Anwendung bei der Synthese polymerer CSP durch schrittweise Emulsionspolymerisation. Zuerst werden im Batch Saatpartikel synthetisiert. Durch die Variation der Initiator- und insbesondere der Emulgatorkonzentration wird die Partikelzahl eingestellt. Die Saatpartikel wachsen anschließend durch kontinuierliche Monomierzufuhr bis zur gewünschten Kerngröße. Um eine Kern-Schale-Morphologie zu erzeugen, sollte der Kern aus einem hydrophoben, thermoplastischen und vernetzten Polymer bestehen. Als Monomer bietet sich daher eine Kombination aus Styrol und einem Vernetzer an. Die Schale wird im letzten Schritt aufpolymerisiert. Aufgrund ihrer Hydrophilie und ihrer Eignung zur Emulsionspolymerisation sind insbesondere Acrylate und Methacrylate dafür geeignet. Durch die Verwendung des *starved-feed* Modus wachsen alle Partikel zu einheitlicher Größe heran. Eine Quellung der Partikel durch Monomere wird effektiv unterdrückt, da zugetropfte Monomermoleküle unmittelbar abreagieren. Mit diesem Verfahren lassen sich daher monodisperse Partikel mit einstellbarer Größe und definierter Kern-Schale-Morphologie herstellen. Darüber hinaus müssen CSP allerdings noch weiteren optischen und verarbeitungstechnischen Anforderungen genügen, um als Baustein für photonische Materialien geeignet zu sein, wie im folgenden Kapitel 2.2.3 erläutert wird.^{35, 106, 107}

2.2.3 Partikelarchitektur und -komposition

Partikelarchitektur

Photonische Eigenschaften in Form brillanter und irisierender Strukturfarben erfordern einen hohen Grad an kolloidal-kristalliner Ordnung. Für CSP-basierte Materialien wird diese Ordnung durch Applikation spezieller Verarbeitungstechniken etabliert. Wie in Kapitel 2.3 im Detail beschrieben ist, formen die fließfähigen Schalen der einzelnen Partikel unter Einwirkung von Temperatur und Scherkräften eine kontinuierliche Matrix, worin sich die formstabilen Kerne in einer dichtesten Packung anordnen. Damit diese Selbstanordnung funktioniert und zu den gewünschten optischen Eigenschaften führt, ist eine spezielle Partikelarchitektur unerlässlich, die bereits im Zuge der Partikelsynthese erzeugt werden muss. Das Kernmaterial muss ausreichend hart, fest und steif sein, um während der Verarbeitung nicht verformt zu werden. Das Schalenmaterial muss hingegen unter den Verarbeitungsbedingungen plastisch formbar und fließfähig sein. Darüber hinaus darf es nicht zu einer Phasentrennung durch Abfließen der Schale kommen. Es muss daher eine stabile Bindung zwischen Kern und Schale vorliegen. Des Weiteren müssen sich die Brechungsindices von Kern und Schale unterscheiden. Der Kontrast sollte möglichst hoch sein, um nach der Fresnel-Gleichung (8)

eine hohe Farbintensität zu erzielen. Außerdem müssen die Partikel eine enge Größenverteilung aufweisen, um eine einheitliche Bragg-Reflexion zu gewährleisten und die Ausbildung einer Fernordnung zu ermöglichen.^{35, 106, 137}

Denkbare Partikelarchitekturen, um diese Bedingungen mit polymerbasierten Komponenten zu erfüllen, werden im Folgenden diskutiert. Im Falle der in **Abbildung 9 a** gezeigten Architektur bestehen Kern und Schale jeweils aus einem unvernetzten Polymer. Während der Verarbeitung verlieren derartige Kerne ihre sphärische Form. Darüber hinaus kann es zur makroskopischen Phasentrennung von Kern- und Schalenpolymeren kommen, wobei die charakteristische Partikelmorphologie verloren geht. Eine kolloidal-kristalline Ordnungsstruktur kann sich unter Verwendung dieser Architektur nicht ausbilden und somit auch keine Strukturfarbe. Bei Verwendung der in **Abbildung 9 b** skizzierten Architektur mit vernetztem Kern und unvernetzter Schale sind die Kerne formstabil. Da sie aber nicht mit der Schale verbunden sind, kommt es während der Verarbeitung zu einem Ablösen und Abfließen der Schalenpolymere bis hin zur makroskopischen Phasentrennung. Daher kann auch mit dieser Architektur kein kolloidal Kristall generiert werden. In **Abbildung 9 c** bestehen Kern und Schale jeweils aus einem vernetzten Polymer. Ein solches Material ist weder fließfähig noch plastisch formbar und daher nicht zu verarbeiten.^{35, 106, 117, 299}

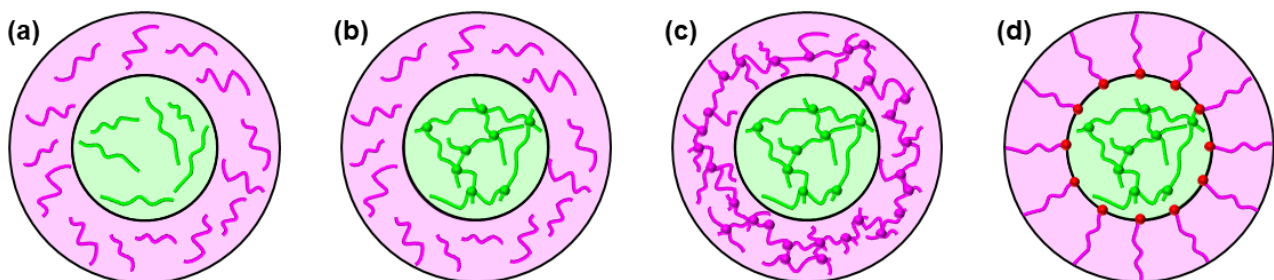


Abbildung 9 Denkbare Partikelarchitekturen von CSP. Angelehnt an die Literatur.³⁵ (a) Unvernetzter Kern und unvernetzte Schale. (b) Vernetzter Kern und unvernetzte Schale. (c) Vernetzter Kern und vernetzte Schale. (d) Vernetzter Kern mit aufgepfropfter Schale.

Nur die in **Abbildung 9 d** gezeigte Kombination eines vernetzten Kerns mit einer aufgepfropften Schale eignet sich zur Herstellung von CSP-basierten photonischen Materialien. Aufgrund des hohen Vernetzungsgrades bleibt die runde Form der Kerne auch oberhalb deren Glasübergangstemperatur und unter Einwirkung von Scherkräften erhalten. Die unvernetzten Schalenpolymere sind über eine Zwischenschale kovalent an den Kern angebunden und somit teilweise immobilisiert. Daher können sie nicht vom Kern abfließen und die Kern-Schale-Architektur bleibt während der Verarbeitung intakt. Da die Polymerketten in der Schale nicht quervernetzt sind, ist deren Kettenbeweglichkeit gewährleistet. Während der Verarbeitung formen interpartikuläre Schalenpolymere eine kontinuierliche Matrix, in der die formstabilen Kerne bewegt werden können. Dadurch wird eine makroskopische Formgebung und mikroskopische Strukturbildung ermöglicht, wie in Kapitel 2.3.1 im Detail beschrieben wird.^{35, 117, 299, 300}

Kernmaterialien

In polymerbasierten CSP wird häufig vernetztes Polystyrol (PS) als Kernmaterial verwendet. Zum einen ist Styrol ein geeignetes Monomer für die Synthese monodisperser Partikel durch Emulsionspolymerisation. Während der Synthese begünstigt die ausgeprägte Hydrophobie die Ausbildung einer Kern-Schale-Morphologie (vgl. auch Kapitel 2.2.2).^{78, 106, 107, 116, 117} Zum anderen bietet PS einen für Polymere hohen Brechungsindex von $n_{\text{PS}} = 1,59$.³⁰¹ Dies ermöglicht einen hinreichenden Kontrast zu vielen niedrigbrechenden Schalenpolymeren, wie z.B. Poly(meth)acrylaten mit $n \approx 1,4 - 1,5$.³⁰¹⁻³⁰³ Zur Vernetzung hat sich in den letzten beiden Jahrzehnten Butandioldiacrylat (BDDA) bewährt, da es in der Emulsionspolymerisation sehr reaktiv ist und mit Styrol leicht copolymerisiert werden kann. Prinzipiell können aber auch andere multifunktionale Monomere als Vernetzer verwendet werden, wie Diallylphthalat (DAP) oder Divinylbenzol (DVB).^{35, 105-107, 116, 300}

Neben Styrol ist Methylmethacrylat (MMA) ein gängiges Monomer zur Kernsynthese. PMMA besitzt den Vorteil einer niedrigen Depolymerisationstemperatur von 180-220 °C. Dies ermöglicht die nachträgliche Entfernung der Kerne durch thermische Behandlung, wodurch Inversopale erzeugt werden können. Die Entfernung von PMMA ohne Beeinflussung der umgebenden Struktur ist jedoch bis heute eine Herausforderung. Austretende Monomere und andere Gase aus dem Materialinneren können zum Zerbersten, Aufreißen oder anderweitigen Beschädigungen führen. Darüber hinaus kann die geordnete Nanostruktur während der Temperaturbehandlung durch Materialschrumpfung beeinträchtigt werden. Ein aktuelles Forschungsthema ist daher die Entwicklung innovativer Protokolle zur Erzeugung homogener Inversopal-Strukturen, sowohl an der Oberfläche als auch an tieferliegenden, oberflächenfernen Stellen.^{107, 304-307}

Die kolloidal-kristalline Struktur von Inversopalen wird nicht durch Nanopartikel gebildet, sondern durch luftgefüllte Hohlräume. Das Schalenmaterial bildet die umgebende Matrix. Aufgrund des niedrigen Brechungsindex von $n_{\text{Luft}} = 1,0$ können in Inversopalen höhere Brechungsindexkontraste erzielt werden als in rein polymerbasierten Materialien. Die Verwendung von PMMA mit der Intention einer nachträglichen thermischen Entfernung erfordert die Verwendung temperaturstabiler Polymere, keramischer Präkursoren oder anorganischer Materialien als Schale bzw. als Teil der Kern-Schale-Architektur.^{299, 308-317}

Eine weitere Möglichkeit zur Intensivierung der Farbintensität durch Maximierung des Brechungsindexkontrastes liegt in der Verwendung anorganischer Materialien als Kerne (oder auch als Schale). Im Gegensatz zu den meisten Polymeren mit $n \approx 1,3 - 1,6$ besitzen viele anorganische Stoffe hohe Brechungsindices von $n > 2$.^{170, 318-320} Geeignete anorganische Materialien zur Herstellung von photonischen Materialien sind u.a. Titandioxid (TiO_2),^{321, 322} Cerdioxid (CeO_2),³²³ Zinndisulfid (SnS_2),³²⁴ Zinksulfid (ZnS),^{72, 325} oder Cadmiumsulfid (CdS).³²⁶

Das wichtigste anorganische Kernmaterial für CSP ist Silika (SiO_2). Verglichen mit anderen anorganischen Materialien weist Silika einen niedrigen Brechungsindex von $n_{\text{Silika}} = 1,45$ auf, was im typischen Bereich von Polymeren liegt. Die Kerne können allerdings durch Ätzen mit Flusssäure (HF) nachträglich entfernt werden, ohne die polymerbasierte Schale zu beeinträchtigen. So können maßgeschneiderte und hochgeordnete Inversopale hergestellt werden, welche aus einer porösen Polymermatrix bestehen.^{108, 116, 134, 170, 327-338}

Monodisperse Silikapartikel mit einstellbarer Größe sind über den Stöber-Prozess zugänglich.³³⁹ Als Ausgangsmaterialien für dieses Verfahren dienen Alkoxysilane in alkoholischer Lösung, üblicherweise Tetraethoxysilan (TEOS) in Ethanol. In Gegenwart von Ammoniak als basischem Katalysator und Wasser als Reaktionspartner erfolgen die schrittweise Hydrolyse und die intermolekulare Kondensation von TEOS. Die so gebildeten Oligomere aggregieren zu Keimpartikeln und kompaktieren durch weitere inter- und intramolekulare Kondensationsreaktionen. Anschließend nimmt die Größe der Keime durch Aufwachsen von TEOS-Molekülen und TEOS-Oligomeren stetig zu, wodurch Nanopartikel mit Durchmessern von 100-1000 nm entstehen. Eine Funktionalisierung der Oberfläche mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) ermöglicht es, die anorganischen Silikapartikel als Kerne zur Synthese von hybriden CSP einzusetzen.^{107, 116, 340, 341}

Zwischenschale und Pfropfgrad

Nach Synthese der Kerne muss eine Zwischenschicht eingeführt werden, um mittels Pfropfkern eine kovalente Anbindung der Schalenpolymere zu ermöglichen. Diese wird üblicherweise aus MMA oder Ethylacrylat (EA) als Basismonomer und 10-15 wt% Allylmethacrylat (ALMA) als Pfropfanker synthetisiert. Die beiden polymerisationsfähigen Doppelbindungen in ALMA sind von unterschiedlicher Reaktivität.³⁴²⁻³⁴⁵ Die vinylische Acrylgruppe ist aktiviert und als Comonomer mit Acrylaten wie MMA oder EA sehr reaktiv. Daher wird die Acrylfunktion während der Polymerisation der Zwischenschicht vollständig verbraucht. Die weniger reaktive Allylfunktion reagiert hingegen unvollständig ab, woraus eine leichte Vernetzung der Zwischenschicht resultiert. Die unverbrauchten Doppelbindungen fungieren bei der anschließenden Synthese der Schale als Pfropfanker.^{106, 107, 116}

In der finalen Stufe wird die Partikelschale aufpolymerisiert. Das Pfropfen der Schalenpolymere auf die Kerne verläuft nach einem *grafting through* Mechanismus.^{254, 346, 347} Wie es für Polymerisationen in Emulsion üblich ist, erfolgt die Initiierung der Schalenmonomere in der wässrigen Phase. Die dabei gebildeten Monomer- und Oligomerradikale diffundieren in die Mizellen und adsorbieren auf den Partikeloberflächen. Dort erfolgt ein weiteres Wachstum durch eindiffundierendes Monomer, wobei auch die verbliebenen Allylgruppen der Zwischenschale mit einbezogen werden. Durch das kovalente Pfropfen wird sichergestellt, dass sich die Schale während der Verarbeitung nicht ablöst und die Kern-Schale-Architektur intakt bleibt (vgl. **Abbildung 9 d**).^{105-107, 348}

Erste Studien zur Untersuchung des Pfropfgrades wurden von Ruhl an Modellpartikeln durchgeführt.¹⁰⁶ Zur Synthese der polymeren Kerne wurde Butylacrylat (BuA) verwendet. Durch Copolymerisation mit ALMA wurden die Kerne vernetzt und gleichzeitig Pfropfanker eingeführt. Diese Modellpartikel wurden in MMA dispergiert. Im Zuge einer radikalischen Polymerisation bildeten sich auf den Kernen aufgepfropfte Schalen aus PMMA, umgeben von einer kontinuierlichen Phase aus PMMA-Homopolymer. Die Dicke der Schalen wurden anhand elektronenmikroskopischer Untersuchungen auf ca. 20 nm bestimmt, was in etwa der Schalendicke typischer CSP mit einer ALMA-haltigen Zwischenschale entspricht. Aus dieser Analogie wurde geschlossen, dass die Schale von CSP aus einer Monoschicht verknäulter Polymerketten besteht, die weitestgehend aufgepfropft sind. Weitere Untersuchungen wurden von Schäfer et al.¹¹⁵ und Spahn¹¹⁶ veröffentlicht. Dazu wurden CSP mit einer Schale aus PEA synthetisiert. Die Schalenpolymere wurden über ALMA-Pfropfanker in Form einer Zwischenschale auf die Kerne aufgepfropft. Die CSP wurden getrocknet und in einem organischen Lösungsmittel redispersiert. Ungepfropfte Schalenpolymere wurden dabei gelöst und konnten so von den unlöslichen CSP abgetrennt werden. Mit diesen Experimenten konnte für den Pfropfgrad von typischen CSP mit einer Zwischenschale aus P(MMA-co-ALMA) und einer Schale aus PEA gezeigt werden, dass etwa zwei Drittel der Schalenpolymere kovalent angebunden sind. Das übrige Drittel der freien Polymerketten bildet mit den gepfropften Ketten in enger Durchdringung ausgedehnte Knäuel und wird durch physikalische Wechselwirkungen fixiert.

Schalenzusammensetzung

Neben EA sind auch andere Acrylate und Methacrylate geläufige Monomere zur Synthese der Schale. Prinzipiell können auch alle anderen Ausgangsstoffe mit einer polymerisierbaren Doppelbindung eingesetzt werden, welche die Anforderungen zur Emulsionspolymerisation (vgl. Kapitel 2.2.1) erfüllen. Meist werden (Co-)Polymere mit Glastemperaturen unterhalb der Raumtemperatur synthetisiert. So werden weiche Schalen erzeugt, woraus viskoelastische Fließigenschaften der CSP resultieren. Vereinzelt werden auch thermoplastische Schalen verwendet, die erst bei Überschreiten der Glastemperatur formbar werden und beim Abkühlen erstarren. Durch Kombination verschiedener Monomere lässt sich ein großer Bereich an Glastemperaturen und Brechungsindices abdecken. Neben den Basismonomeren können funktionelle Comonomere eingebracht werden, meist in geringen Anteilen < 20%. So lassen sich inter- und intramolekulare Wechselwirkungen oder die kolloidale Stabilität optimieren. Außerdem sind verarbeitungs- und anwendungsrelevante Eigenschaften beeinflussbar, wie Rheologie, Mechanik, Benetzbarkeit etc.^{35, 78, 107, 348}

Durch Verwendung Stimuli-responsiver Schalenpolymere können CSP für schaltbare Strukturfarben synthetisiert werden. In Kapitel 2.2.4 wird beschrieben, welche (Co-)Polymere für responsive CSP verwendet werden und mit welchen Stimuli derartige Architekturen adressierbar sind. Darüber hinaus ermöglicht der Einbau bestimmter funktioneller Gruppen nachträgliche chemische Modifizierungen

durch polymeranaloge Umsetzungen oder Vernetzungsreaktionen, wie in Kapitel 2.3.4 im Detail beschrieben wird.^{35, 107}

Neben der Komposition von Kern, Zwischenschicht und Schale müssen auch die Volumenverhältnisse sorgfältig eingestellt werden, insbesondere das Kern-zu-Schale-Verhältnis. Aufgrund des hohen Vernetzungsgrades sind die Kerne weder formbar noch fließfähig. Um die Partikelmasse verarbeiten zu können, müssen die harten Kerne daher von unter Verarbeitungsbedingungen viskos-fließenden Schalenpolymeren umgeben sein. Als Faustregel gilt: Je höher der Schalenanteil, desto besser die Verarbeitbarkeit. Ein zu hoher Schalenanteil mindert jedoch die Qualität und die Intensität der Strukturfarbe, da die Kerne an Beweglichkeit und Freiheitsgraden in der umgebenden Schalenpolymermatrix gewinnen. Zunehmende Abweichungen von der dichtesten Kugelpackung führen dabei zu einem Ordnungsverlust. Nur mit einem Schalenanteil im Bereich von 40-60 vol% kann eine praktikable Verarbeitbarkeit gewährleistet werden und gleichzeitig eine hohe kolloidale Ordnung erhalten werden.^{35, 105-107, 115-117, 299, 300, 348-350}

2.2.4 Einbau Stimuli-responsiver Funktionalitäten

In Kapitel 2.1.3 wurden bereits allgemeine Strategien zum Schalten photonischer Materialien vorgestellt. Auch die Farbe CSP-basierter Opale kann gezielt beeinflusst und reversibel verändert werden. So ist die Strukturfarbe monodisperser CSP nach Etablierung einer Fernordnung abhängig von dem Betrachtungs- und Belichtungswinkel. Die Winkelabhängigkeit der Reflexionsfarbe kann mit der Bragg-Snell-Gleichung (5) berechnet werden und verleiht den Bauteilen eine irisierend-schillernde Optik.^{35, 78, 96, 349}

CSP mit viskoelastischer Schale sind darüber hinaus mechanochrom. Die harten, kolloidal-kristallinen Kerne sind in der dehnbaren Schalenmatrix eingebettet. Unter mechanischer Belastung wird diese Matrix verformt, wodurch sich die Abstände der Kerne ändern – was nach der Bragg-Gleichung (1) in einer Farbänderung resultiert. Bei geringen Verformungen dehnt sich das interpartikuläre Netzwerk aus verschlauften Polymerketten elastisch aus. Oberhalb der Fließgrenze kommt es zum plastischen Fließen des unvernetzten Schalenmaterials, verbunden mit einer irreversiblen Verformung und einem zunehmenden Verlust der kolloidalen Ordnung. Um die Reversibilität mechanischer Deformationen auch bei höheren Dehnungen zu gewährleisten, müssen die Schalenpolymere kovalent vernetzt werden (vgl. Kapitel 2.3.4).^{111, 112, 115, 125-127, 351-353}

Die am intensivsten untersuchte mechanische Belastungsart ist die uniaxiale Zugdehnung ε . Dabei wird das kolloidal-kristalline Gitter anisotrop deformiert. Der Abstand der (111)-Ebenen wird vertikal zur Zugrichtung reduziert, was zu einer Blauverschiebung der Reflexionsfarbe führt. Unter Dehnungen von $\varepsilon > 30 - 50\%$ ordnen sich die hexagonal angeordneten Partikel in eine quadratische Struktur um, sodass nicht mehr die (111)-Ebene, sondern die (200)-Ebene parallel zur

Oberfläche verläuft. Zur Berechnung der reflektierten Wellenlängen unter Zugdehnung (und anderen mechanischen Belastungsarten) existieren verschiedene Modelle. Im Zuge der Weiterentwicklung dieser Modelle ist es bis heute Gegenstand der Forschung, wie makroskopische Deformationen auf das mikroskopische Kristallgitter übertragen werden.^{106, 107, 110, 113-115, 124, 300, 354, 355}

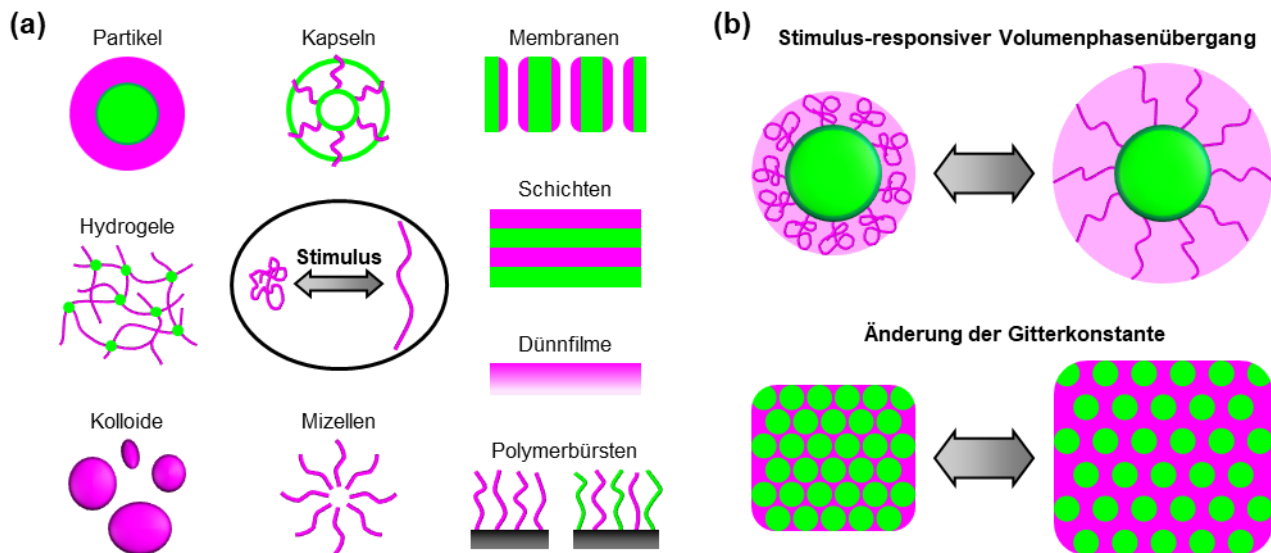


Abbildung 10 Funktionsweise Stimuli-responsiver Materialien. (a) Ausgewählte Nanostrukturen, basierend auf Stimuli-responsiven Polymeren. Angelehnt an die Literatur.³⁵⁶ (b) Ausdehnung und Kontraktion von responsiven Kern-Schale-Partikeln in Abhängigkeit externer Reize und die daraus resultierende Änderung der kolloidal-kristallinen Gitterstruktur.

Neben der intrinsischen Winkelabhängigkeit und Mechanochromie können weitere Responsivitäten in CSP eingebaut werden. Dazu werden Stimuli-responsive Polymere verwendet. Solche Polymere enthalten funktionelle Gruppen, die durch externe Reize angesprochen werden können. Grundsätzlich können sie als Co- oder Homopolymere in Form von Filmen, Partikeln oder anderen nanoskaligen Anordnungen vorliegen, wie in **Abbildung 10 a** skizziert. Die Gruppe der Filme umfasst u.a. Polymerbürsten, Schichtstrukturen, Netzwerke und Membranen. CSP zählen zur Gruppe der Nanopartikel, wie auch Mizellen, Kolloide, Kapseln oder Vesikel. Unabhängig von der Morphologie bewirken externe Stimuli Konformationsänderungen der Polymerketten und lösen dadurch Volumenphasenübergänge aus. So ändern sich beispielsweise die Größe und Form kolloidaler Partikel, Kapseln werden aufgebrochen oder gebildet, und Poren in Membranen öffnen und schließen sich. Mehrfach Stimuli-responsive Polymere, die auf unterschiedliche Reize ansprechen, sind durch multifunktionale Monomere oder durch Copolymerisation von Monomeren unterschiedlicher Responsivitäten zugänglich. Neben Anwendungen für schaltbare Strukturfarben finden Stimuli-responsive Polymere auch in anderen Bereichen Einsatz. Dazu gehören beispielsweise Sensoren, Aktoren, Biomaterialien für die Gewebekonstruktion (*tissue engineering*), smarte Membranen, Formgedächtnisbauteile und selbstheilende Werkstoffe.³⁵⁶⁻³⁶¹

Um schaltbare CSP zu generieren, werden gewöhnlich Stimuli-responsive Copolymere in der Schale eingebaut. Durch Anlegen des entsprechenden Reizes quillt die Partikelschale auf oder zieht sich zusammen (**Abbildung 10 b**). Im Falle einer Volumenexpansion der Schalenpolymere nimmt der Abstand zwischen den kolloidal-kristallin geordneten Kernen zu. Eine solche Erhöhung der Gitterkonstante resultiert in einer Rotverschiebung der Reflexionsfarbe zu höheren Wellenlängen und ist daher unmittelbar sichtbar. Umgekehrt sorgt eine Stimuli-responsive Kontraktion der Schalenpolymermatrix für eine Blauverschiebung. So kann die Strukturfarbe gezielt geschaltet werden. In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl Stimuli-responsiver Polymere mit unterschiedlich ansprechbaren funktionellen Gruppen in CSP integriert. Dafür sind prinzipiell alle Monomere geeignet, welche die Anforderungen zur Emulsionspolymerisation (vgl. Kapitel 2.2.1) erfüllen und adressierbare Funktionalitäten enthalten. Allerdings können auch geringe Anteile funktioneller Comonomere verwendet werden, die aufgrund ihrer Hydrophilie eigentlich ungeeignet für die Emulsionspolymerisation sind. Sofern diese besser im Basismonomer löslich sind als in der wässrigen Phase, können sie zur Polymerisation in die Mizelle mitgeschleppt werden.^{35, 107}

Temperatur-responsive Polymere mit einer unteren und/oder oberen kritischen Lösungstemperatur repräsentieren eine wichtige Klasse Stimuli-responsiver Polymere, sowohl im Allgemeinen³⁶²⁻³⁷¹ als auch im Bereich der photonischen Materialien.³⁷²⁻³⁸² Darunter findet *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM) häufig Anwendung als Monomer. Bei Überschreiten seiner kritischen Lösungstemperatur von 32 °C erfährt NIPAM einen Phasenübergang von hydrophil zu hydrophob. Schäfer et al. konnten PNIPAM als Copolymer in die Schale von CSP einbauen.³³⁸ In wässriger Dispersion zeigten die Partikel zwischen 15 °C und 40 °C eine reversible Kontraktion des hydrodynamischen Durchmessers.

Diethylglycolmethylethermethacrylat (DEGMEMA) ist ein weiteres funktionelles Monomer zur Herstellung von Thermo-responsiven Polymeren. Unter Verwendung von P(DEGMEMA-co-EA) als Schalenpolymer für CSP konnten Schäfer et al. elastomere Opalfilme herstellen, die auf Temperaturänderungen in Wasser reagierten.¹¹² Durch die Kombination verschiedener Mechanismen zur Farbänderung konnte dieses Material über das gesamte sichtbare Spektrum geschaltet werden. In wässriger Dispersion führte eine Temperaturerhöhung von 5 °C auf 20 °C zu einer Volumenkontraktion, die sich als Farbverschiebung von Rot zu Gelb äußerte. Zusätzlich konnte die Farbe bei Raumtemperatur mittels Zugdehnung von Gelb ($\varepsilon = 0\%$) zu Grün ($\varepsilon = 10\%$) und durch Änderung des Betrachtungswinkels von Gelb ($\theta = 90^\circ$) zu Blau ($\theta = 50^\circ$) geschaltet werden.

Photonische Materialien aus quellbaren Polymeren nehmen bei Kontakt mit Lösungsmitteln an Volumen zu. Die Volumenzunahme ist abhängig von der Affinität zu dem jeweiligen Lösungsmittel, woraus solvatochrome Eigenschaften resultieren: Stärkeres Quellen entspricht einer ausgeprägteren Rotverschiebung der Strukturfarbe. Gleichermaßen können auch verschiedene Salzkonzentrationen oder spezifische Ionen das Quellverhalten beeinflussen und somit eine Farbänderung herbeiführen.

Neben der Gitterkonstante ändern sich bei der Infiltration mit Quellmitteln auch der effektive Brechungsindex und der Brechungsindexkontrast, was ebenfalls zur Farbänderung beitragen kann.^{170-176, 189, 383-390}

Auch die unvernetzten Schalenpolymere von CSP sind gewöhnlich quellbar, woraus eine intrinsische Solvatochromie resultiert. Mit funktionalen Copolymeren können Affinität und Responsivität gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln gezielt eingestellt werden. Durch Aufbringen derartiger CSP auf poröse Papiere als Trägermaterial konnten Schäfer et al. mechanisch stabile Komposite herstellen.³⁹¹ Aufgrund der ausgeprägten Hydrophobie der Schalenpolymere führte der Kontakt mit Wasser zu keiner signifikanten Quellung und somit auch zu keiner Farbänderung. Durch Behandlung mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln verschob sich die blaue Strukturfarbe hingegen zu Türkis-Grün (Ethanol), Gelb (Acetonitril), Orange (Aceton) und Rot (Tetrahydrofuran). Infolge der hohen Lösungsmittelaufnahme und -abgabefähigkeit der porösen Cellulosefasern erwies sich die Quellung als vollständig reversibel, ohne die kolloidal-kristalline Struktur zu beeinträchtigen.

Eine weitere wichtige Klasse Stimuli-responsiver Materialien basiert auf pH-responsiven Polymeren. Als Monomere eignen sich Brønstedt-Säuren und -Basen. Im Falle von Polysäuren sind die funktionellen Gruppen bei niedrigem pH-Wert protoniert und attraktive hydrophobe Wechselwirkungen führen zu einem Verknäulen der Polymerketten. In wässrigen alkalischen Lösungen kommt es zu einer Deprotonierung und Ionisierung. Aufgrund der Coulombschen Ladungsabstoßung strecken sich die Polymerketten, woraus eine Zunahme des hydrodynamischen Volumens resultiert. Das Aufquellen wässrig-dispergierter Polymerketten wird durch die erhöhte Hydrophilie und den zunehmenden osmotischen Druck verstärkt. In photonischen Materialien führt dies zu einer Zunahme der Gitterkonstante, sichtbar als Rotverschiebung der Reflexionsfarbe. Für basische Funktionalitäten führt der analoge Mechanismus zu einer Quellung und Rotverschiebung in sauren Milieus. Gewöhnlich reagieren pH-responsive Polymere auch auf Änderungen in der Ionenstärke. Mit abnehmender Ionenstärke erhöht sich die Dichte gleichnamiger Ladungen an den Polymerketten, welche sich dadurch abstoßen und strecken.^{61, 392-395}

Trotz der weiten Verbreitung pH-responsiver Polymere für optische Materialien^{192, 378-383, 396-413} und andere Anwendungen,^{370, 371, 394, 395, 414-424} wurden diese noch nicht als Copolymer in CSP inkorporiert. Allerdings wurden von Winter et al. kürzlich pH-responsive Farbstoffe als Additiv zu CSP-basierten Opalen hinzugegeben, was in Kapitel 2.3.4 vorgestellt wird.³⁵²

Ein vielversprechender Ansatz zur Herstellung Redox-responsiver Materialien ist die Verwendung von Ferrocenen. Bei der (elektro-)chemischen Oxidation der ungeladenen Ferroceneinheiten zu geladenem Ferrocenium erfolgt ein Übergang von hydrophob zu hydrophil. Dieser Übergang geht mit einer Volumenexpansion einher, die durch Coulombsche Abstoßung der gleichnamigen positiven

Ladungen verursacht wird.³⁵ Aufgrund der Kombination aus redoxchemischer Adressierbarkeit und einzigartigen mechanischen, photophysikalischen, halbleitenden sowie optoelektronischen Eigenschaften gewinnen Ferrocene in breit gefächerten Anwendungsfeldern zunehmend an Aufmerksamkeit.⁴²⁵⁻⁴³³ Im Bereich der photonischen Materialien ist die elektrische Schaltbarkeit insbesondere für Anwendungen als Displays interessant.^{200, 413, 434}

Ferrocen-haltige CSP wurden von Scheid et al.^{351, 435-437} und Winter et al.³²⁸ synthetisiert, indem 2-Methacryloyloxyethylferrocencarboxylat (FcMA) als funktionelles Comonomer in der Emulsionspolymerisation eingesetzt wurde. Die winkelabhängige Reflexionsfarbe der daraus hergestellten Opale und Inversopale konnte redoxchemisch und durch mechanische Belastung reversibel geschaltet werden. Neben optischen Anwendungen sind diese CSP auch geeignete Kandidaten zum kontrollierten Wirkstofftransport oder als präkeramische Komponenten für magnetisch ansprechbare Strukturen.

Ein alternativer Ansatz zum Einbau Redox-responsiver Funktionalitäten in CSP wurde von Winter et al. entwickelt.⁴³⁸ Glycidylmethacrylat (GlyMA) fungierte als Comonomer zur Synthese der Schale. Mittels polymeranaloger Ringöffnungsreaktionen ermöglichten die Epoxid-Funktionalitäten des GlyMA eine Postmodifikation mit Redox-responsivem Aminoanthrachinon. Diese Partikel wurden zu Opalfilmen mit irisierenden Strukturfarben weiterverarbeitet. Darüber hinaus wurde eine Eignung der Partikel zur selektiven elektrochemischen Abscheidung von CO₂ nachgewiesen.

Licht ist ein weiterer Stimulus, um entsprechend responsive Polymere gezielt zu adressieren. Durch Bestrahlung mit spezifischen Wellenlängen können Bindungen gebildet oder gespalten werden. Außerdem können Isomerisierungen oder intermolekulare Umlagerungen ausgelöst werden. Diese Änderungen der Molekülstruktur beeinflussen die Konformationen der Polymerketten, wodurch es zu reversiblen Volumenphasenübergängen kommt. Die wichtigsten Vertreter Licht-responsiver funktioneller Gruppen sind Spiropyrane und Azobenzole.^{367-369, 422, 439-446}

Lichtempfindliche CSP wurden von Schäfer et al. durch Einbau eines polymerisierbaren Derivats des Fluoreszenzfarbstoffs Rhodamin B hergestellt.¹¹¹ Die übliche Winkel- und Dehnungsabhängigkeit der Strukturfarbe wurde dabei mit den thermo- und photochromen Eigenschaften des Farbstoffs kombiniert. Durch örtliche Bestrahlung mit UV-Licht konnte Rhodamin B von seiner geschlossenen, nichtfluoreszierenden Form in die offene, fluoreszierende Form überführt werden. Die geschlossene Form des Farbstoffes bildete sich bei thermischer Behandlung zurück, womit zuvor eingeschriebene fluoreszierende Muster vollständig gelöscht werden konnten. Neben Anwendungen in der Sensorik eignen sich diese Materialien daher auch als reversible optische Datenspeicher.

Zusammenfassend sind die hier vorgestellten Materialien eine nachhaltige Alternative zu konventionellen Farbstoffen und Pigmenten. Dies ist auf die intrinsischen Vorteile von Strukturfarben

zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.1). Aus der Winkelabhängigkeit der Farbe resultieren einzigartige optische Effekte, die als Sicherheitsmerkmale für Authentifizierung sorgen und Effektlacke mit einer irisierenden Optik ausstatten. Doch erst die gezielte Schaltbarkeit in Abhängigkeit externer Stimuli eröffnet Anwendungen als smarte Funktionswerkstoffe für Sensoren, flexible Displays, langlebige Datenspeicher oder mehrstufigen Fälschungsschutz. Damit CSP in diesen Bereichen kommerziell eingesetzt werden können, müssen diese mit industrietauglichen Verfahren hergestellt und verarbeitet werden. Angesichts der Skalierbarkeit der Emulsionspolymerisation und der kommerziellen Verfügbarkeit der benötigten Monomere erfüllt die in diesem Kapitel 2.2 beschriebene CSP Synthese diese Voraussetzung.^{35, 106, 107}

Nach der Partikelsynthese wird die Emulsion gebrochen und die wässrige Phase wird abgetrennt. Dies erfolgt entweder durch direkte Gefriertrocknung (*Lyophilisation*) der Emulsion oder durch Fällung mit anschließender Filtration und Nachtrocknung. Die so erhaltenen, getrockneten Partikel liegen allerdings vollkommen ungeordnet vor. Um brillante Strukturfarben zu realisieren, muss während der anschließenden Verarbeitung eine hochgeordnete kolloidal-kristalline Struktur erzeugt werden. Gleichzeitig muss die Partikelmasse in eine makroskopische Form gebracht werden, die den anwendungstechnischen Anforderungen genügt. Verglichen mit anderen Bausteinen für photonische Materialien besitzen CSP eine Reihe von Vorteilen. Diese stoffgruppenspezifischen Eigenschaften ermöglichen den Einsatz spezieller Verfahren zur großtechnischen Verarbeitung, die im nächsten Kapitel 2.3 vorgestellt werden.^{106, 107, 116}

2.3 Verarbeitung von Kern-Schale-Partikeln

2.3.1 Rheologische Grundlagen

Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, resultieren sichtbare Strukturfarben aus periodischen Strukturen auf einer Längenskala von einigen hundert nm. Die Verwendung von kolloidalen Partikeln vereinfacht die nanoskalige Strukturbildung, da sich deren Größe bereits auf der entsprechenden Längenskala befindet.^{10, 120, 144, 154} In diesem Kontext sind polymere und hybride CSP vielversprechende Bausteine. Die Organisation von CSP zu kolloidalen Kristallen erfolgt durch *bottom-up* Selbstanordnung, was die Verwendung von kostengünstigen und skalierbaren Verarbeitungsmethoden ermöglicht. Weitere Vorteile gegenüber alternativen Ausgangsmaterialien sind die industriell-skalierbare Synthese und die steuerbare Größe. Auch die mechanischen, rheologischen und thermischen Eigenschaften sind gezielt einstellbar. Außerdem kommt es in CSP-basierten Materialien nicht zu Interferenzen der reflektierten Wellenlängen mit Einzelpartikeln oder anderen internen Streueffekten.^{35, 78, 230, 349}

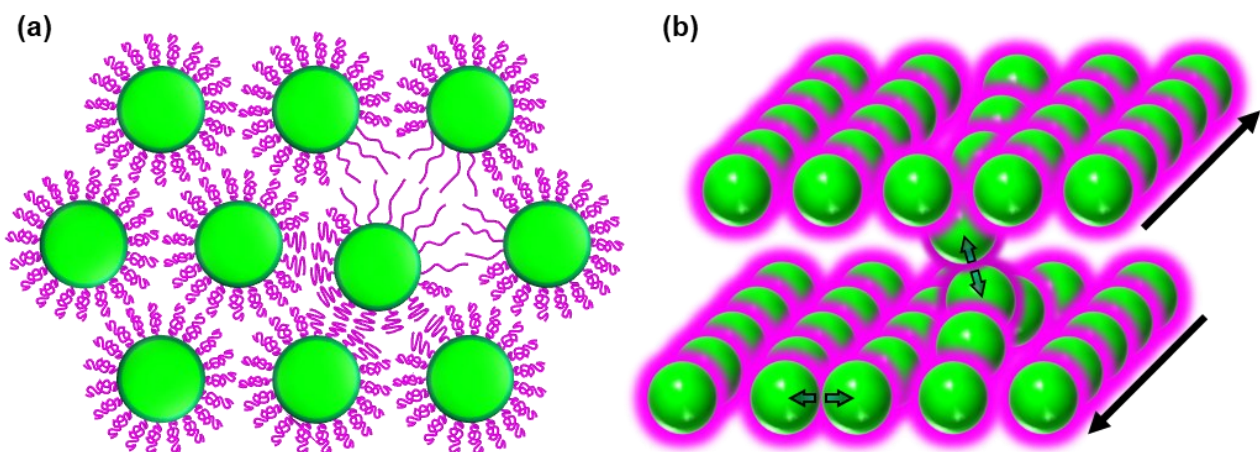


Abbildung 11 Anordnungsmechanismen von CSP. **(a)** Funktion der Schalenpolymerketten als thermodynamische Triebkraft zur Selbstanordnung der Kerne in eine kolloidal-kristalline Struktur. Angelehnt an die Literatur.¹¹⁷ **(b)** Prinzip der scherinduzierten Selbstanordnung. Angelehnt an die Literatur.³⁴⁸

Die thermodynamische Triebkraft zur Selbstanordnung resultiert aus der charakteristischen Partikelarchitektur. Die stark vernetzten Kerne sind zu jedem Zeitpunkt der Verarbeitung in ihrer kugelförmigen Struktur fixiert. Die unvernetzten Schalenpolymere fließen hingegen unter Verarbeitungsbedingungen zu einer zusammenhängenden, viskoelastischen Phase zusammen. Da jede Polymerkette auf einen definierten Kern aufgepfropft ist, sind die Kernpartikel gleichmäßig in der Schalenmatrix verteilt. Weicht die Position der Kerne von der geordneten Struktur ab, werden die entropieelastischen Schalenpolymere auf einer Seite gestaucht und auf der gegenüberliegenden Seite gestreckt (**Abbildung 11 a**). Sowohl Stauchung als auch Streckung repräsentieren Abweichungen von der entropisch bevorzugten Knäuelform. Fehler in der kolloidal-kristallinen Ordnung der Kerne sind daher thermodynamisch ungünstig, was sich in Form entropieelastischer

Rückstellkräfte der Schalenpolymere äußert. Eine essenzielle Voraussetzung für diesen Mechanismus ist die kovalente Anbindung der Schalenpolymere an die Kerne mittels geeigneter Pfropfanker (vgl. Kapitel 2.2.3). Andernfalls könnten die harten Kerne in der viskosen Matrix beliebig verschoben werden und es würde zu einer makroskopischen Phasentrennung kommen.^{106, 109, 117}

Unmittelbar nach der Synthese liegen CSP im amorphen, ungeordneten Zustand vor. Die kolloidale Kristallisation ist zwar energetisch günstig, aber kinetisch gehemmt. Im Falle von thermoplastischen Schalen ist die ungeordnete Struktur glasartig eingefroren. Schalenpolymere mit einem Glasübergang unterhalb der Raumtemperatur können zwar prinzipiell viskoelastisch fließen, sind aber für gewöhnlich enorm zäh und hochviskos. Darüber hinaus sorgen inter- und intrapartikuläre Verschlaufungen für ein überwiegend elastisches Materialverhalten. Zur Selbstassemblierung der Kerne in die thermodynamisch günstige, kolloidal-kristalline Struktur müssen daher zusätzlich externe Triebkräfte angelegt werden, um die kinetischen Barrieren zu überwinden.^{35, 106, 348, 349}

Um die Selbstanordnung zu ermöglichen, wird die getrocknete Partikelmasse bei erhöhten Temperaturen geschert. Typische Verarbeitungstemperaturen für polymere CSP liegen bei 80-140 °C. Die rheologischen Eigenschaften der vernetzten Kerne sind kaum temperaturabhängig und vergleichbar mit einem Duroplast oder einem harten Füllstoff. Da die Kerne um ein Vielfaches steifer als die umgebende Schalenmatrix sind, werden die thermo-rheologischen Eigenschaften primär von der Komposition des Schalenmaterials bestimmt. CSP mit thermoplastischer Schale werden durch Überschreiten der Glasübergangstemperatur von einer spröden Beschaffenheit in einen viskoelastischen Zustand überführt. Die Viskosität von CSP mit Schalenpolymeren, deren Glasübergang unter Raumtemperatur liegt, nimmt durch die Temperaturerhöhung um etwa eine Größenordnung ab. Durch das externe Anlegen von Scherkräften wird die Viskosität zusätzlich reduziert, da CSP oberhalb der Glasübergangstemperatur des Schalenpolymers strukturviskos sind. Das simultane Anlegen von Temperatur und Scherkräften führt also zu einer Viskositätsreduktion, die auf eine höhere Kettenflexibilität der Schalenpolymere zurückzuführen ist. Die Beweglichkeit der formstabilen Kerne in der fließfähigen Schalenmatrix ist somit erhöht, was die kolloidale Kristallisation vereinfacht.^{348, 349, 447-453}

Aufgrund der spezifischen Kern-Schale-Architektur bilden die Schalenpolymere allerdings auch bei erhöhten Temperaturen keine diskrete flüssige Phase, sondern vielmehr eine viskoelastische Matrix um die harten Kernpartikel. Die Entropieelastizität der kontinuierlichen Matrix sorgt für eine starke Dissipation im System, wodurch die Mobilität der Kerne gehemmt wird und Brownsche Molekularbewegung nahezu vollständig unterdrückt wird. Eine kolloidale Selbstorganisation durch Diffusion ist daher nicht möglich. Um eine dauerhafte Neupositionierung der Partikel zu ermöglichen, müssen die starken Reibungskräfte zwischen benachbarten CSP durch externe mechanische Kräfte überwunden werden. Dazu sind Scherdehnungen oberhalb der Fließgrenze notwendig. Lokale

Energiebarrieren werden in diesem Regime aufgebrochen, wodurch einzelne Partikel, Reihen und ganze Ebenen parallel zur Scherrichtung verschoben werden. Die übereinander gleitenden Schichten können sich entgegengesetzt zueinander bewegen oder auch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in gleicher Richtung. Durch interpartikuläre Kollisionen der harten Kerne und elastische Wechselwirkungen der Schalen erfahren die Partikel Rückstellkräfte in die geordnete Kristallstruktur (**Abbildung 11 b**). Bei geeigneten Scherdehnungen trägt auch lokales Kriechen zur Strukturbildung bei.^{348, 349, 451-455}

Durch oszillatorische Scherung über mehrere Zyklen kann die Ordnung asymptotisch verbessert werden. Je perfekter die Kristallstruktur wird, desto anfälliger wird sie allerdings auch für Beschädigungen durch weitere Partikelbewegungen und Fließvorgänge. Bei oszillatorischen Ordnungsprozessen wird daher mit zunehmender Dauer ein Gleichgewichtszustand zwischen Defekt- und Kristallisationsrate erreicht, worüber hinaus die Ordnung nicht weiter verbessert werden kann. Mit zunehmender kristalliner Ordnung nimmt die Viskosität ab, da sich Partikelreihen und -ebenen entlang der Scherrichtung ausrichten und weniger dissipative Kräfte auf fehlgeordnete Partikel wirken. Ohne Aufbrechen der Ordnung ist diese Viskositätsänderung irreversibel und von der oben beschriebenen Strukturviskosität abzugrenzen.^{348, 349, 450, 451, 454}

Zusammenfassend erfordert die kolloidale Kristallisation in der Regel erhöhte Temperaturen und stets geeignete Scherfelder. Derart organisierte CSP sind dreidimensionale photonische Kristalle. Ihre Strukturfarben basieren auf der periodischen Modulation des Brechungsindex zwischen den geordneten Kernpartikeln und der umgebenden Matrix aus Schalenpolymer. Um die vorteilhaften optischen Eigenschaften dieser Materialien zu nutzen, muss der nanoskalige Ordnungsprozess mit einer Methode zur makroskopischen Formgebung kombiniert werden. Vereinzelt wurden konventionelle Verarbeitungsverfahren für Polymere auf die Herstellung von CSP-basierten Opalen übertragen. Dazu zählen Formpressen,⁴⁵⁶ Spritzguss,¹⁰⁶ Faserextrusion⁴⁵³ und das Laminieren von Substraten aus Polycarbonat (PC).^{110, 117}

Bedeutend geläufiger sind allerdings maßgeschneiderte Verarbeitungstechniken, die bereits mit dem Aufkommen polymerer CSP in den frühen 2000ern eingeführt wurden. Seither wurden die Techniken stetig weiterentwickelt und hinsichtlich der strukturbildenden Mechanismen untersucht. Heute werden v.a. das Schmelze-Scher Verfahren und die *Bending-Induced Oscillatory Shear* (BIOS) Technik verwendet. Damit können freitragende Filme und meterlange Folien mit opaleszenten Strukturfarben hergestellt werden. Aufgrund ihrer Komplexität, Aktualität und Vielzahl an Forschungsarbeiten werden diese Verfahrenstechniken in den folgenden Kapiteln 2.3.2 und 2.3.3 im Detail vorgestellt.

2.3.2 Schmelze-Scher Verfahren

Nach erfolgter Synthese und anschließender Trocknung (vgl. Kapitel 2.2) liegen die ungeordneten CSP als weißes Pulver oder als gummiartige Masse vor. Mit dem von Ruhl et al. entwickelten Schmelze-Scher Verfahren können die Partikel zu photonischen Kristallen in Form freitragender Filme weiterverarbeitet werden (**Abbildung 12**). Dabei wird die Partikelmasse in einer Presse erwärmt, um eine ausreichende Fließfähigkeit zu gewährleisten. Die Verarbeitungstemperatur muss oberhalb der Glas temperatur des Schalenpolymers liegen. Üblicherweise wird die Partikelmasse noch deutlich darüber hinaus erhitzt, um die Viskosität der Schalenmatrix weiter zu reduzieren und so die Selbstanordnung der harten Kerne zu vereinfachen. Daher liegen die Verarbeitungstemperaturen für CSP typischerweise über 80 °C, auch bei Verwendung von Schalen mit Glasübergängen unterhalb der Raumtemperatur. Während des Prozesses ist die Presse mit Folien aus Polyethylenterephthalat (PET) bedeckt, um einem Verkleben mit den viskoelastischen CSP vorzubeugen.^{106, 109, 117, 299, 300, 451}

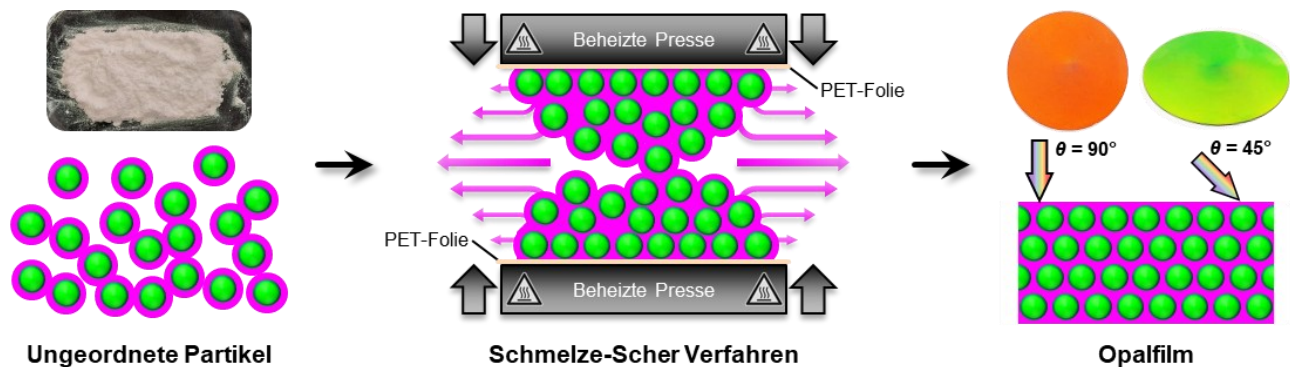


Abbildung 12 Ablauf des Schmelze-Scher Verfahrens. Im ungeordneten Zustand zeigen die (weißen) Partikel keine Strukturfarbe. Durch uniaxiales Pressen bei erhöhter Temperatur wird eine kolloidal-kristalline Ordnung erzeugt; die harten Kerne ordnen sich in der viskoelastischen Schalenmatrix an. Erst die so erhaltenen Opalfilme zeigen winkelhängige Strukturfarben.

Die temperierten CSP werden bei konstantem Druck über einen Zeitraum von wenigen Minuten uniaxial verpresst, wodurch ein lateraler Materialfluss induziert wird. Unter diesen Bedingungen formen die viskoelastischen Schalenpolymere eine kontinuierliche Matrix und füllen alle Räume zwischen den harten Kernen aus. Da die Schalenpolymere auf die Kerne aufgepfropft sind, können sie nicht abfließen und die Phasen können nicht entmischen. Die vernetzten Kerne behalten ihre sphärische Form bei und ordnen sich in dem angelegten Scherfeld in einer dichtesten Kugelpackung an. Die Partikelgröße muss dabei sehr einheitlich sein, da polydisperse Partikel den ebenmäßigen Materialfluss in gleitenden Schichten destabilisieren. Das Ergebnis des Prozesses ist ein freitragender, rissfreier Opalfilm. Dessen Schichtdicke beträgt typischerweise < 1 mm. Der Filmdurchmesser liegt üblicherweise im cm-Bereich, ist aber prinzipiell nur durch die Dimensionen der Pressplatten begrenzt. Aufgrund der hohen kolloidal-kristallinen Ordnung sind derart hergestellte Opalfilme dreidimensionale photonische Kristalle und zeigen winkelhängige Strukturfarben. Die sichtbare Reflexionsfarbe ist über die Partikelgröße gezielt einstellbar. Verglichen mit anderen Methoden zur

Herstellung photonischer Kristalle liegen die Vorteile dieser Technik in der industriellen Skalierbarkeit, den niedrigen Kosten, dem hohen erzielbaren Ordnungsgrad sowie dem Verzicht auf Lösungsmittel, Dispersionsmedien und Substrate.^{35, 107, 109, 117}

Ein Nachteil des Schmelze-Scher Verfahrens ist die inhomogene Etablierung der kristallinen Ordnung, sowohl über die Filmoberfläche als auch über den Filmquerschnitt. Bei Betrachtung in Aufsicht auf die Filmoberfläche beginnt der Materialfluss in der Mitte des Opalfilms und verläuft in radialer Richtung nach außen. Daraus resultiert eine radialsymmetrische Ausrichtung der kristallinen Domänen, was im Idealfall zu einer großflächigen, hexagonal geordneten Monodomäne führt. Die (111)-Ebene der Kristallstruktur liegt parallel zur Filmoberfläche. Im zentralen Bereich des Films muss sich das Strömungsmuster allerdings erst etablieren, was zu uneinheitlichen und unsymmetrischen Ausrichtungen der Strömungsvektoren führt. Dies begünstigt Polykristallinität und führt zu einem geringeren Ordnungsgrad.^{109, 451}

Auch entlang der Filmquerschnitte stellt sich keine homogene Ordnung ein. Die Partikelmasse fließt während des Pressvorgangs in einem parabolischen Strömungsprofil in axialer Richtung. Die Fließgeschwindigkeit ist an den Pressplatten minimal und nimmt über den Filmquerschnitt nach innen kontinuierlich zu. Die Scherrate ist unmittelbar an den Platten am höchsten und nimmt in tieferliegenden Schichten ab. Zunächst organisieren sich die Partikel an den Oberflächen längs der Pressplatten in hexagonalen Schichten. Die kristallisierten Schichten nehmen anschließend nicht mehr am Fließvorgang teil. Sukzessive wächst die schichtweise Kristallstruktur von der Oberfläche über den Filmquerschnitt nach innen. Mit zunehmender Pressdauer wird der amorphe Bereich im Filminneren immer dünner und die Fließgeschwindigkeit nimmt kontinuierlich ab, bis der Fluss schließlich zum Stehen kommt.^{450-452, 455, 456}

In den inneren Mittelschichten des Films tendiert die Scherrate während des gesamten Pressvorgangs gegen null, was den scherinduzierten Ordnungsprozess erschwert. Darüber hinaus sind die Fließgeschwindigkeiten im Filminneren grundsätzlich am größten, weshalb kristalline Domänen von dem Materialfluss immer wieder weggerissen werden. Es kann sich daher keine Fernordnung etablieren und am Ende des Pressvorgangs bleibt eine ungeordnete Mittelschicht mit amorpher oder polykristalliner Struktur zurück. Unabhängig von der Filmdicke reicht die kolloidal-kristalline Ordnung etwa 100 Lagen tief in den Film hinein, was einer Dicke von 20–30 µm entspricht. Daher verringert sich der relative Anteil der ungeordneten Mittelschicht bei geringerer Filmdicke. Durch hohe Pressdrücke von > 100 bar können sehr dünne Filme mit einer Dicke von 50-100 µm erzeugt werden. Die erreichbare Kristallinität beträgt in diesem Fall 65-85%. Für die reflektierten Strukturfarben der Opalfilme ist die Unordnung in der Mittelschicht irrelevant; allerdings beeinflusst sie die Optik in Transmission (vgl. auch Kapitel 2.3.4 und **Abbildung 15**).^{106, 107, 116}

2.3.3 Verfahren zur oszillatorischen Scherung

Das zuvor beschriebene Schmelze-Scher Verfahren eignet sich nur bedingt zur großtechnischen Industrieproduktion von photonischen Materialien. Es kann nur satzweise betrieben werden und der Filmdurchmesser ist durch die Größe der Pressplatten limitiert. Auch die Filmdicke ist kaum einstellbar und nach unten limitiert. Außerdem weisen die Opalfilme im Inneren grundsätzlich eine ungeordnete Mittelschicht auf, was die optischen Eigenschaften in Transmission beeinträchtigt.¹⁰⁷ Um diesen Nachteilen zu begegnen, wurden weitere Verfahren zur Verarbeitung von CSP zu synthetischen Opalen entwickelt.

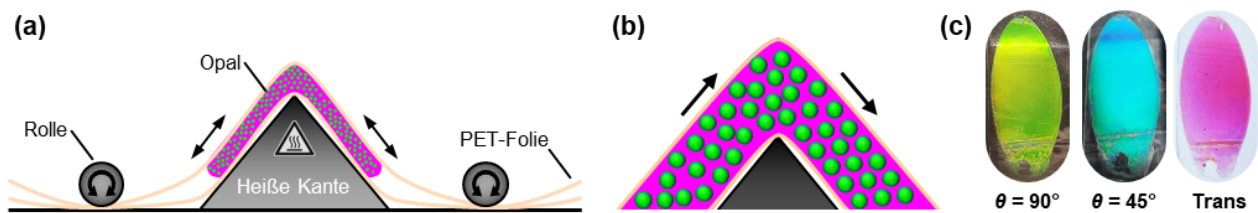


Abbildung 13 Ablauf des EIRS Verfahrens. **(a)** Schematischer Prozessablauf und **(b)** Ordnungsprozess der harten Kerne in der viskoelastischen Schalenmatrix. **(c)** Grün-gelber Film unter senkrechtem Lichteinfall (90°) und Blauverschiebung bei Änderung des Betrachtungs- und Belichtungswinkels zu 45° . In Transmission (Trans) ist die Komplementärfarbe sichtbar.

Eine erste Weiterentwicklung der Schmelze-Scher Technik ist die „Heiße Kante“ (*Edge-Induced Rotational Shear*, EIRS). In einem dem EIRS Prozess vorgeschalteten Schritt werden die CSP in mm-dicken Strängen bei erhöhter Temperatur extrudiert. Diese Stränge werden zwischen zwei PET-Schutzfolien platziert, erwärmt und zu einem dünnen Film gewalzt. Dieser wird anschließend wiederholt über eine heiße Messingkante mit einer Temperatur von üblicherweise $100\text{--}150^\circ\text{C}$ gezogen (**Abbildung 13 a**). Da die PET-Folien deutlich steifer als die polymeren Partikel sind, wird nahezu ausschließlich die CSP-Schicht deformiert. In dem so erzeugten Scherfeld erfolgt eine Selbstanordnung der harten Kerne in der viskoelastischen Matrix.^{78, 137, 251, 448, 450, 457}

Die mikroskopische Strukturbildung ist vereinfacht in **Abbildung 13 b** dargestellt. Analog zum Schmelze-Scheren beginnt der Ordnungsprozess in hexagonal geordneten Schichten an der Filmoberfläche und schreitet nach Innen voran. Die (111)-Ebene ist parallel zur Scherrichtung und damit parallel zur Oberfläche orientiert. Mit zunehmender Dauer der oszillatorischen Scherung wird der Kristallisationsgrad asymptotisch erhöht. Zu Beginn des Verfahrens führen zusätzliche Durchläufe daher zu einer Verbesserung der Strukturfarbe in Reflexion und Transmission. Mit zunehmender Prozessdauer wird ein Gleichgewichtszustand erreicht und weitere Durchläufe führen nicht mehr zu einer Verbesserung der Ordnung.^{78, 251, 448, 450, 457}

Ein Vorteil gegenüber dem Schmelze-Scher Verfahren ist die experimentell nachgewiesene Eignung zur kontinuierlichen Produktion uniformer Filme mit Längen von mehreren Metern. Aus der reduzierten Filmdicke und der höheren Ordnung im Filminneren resultieren verbesserte optische

Eigenschaften, insbesondere in Transmission (**Abbildung 13 c**). Allerdings kommt es parallel zur Scherrichtung zu vereinzelt Defekten in Form lateraler Verschiebungen von Domänen aus 5-10 Partikeln. Diese sind auch durch weitere Scherdurchläufe nicht zu ordnen.^{78, 251, 448, 450, 457}

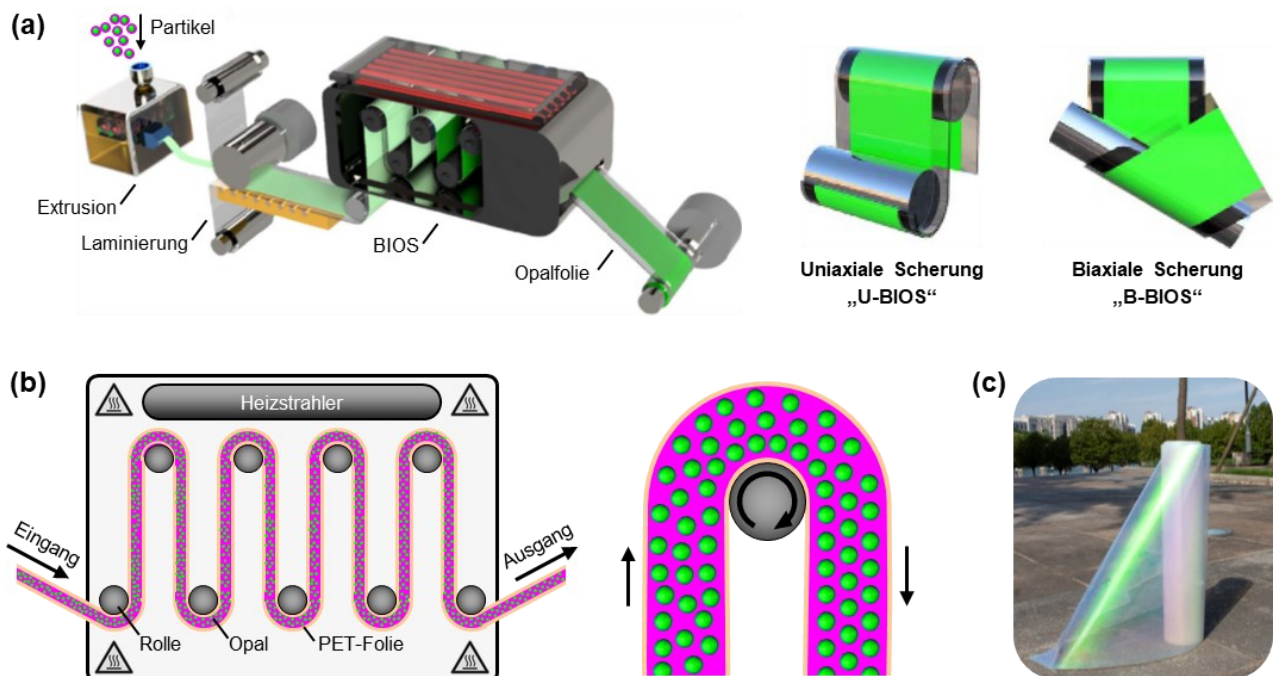


Abbildung 14 Darstellung des BIOS Verfahrens. **(a)** Überblick über alle Verfahrensschritte; ausgehend von der Extrusion des Rohmaterials über das Laminieren mit PET-Folien und den oszillatorischen Ordnungsprozess bis zur Aufwicklung. Der *roll-to-roll* Ordnungsprozess kann durch uniaxiale oder biaxiale Scherung erfolgen. Verwendet mit Genehmigung, Copyright © 2016 Springer Nature.³⁴⁸ **(b)** Schematische Selbstanordnung der harten Kerne in der viskoelastischen Schalenmatrix. **(c)** Opalfolie im Sonnenlicht mit grüner Reflexionsfarbe. Eine Änderung des Lichteinfalls führt zu einer Blauverschiebung (linksseitig des grünen Streifens), während in Transmission die komplementäre Farbe sichtbar ist (rechtsseitig des grünen Streifens). Verwendet mit Genehmigung, Copyright © 2021 Elsevier.⁴⁵⁸

Neben der Limitierung des erreichbaren Ordnungsgrades ist EIRS zudem in der industriellen Praxis schwierig umsetzbar. Um eine großtechnische Produktion von synthetischen Opalen zu realisieren, wurde die Methode zu dem BIOS Verfahren weiterentwickelt (**Abbildung 14**). In diesem *roll-to-roll* Prozess wird ebenfalls eine gewalzte Sandwichstruktur aus PET-CSP-PET oszillatorisch geschert, um den Ordnungsgrad sukzessiv zu erhöhen. Die Scherung erfolgt allerdings nicht über eine heiße Kante, sondern über mehrere Metallzylinder in einer temperierten Kammer bei typischerweise 80-120 °C. Der Prozess kann vorwärts und rückwärts betrieben werden; die Durchläufe sind daher nicht durch die Anzahl an Zylindern limitiert. Die erreichbaren Liniengeschwindigkeiten für die kontinuierliche Produktion von Opalfolien liegen im Bereich von Metern pro Minute.^{107, 181, 202, 348, 349}

Das BIOS Verfahren kann auch bei Raumtemperatur angewendet werden. Dazu müssen sehr weiche, polymere CSP verwendet werden. Als Schalenpolymer eignet sich Poly(2-ethylhexylacrylat) (PEHA) mit einer Glasübergangstemperatur von -65 °C.⁴⁵⁸ Als alternative Ausgangsmaterialien können auch supramolekulare Kolloid-Polymer-Komposite mit Kern-Schale-Architekturen eingesetzt werden.⁴⁵⁹

Während BIOS wird die Partikelmasse durch Umlaufen der Zylinder deformiert und parallel zur Oberfläche geschert. Analog zu Schmelze-Scheren und EIRS beginnt die Selbstanordnung der Kerne in hexagonalen Schichten an der Folienoberfläche. Durch die oszillierende Scherung wächst die Kristallstruktur in das Folieninnere und die Kristallinität nimmt asymptotisch zu. Je nach Verfahrenstechnik wird nach 5-60 Umläufen eine dichteste Kugelpackung über den gesamten Querschnitt erzielt. Weitere Durchläufe führen nicht mehr zu einer Verbesserung der Ordnung. Unter allen hier vorgestellten Verfahren zur scherinduzierten Ordnung lässt sich mit BIOS der höchste Ordnungsgrad erzielen. Folien, die mit dem BIOS Verfahren hergestellt wurden, sind nahezu vollständig kolloidal-kristallin.^{107, 348, 350, 449, 460, 461} Ein weiterer Vorteil der Methode ist die weniger stringente Anforderung an die Monodispersität. Auch CSP mit polydispenser Größenverteilung kristallisieren zu „Opal-Legierungen“ mit monochromatischer Strukturfarbe.^{349, 447}

Es wird zwischen uniaxialen U-BIOS und biaxialen B-BIOS unterschieden. Biaxiale Scherungen werden durch Verwendung um 30° abgekippter Zylinder erzielt. Das U-BIOS Verfahren ist anfällig für Liniendefekte in den kolloidal-kristallinen Partikelebenen. Nur nichtlineare Scherkräfte können diese Defekte beseitigen. Mit B-BIOS können daher höhere Intensitäten und Sättigungen der reflektierten Strukturfarben erzielt werden. Die U-BIOS Verfahrensvariante führt allerdings zu einer einheitlicheren Orientierung der hexagonal geordneten Partikelschichten. Daraus resultieren höhere Farbschärfen und -intensitäten in Transmission, insbesondere im kurzwelligen Bereich.^{348, 349}

Zusammenfassend ermöglicht das industrietaugliche BIOS Verfahren eine kontinuierliche Produktion von meterlangen Opalfolien mit annähernd perfekter Kristallinität und entsprechend exzellenten optischen Eigenschaften. Als Weiterentwicklung von Schmelze-Scheren und EIRS bildet BIOS die dritte Generation der Fertigungsverfahren. Ein intrinsischer Nachteil all dieser Methoden ist jedoch, dass damit ausschließlich zweidimensionale Filme und Folien mit kaum variabler Dicke und eingeschränkter geometrischer Komplexität produziert werden können.^{107, 348, 349}

2.3.4 Additivierung und Vernetzung

Häufig werden CSP mit Additiven versetzt. Die Compoundierung und Homogenisierung erfolgen üblicherweise in Extrudern oder Knetmaschinen. Es lässt sich zwischen Additiven zur Beeinflussung der Optik und solchen zur Verbesserung der rheo-mechanischen Eigenschaften unterscheiden. Darüber hinaus kann die Leitfähigkeit der Opale durch Zusatz von Kohlenstoffnanoröhren erhöht werden. Die Additivierung ist dem formgebenden und ordnungsinduzierenden Prozess (z.B. Schmelze-Scheren oder BIOS) vorgeschaltet. Durch Zusatz niedermolekularer Flüssigkeiten oder nanoskaliger Partikel in geringen Volumenanteilen werden Selbstanordnung und Strukturbildung nur geringfügig bis gar nicht gestört.^{78, 107, 115, 456, 462}

Additive zur Beeinflussung der Optik

CSP-basierte Opale ohne Additive zeigen zwar eine Strukturfarbe, diese wird jedoch durch andere Streueffekte beeinträchtigt. Dies gilt insbesondere für Opalfilme, die mit dem Schmelze-Scher Verfahren hergestellt wurden: Die ungeordnete Mittelschicht im Filmmitteln und andere Fehlstellen führen zu diffuser Streuung. Die Opalfilme erscheinen daher milchig-weiß und die Strukturfarbe ist nur bei exakt senkrechtem Lichteinfall erkennbar. Um die Sättigung der Reflexionsfarbe zu verbessern, werden CSP in der Regel mit Ruß additiviert.^{78, 106} Der Zusatz von Breitbandabsorbern wie Ruß ist nicht nur für CSP, sondern auch für andere photonische Materialien ein gängiges Mittel, um die Farbsättigung zu verbessern und diffuse Streuung zu eliminieren.^{91, 205, 463-471}

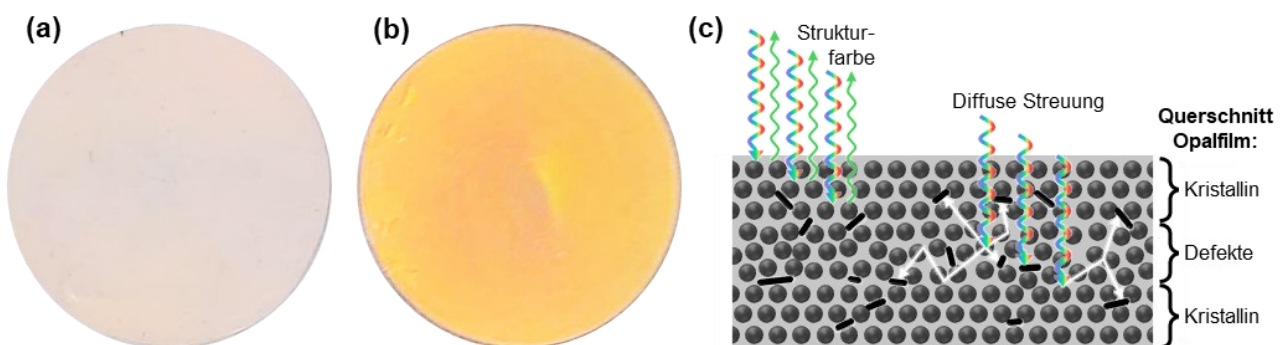


Abbildung 15 Verbesserung der Farbsättigung durch Ruß. (a) Opalfilm ohne Additive und (b) additiviert mit Ruß. (c) An der geordneten Struktur gestreutes Licht verlässt den Film nach kurzer Wegstrecke und ist als Strukturfarbe sichtbar. Licht, das an oberflächenfernen Defekten und der ungeordneten Mittelschicht diffus gestreut wird, legt lange Wegstrecken zurück und wird dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit von Rußpartikeln (schwarz, skizziert mit vereinfachter Morphologie und nicht maßstabsgetreuer Größe) absorbiert.

In Opalfilmen sind bereits geringe Mengen von $< 0,1$ wt% Ruß ausreichend, um die gewünschten optischen Effekte zu erzielen. Die nanoskaligen Rußpartikel unterdrücken wellenlängenunabhängige Lichtstreuung (**Abbildung 15**). Da die Fehlstellen v.a. im Filmmitteln liegen, muss diffuses Streulicht eine lange Wegstrecke zurücklegen, die durch Mehrfachstreuung noch erhöht wird. Mit zunehmender Wegstrecke steigt die Wahrscheinlichkeit, auf ein Rußpartikel zu treffen und absorbiert zu werden. Die sichtbare Strukturfarbe beruht hingegen auf selektiver Lichtreflexion an den hochgeordneten, oberflächennahen Schichten. Dadurch ist die Weglänge – und damit auch die Absorptionswahrscheinlichkeit – geringer. Obwohl die Gesamtintensität des reflektierten Lichts durch den Zusatz von Ruß abnimmt, wird die Strukturfarbe intensiver wahrgenommen, da der Farbkontrast um ein Vielfaches erhöht wird.^{106, 354, 456, 472}

Neben der Additivierung mit Ruß kann die Strukturfarbe auch mit anderen Farbmitteln kombiniert werden. Im einfachsten Fall können Absorptions- oder Glimmerpigmente hinzugefügt werden. Deren optische Effekte überlagern sich mit den reflektierten Strukturfarben, wodurch eine höhere Farbvielfalt zugänglich ist. Außerdem können Strukturfarben verstärkt werden, die vom menschlichen Auge schwächer wahrgenommen werden, v.a. im höheren (roten) Wellenlängenbereich.^{106, 116}

Darüber hinaus können auch Stimuli-responsive Farbstoffe als Additiv verwendet werden. Diese Strategie ist eine Alternative zum Einbau responsiver Monomere (vgl. Kapitel 2.2.4). In beiden Fällen kann die Optik der finalen Bauteile durch externe Stimuli geschaltet werden. Im Unterschied zu Stimuli-responsiven (Co-)Monomeren müssen additivierte Farbstoffe nicht mit der Partikelsynthese kompatibel sein. Sie müssen daher beispielsweise keine polymerisierbaren Funktionalitäten aufweisen und auch nicht mit den Bedingungen der Emulsionspolymerisation (vgl. Kapitel 2.2.1) kompatibel sein. Ohne kovalente Anbindung können Farbstoffe und Pigmente jedoch durch Lösungsmittel ausgewaschen werden.^{35, 107}

Beispielsweise verwendeten Li et al. hitzeempfindliche Mikropigmente als Additive.¹⁸¹ Nach erfolgter Homogenisierung wurden die additivierten CSP mittels BIOS zu Opalfolien verarbeitet. Die Farbe der Pigmente änderte sich bei 31 °C von Schwarz zu Rot. Unterhalb dieser Übergangstemperatur war nur die grüne Strukturfarbe sichtbar, oberhalb davon eine orangefarbene Mischfarbe.

Bitsch et al. kombinierten CSP mit einer Photosäure.⁴⁷³ Die wässrige Partikeldispersion wurde nach der Synthese additiviert und gefriergetrocknet, wodurch eine homogene Verteilung gewährleistet wurde. Anschließend wurden Opalfolien durch das Schmelze-Scher Verfahren hergestellt. Somit wurde die winkelabhängige Strukturfarbe mit der schaltbaren Fluoreszenz der Photosäure kombiniert. Durch lichtinduzierten Protonentransfer erfolgte eine gezielte Deprotonierung der Photosäure. Verglichen mit der konjugierten Säure zeigte die so gebildete Base eine rotverschobene Fluoreszenz. Derartige Kombinationen von lumineszierenden Farbstoffen und photonischen Kristallen besitzen noch einen weiteren literaturbekannten Vorteil.^{111, 474, 475} Stimmt die photonische Bandlücke des Opals (vgl. Kapitel 2.1.2) mit der Emissionsbande des Farbstoffs exakt überein, kann sich das emittierte Licht weder ausbreiten noch das Material verlassen – es ist also nicht sichtbar. Durch Änderung des Betrachtungswinkels, Quellung, mechanische Belastung etc. ändert sich daher nicht nur die Strukturfarbe, sondern es kann auch die Lumineszenz mittelbar beeinflusst werden.

Die pH-responsiven Farbstoffe Kongorot und Phenolphthalein wurden von Winter et al. mit CSP vermischt und durch Extrusion homogenisiert.³⁵² Die kompositären Opalfolien zeigten Mischfarben aus den entsprechenden Absorptionsfarbstoffen und der grünen Strukturfarbe, wobei Winkelabhängigkeit und Mechanochromie erhalten wurden. Die implizierte pH-Responsivität beruhte nicht auf einer Änderung der Strukturfarbe, sondern auf einer indikatortypischen Änderung der Absorptionsfarbe. Durch Postfunktionalisierung der Opalfolien mittels thermischer Vernetzung wurde Kongorot kovalent angebunden, wodurch ein Auswaschen mit Wasser verhindert werden konnte. Derartige Protokolle zur thermischen Vernetzung werden im folgenden Abschnitt gemeinsam mit anderen Vernetzungsstrategien vorgestellt.

Vernetzungsstrategien

CSP-basierte Opale zeigen oberhalb der Glasübergangstemperatur der Schalenpolymere viskoelastische Eigenschaften (vgl. auch Kapitel 2.3.1). Bei niedrigen Ausdehnungen ist das Materialverhalten überwiegend entropieelastisch, basierend auf physikalischen Verschlaufungen und Verknäulungen der Schalenpolymere. Da die Partikel untereinander nicht chemisch vernetzt sind, gleiten die Polymerketten bei Überschreiten einer gewissen Belastung auseinander. Solche Deformationen der mikroskopischen Struktur können u.a. durch Quellprozesse oder mechanische Belastung ausgelöst werden. In der Folge kommt es zu plastisch-viskosem Fließen und einem irreversiblen Verlust der kolloidal-kristallinen Ordnung.^{35, 107}

Zur Erzeugung eines reversiblen Quellungs- und Dehnungsverhaltens wurden verschiedene Vernetzungsprotokolle entwickelt. Auch andere anwendungsrelevante Eigenschaften können durch interpartikuläre Vernetzung verbessert werden, insbesondere die Zugfestigkeit. Additive zur Vernetzung werden in einem gesonderten Prozessschritt eingebracht, bevor Filme oder Folien mit den in Kapitel 2.3.2-2.3.3 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Während der Verarbeitung, z.B. durch Schmelze-Scheren oder BIOS, darf die Vernetzungsreaktion noch nicht ablaufen. Andernfalls gingen die plastische Formbarkeit und die Verarbeitbarkeit verloren. Erst nachträglich wird das Vernetzungssystem aktiviert, um die gefertigten Bauteile kovalent zu vernetzen.^{35, 107}

Um eine UV-induzierte Vernetzung zu ermöglichen, müssen CSP mit einem Photoinitiator additiviert werden. Eine synergistische Kombination aus Norrish Typ I und Typ II Photoinitiatoren führt zu einer höheren Effizienz. In einer Norrish Typ I Reaktion wird die Carbonylgruppe des Initiators nach Absorption eines Photons an einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung homolytisch gespalten. Durch diese α -Spaltung werden zwei freie Radikale gebildet, die Vernetzungsreaktionen initiieren können. Eine Norrish Typ II Reaktion umfasst hingegen die Abstraktion eines γ -Wasserstoffatoms durch eine photochemisch angeregte Carbonylgruppe. Dieser Mechanismus kann intramolekular ablaufen und so zwei initiiierende Radikale generieren. In intermolekularen Reaktionen können Wasserstoffatome auch direkt aus den Polymerketten der CSP abstrahiert werden.^{110, 476-478}

Als Ergänzung zu den Photoinitiatoren kann ein multifunktionales (Meth-)Acrylatmonomer als Vernetzer additiviert werden. Dadurch wird die Härtung beschleunigt, es werden höhere mechanische Festigkeiten erreicht und die Vernetzungsdichte kann bedarfsgerecht eingestellt werden. Prinzipiell wären wenige ppm Monomer ausreichend, um eine ausreichende Zahl an Vernetzungspunkten pro Partikel zu generieren. Allerdings verläuft die Reaktion bei weitem nicht quantitativ, weshalb zumeist Mengen im Bereich weniger wt% zugegeben werden. Die Zugabe flüssiger, niedermolekularer Monomere sorgt zusätzlich für eine Reduktion der Viskosität, wodurch niedrigere Verarbeitungstemperaturen und höhere Liniengeschwindigkeiten ermöglicht werden. Die

geläufigste Variante zur UV-Vernetzung basiert auf der Zugabe von 1 wt% *BASF Irgacure 184* oder *Irgacure 1173* (Norrish Typ I), 1 wt% Benzophenon (Norrish Typ II) und 5 wt% BDDA (bifunktionaler Vernetzer). Die homogene, additivierte Partikelmasse kann beispielsweise zu einem Opalfilm verpresst werden oder mittels BIOS kalandriert werden. Die UV-Härtung erfolgt anschließend für ca. 3 min pro Filmseite. Durch die Photoreaktion werden chemische Vernetzungsstellen zwischen den einzelnen Partikeln erzeugt. Derart vernetzte Opale sind bedeutend steifer und (zug-)fester als ihre unvernetzten Pendanten. Eine irreversible Verformung durch Quellung oder mechanische Belastung wird unterdrückt. Aufgrund der limitierten Eindringtiefe sind UV-induzierte Vernetzungsstrategien nur für dünne Filme und Folien geeignet. Darüber hinaus absorbieren die obligatorisch additivierten Rußpartikel UV-Strahlung, wodurch die Effizienz sinkt. Für Objekte mit einer Dicke > 200 µm verläuft die Photovernetzungsreaktion in oberflächenfernen Bereichen daher unvollständig.^{107, 110, 112, 114}

Mittels thermischer Vernetzung können Opale ohne geometrische Restriktionen homogen vernetzt werden – sofern eine einheitliche Temperaturbehandlung möglich ist und es nicht zu thermischen Gradienten im Material kommt. Anstelle von Photoinitiatoren werden blockierte Diisocyanate als Additiv zugegeben. Geeignete Vernetzer sind Addukte aus Diisocyanaten und Alkoholen, Aminen, Phenolen o.ä. Durch thermische Behandlung entblocken diese Verbindungen unter Abspaltung der Schutzgruppe. Die benötigten Temperaturen sind von der Art des blockierten Diisocyanates abhängig und liegen typischerweise bei 120-200 °C. Derart erzeugte Isocyanat-Funktionalitäten können als Vernetzer agieren. Dazu sind geeignete funktionelle Gruppen in der Schale der CSP notwendig. In der Regel werden im Zuge der Partikelsynthese Hydroxygruppen in die Schale eingebaut, indem geringe Anteile an Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) als Comonomer eingesetzt werden. Bei erhöhter Temperatur reagieren die Hydroxy- und Isocyanatgruppen innerhalb weniger Minuten zu Urethanbrücken, welche als interpartikuläre Bindungen fungieren. Der wichtigste Isocyanat-Vernetzer für CSP ist *Covestro Crelan EF403*. Dieser wird typischerweise in Anteilen von 3-8 wt% mittels Extrusion zugesetzt. Die Entblockung und darauffolgende Vernetzung verläuft bei 160-190 °C innerhalb von etwa 5-10 min.^{115, 352, 438}

Vowinkel et al. entwickelten eine weitere Vernetzungsstrategie für CSP.⁴⁷⁹ Dazu wurden Methacrylate mit Alkoxysilangruppen als Comonomer zur Synthese der Schale verwendet. Die CSP wurden bei 115-140 °C durch Anwendung des Schmelze-Scher Verfahrens zu Opalfilmen verpresst. Unter den erhöhten Temperaturen vernetzten die Silane unter Abspaltung der Alkoholreste. Diese Strategie zur Selbstvernetzung ermöglichte die Herstellung freistehender, mechanisch stabiler Filme in einem einzigen Verarbeitungsschritt ohne Zugabe von Additiven.

2.4 Additive Fertigung (3D Druck)

2.4.1 Anwendungsgebiete

Einordnung und Markt

Als additive Fertigung werden im Ingenieurwesen Verfahren zur schichtweisen Herstellung von Werkstücken bezeichnet. Der breiten Öffentlichkeit sind diese Technologien auch als 3D Druck geläufig. In dieser Arbeit werden die Begriffe „additive Fertigung“ und „3D Druck“ synonym verwendet. Dazu zählen verschiedene Verfahrenstechniken, die in Kapitel 2.4.2 im Detail vorgestellt werden. Vor Beginn des Druckprozesses wird ein digitales Modell im Zuge des *Slicens* in zweidimensionale Schichten bestimmter Dicke zerlegt, die ihrerseits aus eindimensionalen Linien mit vorgegebener Breite bestehen. Das geslicte Modell wird anschließend in einen *G-Code* überführt. Darin sind neben den Bewegungsvorgaben entlang der geslicten Pfade auch Parameter wie Temperatur, Geschwindigkeit etc. definiert, welche von Material und Druckverfahren abhängen. Basierend auf diesen Vorgaben werden Objekte durch kontinuierliches Zuführen von Rohmaterial Schicht für Schicht aufgebaut. Dabei erfolgt eine stoffschlüssige Verbindung des zugeführten Werkstoffs mit dem zuvor verdruckten Material.^{53, 480-482}

Der 3D Druck gehört zur Gruppe der urformenden Fertigungsverfahren, wie beispielsweise auch das (Form-)Pressen oder Gusstechniken. Verglichen mit diesen anderen Verfahren, müssen die Werkzeuge nicht an die herzustellende Geometrie angepasst werden und es werden keine speziellen Formen benötigt. Eine Weiterverarbeitung durch Umformen oder subtraktive Verfahren (Fräsen, Drehen, Stanzen etc.) ist in der Regel nicht notwendig. Verfahren zur additiven Fertigung bieten eine hohe Gestaltungsfreiheit und eignen sich auch zur Herstellung von Werkstücken mit filigranen Strukturen oder Hohlräumen. Im Gegensatz zu konventionellen Fertigungsverfahren erhöht sich die Wirtschaftlichkeit mit sinkenden Stückzahlen und steigenden Anforderungen an die geometrische Komplexität.⁴⁸²⁻⁴⁸⁵

Seit ihrer Einführung in den 1980er Jahren haben additive Fertigungstechnologien rasch an Bedeutung gewonnen. Das akademische Interesse nimmt bis heute exponentiell zu und industrielle Produktionskapazitäten werden mit zunehmender Geschwindigkeit ausgebaut.^{52, 53, 486-488} Laut einer Metastudie der Firma Protolabs wurde 2018 ein Marktvolumen von 9 Mrd. US-Dollar erschlossen, das bis 2023 auf 22 Mrd. US-Dollar angewachsen ist und bis 2030 voraussichtlich 88 Mrd. US-Dollar erreichen wird. Die jährlichen Wachstumsraten liegen demnach auf einem konstant hohen Niveau von etwa 20%. Die Prognose wurde aus öffentlich zugänglichen Daten zusammengestellt, die von verschiedenen Marktanalysefirmen ermittelt wurden. Darin inkludiert sind Einnahmen aus Drucksystemen, Software, Materialien und Dienstleistungen; exkludiert sind unternehmensinterne Investitionen in additive Fertigungstechnologien.⁴⁸⁹

Einer der Hauptgründe für das schnelle Wachstum der additiven Fertigung war das Auslaufen von Patenten. Durch kompetitive Entwicklungen innovativer Geräte sind die Preise für neue Drucker rapide gefallen. Entscheidend dazu beigetragen hat das *RepRap* Projekt in 2000er Jahren. Das Ziel dieser Initiative war die Entwicklung selbstreplizierender 3D Drucker, welche die meisten ihrer Komponenten selbst drucken können. Soft- und Hardware wurden unter frei zugänglichen Lizenzen veröffentlicht.^{490, 491} Neue Drucker sind heute bereits ab wenigen hundert Euro erhältlich. In Anbetracht der geringen Investitionskosten finden diese kostengünstigen Geräte auch zunehmend Einzug in Schulen, Universitäten und Heimwerkstätten.^{53-55, 488}

Anwendungsfelder

Der schnelle Aufstieg additiver Fertigungstechnologien beruht auf einer Reihe von Vorteilen gegenüber konventionellen Verfahren. Beispielsweise erfolgt die unmittelbare und präzise Umsetzung eines digitalen Modells in ein physisches Bauteil in einem einzigen Fertigungsschritt. Dies ist insbesondere für die schnelle und kostengünstige Herstellung von Prototypen von Vorteil. Potenzielle Fehler im Herstellungsprozess und Produktmängel können durch solches *Rapid Prototyping* frühzeitig erkannt und iterativ behoben werden. Der Einsatz von 3D Druckern kann daher Produktentwicklungskosten senken und gleichzeitig die Qualität der Endprodukte verbessern. Die Herstellung von Prototypen dominiert derzeit den Markt der additiven Fertigung, was auf die verbreitete Nutzung in wichtigen Branchen wie der Automobilindustrie sowie der Luft- und Raumfahrt zurückzuführen ist.^{55, 481, 492}

Der 3D Druck eignet sich auch für die Herstellung von Produkten, die einen hohen Grad an Personalisierung erfordern. Die hohe Flexibilität additiver Fertigungsverfahren ermöglicht eine kundenindividuelle Serienproduktion mit hoher Kosten-, Material- und Zeiteffizienz. Im Gegensatz dazu erfordert die Produktion mit konventionellen Verfahren ein festgelegtes Design, das erst bei hohen Stückzahlen wirtschaftlich wird. Neben der Herstellung maßgeschneiderter Ersatzteile ist Individualisierung insbesondere im medizinischen Bereich gefragt, beispielsweise für patientenspezifische Zahnkronen und -brücken, Prothesen oder Implantate.^{55, 493-499}

Ein weiterer Vorteil der additiven Fertigung ist der geringe Materialverbrauch, da kaum subtraktive (Nach-)Bearbeitungsprozesse vonnöten sind. Überschüssiges Material und Produktionsabfälle können häufig recycelt werden. Die gezielte Anpassung der Innengeometrie durch Hohlstrukturen oder Füllmuster steigert die Materialeffizienz und reduziert gleichzeitig das Gewicht der Bauteile. Solche Leichtbauteile sind für Elektrofahrzeuge und Flugzeuge oder auch im Baugewerbe von Interesse. Die gestalterische Flexibilität ermöglicht zudem eine bedarfsorientierte Produktion nach Auftragslage. Gegenüber der konventionellen, projektionsbasierten Produktion können damit Lagerkapazitäten reduziert und Lieferketten optimiert werden. Durch die simultane Verarbeitung

verschiedener Werkstoffe kann darüber hinaus die Materialstruktur in einem zusammenhängenden Druckobjekt gezielt variiert und angepasst werden. Aufgrund dieser breit gefächerten Vorteile nehmen branchenübergreifend Marktanteile zu, von Maschinenbau über Konsumgüter bis hin zu Mode und Schmuck. Zunehmend finden 3D Drucker auch Einzug in hoch technologisierte Gebiete wie Elektronik, Robotik oder Sensorik.⁴⁹⁹⁻⁵¹⁰

Zusammenfassend ist die additive Fertigung eine revolutionäre Methode, die in den letzten Jahren einen rapiden Aufstieg erfahren hat und sich als konkurrenzfähige Fertigungstechnologie etabliert hat. Derzeit kommen 3D Druckverfahren hauptsächlich für Prototypen, maßgeschneiderte Produkte und Nischenanwendungen zum Einsatz. Dahingegen wird die serielle Massenproduktion auf absehbare Zeit weiter durch konventionelle Technologien dominiert werden. Bei hohen Stückzahlen sind die Kosten für Bauteilformen und andere Werkzeuge vernachlässigbar. Gleichzeitig sind die Produktionszeiten der additiven Fertigung hoch und skalieren mit der Bauteilgröße. Die gewichtsbezogenen Produktionskosten für 3D Drucke sind daher zumeist höher als bei konventionell hergestellten Materialien. Darüber hinaus führt der schichtweise Aufbau zu einem anisotropen Materialverhalten und beschränkt die erzielbare Auflösung auf typischerweise 10-100 µm. Je nach Druckverfahren können weitere Probleme auftreten. Dazu zählen unterlegene mechanische Eigenschaften, Porosität, Verzug, Schrumpf oder inkonsistente Produktqualität.^{55, 487-489, 511-513}

Materialien

Durch fortschreitende Forschung und Entwicklung konnten einige der genannten Nachteile additiver Fertigungsmethoden überwunden werden. Dennoch besteht Verbesserungspotential und es bedarf weiterer technologischer Forschungsarbeiten. In diesem Kontext ist die kontinuierliche Neu- und Weiterentwicklung der einsetzbaren Materialien ein zentraler Aspekt. Wurde die additive Fertigung ursprünglich für Kunststoffe entwickelt, findet sie heute auch Anwendung für zahlreiche andere Werkstoffe. Zu den verarbeitbaren Metallen gehören beispielsweise Edel- und Werkzeugstähle, Aluminiumlegierungen, Nickellegierungen sowie Wolfram. Wirtschaftlich günstig ist insbesondere die additive Fertigung von geometrisch komplexen Bauteilen aus Hochleistungsmetallen wie Titan und seinen Legierungen.⁵¹⁴⁻⁵²⁰ Der 3D Druck von Keramiken wie Aluminium-, Zirkonium- oder Siliziumoxiden ermöglicht die Herstellung individueller Bauteile mit hoher Festigkeit bei geringem Gewicht. Anwendungen finden sich z.B. für künstliche Zähne oder Knochen.⁵²¹⁻⁵²⁸ Die additive Fertigung ganzer Gebäude aus Beton (*Contour Crafting*) befindet sich zwar noch in den Anfängen, wurde in Einzelfällen aber bereits erfolgreich umgesetzt.⁵²⁹⁻⁵³⁵ Auch Lebensmittel⁵³⁶⁻⁵³⁸ und andere Biomaterialien^{366, 421, 539-542} können heute gedruckt werden.

Neben konventionellen Werkstoffen wurden in den letzten Jahren verschiedenste Strategien zur additiven Fertigung Stimuli-responsiver Materialien entwickelt. Die dynamische Reaktion auf externe

Reize beruht häufig, aber nicht zwangsläufig, auf Stimuli-responsiven Polymeren. Da die Strukturänderung zeitlich nach dem Druckvorgang erfolgt, werden diese Verfahren auch als 4D Druck bezeichnet. Dabei wird die Zeit als vierte Dimension für gedruckte Objekte berücksichtigt. Die Abgrenzung zum herkömmlichen 3D Druck liegt lediglich in der Verwendung schaltbarer Werkstoffe, während die identischen Druckverfahren (vgl. auch 2.4.2) eingesetzt werden. Die additive Fertigung mit Stimuli-responsiven Materialien ist Inhalt zahlreicher aktueller Übersichtsartikel, auf die hier für weitergehende Details verwiesen sei.^{422, 543-554}

Typische Anwendungen Stimuli-responsiver 3D Drucke sind Sensoren⁵⁵⁵⁻⁵⁶⁴ oder Aktoren.^{366, 565-573} Während Sensoren physikalische, biologische oder chemische Reize visualisieren, wandeln Aktoren diese Signale in definierte mechanische Bewegungen um. Zu den Aktoren zählen auch Formgedächtnispolymere, die eine einmalig eingeprägte makroskopische Form bei Anlegen des entsprechenden Reizes regenerieren können.⁵⁷⁴⁻⁵⁷⁹ Ein dynamisches Quellen und Schrumpfen der Mikrostruktur in Abhängigkeit von pH-Wert, Temperatur etc. ist zudem für die gezielte Freisetzung pharmazeutischer Wirkstoffe sowie für das bedarfsgerechte Öffnen und Schließen von Membranen interessant.^{366, 370, 420, 580} Eine weitere Form von intelligentem Materialverhalten ist die Fähigkeit zur Selbstheilung. Mechanische Schäden oder Brüche können so ohne externe Eingriffe repariert werden. Dies erfolgt beispielsweise durch die Neuknüpfung von dynamisch-reversiblen kovalenten Bindungen im Zuge von Diels-Alder-Reaktionen. Die Verwendung derartiger Materialien kann die Lebensdauer, Zuverlässigkeit und Nachhaltigkeit von Produkten verbessern.^{574, 581-584}

2.4.2 Verfahren

Zur additiven Fertigung zählen alle Verfahren, die mittels sukzessiver Materialzugabe physische Objekte schichtweise aufbauen. Jede Art des 3D Drucks stellt ein spezifisches Anforderungsprofil an die Verarbeitungseigenschaften der Ausgangsmaterialien. Die zu druckenden Materialien müssen an die Drucktechnik angepasst werden und/oder die Verfahrenstechnik muss werkstoffspezifisch adaptiert werden.^{53, 55, 480-483} Der aktuellen DIN-Norm zufolge werden additive Fertigungsverfahren in sieben Kategorien eingeteilt, die in **Abbildung 16** skizziert sind.⁵⁸⁵ Diese Hauptkategorien umfassen jeweils zahlreiche Unterkategorien und Verfahrensvarianten, wofür auf die Literaturstellen in den folgenden Beschreibungen der einzelnen Techniken verwiesen sei.

Verfahrenstechniken aus der ersten Kategorie **Freistrah-Bindemittelauftrag** (*Binder Jetting*, BJT) basieren auf dem selektiven Auftragen eines flüssigen Bindemittels, um pulverförmiges Material zu verbinden. Dabei werden Pulver- oder Granulatschichten aus Gips, Kunststoff, Metall oder Keramik durch eine chemische Reaktion des Bindemittels miteinander verklebt. Das flüssige Bindemittel wird über einen beweglichen Druckkopf aufgebracht, der sich horizontal in X- und Y-Richtung bewegt. Nach Fertigstellung einer Schicht wird das Druckbett abgesenkt, bevor eine neue Pulverschicht

aufgetragen und selektiv verklebt wird. Stellen, die nicht von Bindemittel benetzt werden, verbleiben in Pulverform und bilden einen stützenden Untergrund für die folgenden Schichten. Daher ist kein spezielles Stützmaterial vonnöten. Abschließend wird das überschüssige Pulver entfernt und kann wiederverwendet werden. Prinzipiell ist BJT für alle Werkstoffe geeignet, die mit einem geeigneten Hilfsstoff verbunden werden können. Allerdings sind (ohne Nachbehandlung) Eigenschaften wie die mechanische Festigkeit und chemische Beständigkeit durch das Bindemittel limitiert.⁵⁸⁵⁻⁵⁹⁰

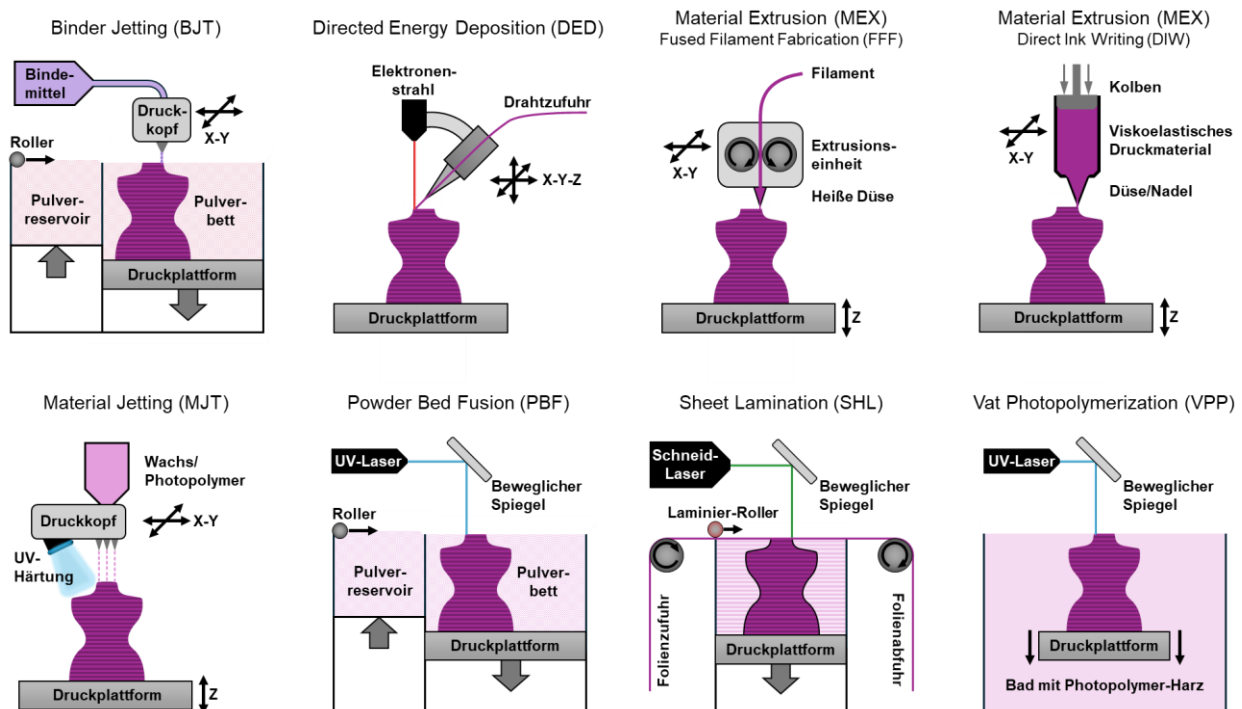


Abbildung 16 Schematische Übersicht über die Kategorien der 3D Druckverfahren. In der Kategorie MEX sind die beiden wichtigsten Verfahrensvarianten FFF und DIW gezeigt. Für alle anderen Kategorien ist eine exemplarische Verfahrensvariante aufgeführt, wobei jeweils zahlreiche Abwandlungen und Unterkategorien existieren.

Im Bereich **Materialauftrag mit gerichteter Energieeinbringung** (*Directed Energy Deposition, DED*) wird gebündelte thermische Energie genutzt, um Stoffe an ihrem Auftragsort zu verbinden. Als Ausgangsmaterial dienen Metalle in Form von Drähten oder Pulvern. Diese werden unter hohem Energieeintrag geschmolzen. Als Energiequellen fungieren Laser, Lichtbögen, Reibungskräfte oder Elektronenstrahlen. Durch die mehrachsige Aufhängung der Zufuhreinrichtung kann das Material unter beliebigen Winkeln auf horizontale oder vertikale Oberflächen aufgebracht werden. Im Gegensatz zu vielen anderen Verfahren der additiven Fertigung ist eine flache Ausgangsfläche nicht unbedingt erforderlich. DED eignet sich daher auch für die Bearbeitung bestehender Werkstücke. Das Verfahren wird insbesondere zur Reparatur von komplexen Komponenten genutzt, wobei neues Material auf beschädigte Teile aufgebracht wird. Ein weiterer Vorteil ist der große Bauraum, womit auch größere und sperrige Bauteile gefertigt oder bearbeitet werden können. Allerdings wird weder die Präzision noch die Detaillierung anderer Verfahren erreicht.^{585, 591-594}

Unter den Oberbegriff **Materialextrusion** (*Material Extrusion*, MEX) fallen alle Verfahren, bei denen Material kontinuierlich zugeführt wird und selektiv durch eine Öffnung abgelegt wird. Das Ausgangsmaterial wird im flüssigen Zustand in Form einer zweidimensionalen Schicht auf die Druckplattform aufgetragen. Anschließend wird die Plattform um eine Schichtdicke abgesenkt (oder die Extrusionseinheit nach oben gefahren), bevor die nächste Schicht aufgetragen wird. Schmelzbare Kunststoffe oder Metalle können in verschiedenen Formen zugeführt werden. Dazu gehören u.a. Filamente, Drähte oder Granulate. In der beheizten Düse werden die Werkstoffe aufgeschmolzen und erstarren nach dem Auftrag. Alternativ können auch pastöse Ausgangsstoffe verwendet werden, welche bereits bei Raumtemperatur fließfähig sind. Dazu zählen Beton, Ton, Hydrogele, (weiche) Polymere oder auch metall-, keramik- und glashaltige Dispersionen. Um mechanische Stabilität zu gewährleisten und die Festigkeit zu erhöhen, können diese Materialien nach der Auftragung ausgehärtet werden. Die Härtung kann photochemisch erfolgen, mittels thermischer Behandlung oder durch Abdampfen des Bindemittels. Zu den wichtigsten Verfahren aus dem Bereich MEX zählen *Fused Filament Fabrication* (FFF) und *Direct Ink Writing* (DIW). FFF basiert auf der Verwendung schmelzbarer Filamente, die bei erhöhter Temperatur verarbeitet werden. Für DIW kommen viskoelastische Ausgangsstoffe zum Einsatz, die üblicherweise bei Raumtemperatur extrudiert werden. Aufgrund der hohen Relevanz für diese Arbeit werden FFF und DIW in den beiden Kapiteln 2.4.3 und 2.4.4 im Detail vorgestellt.^{480, 585, 595-601}

Als **Freistrahlmaterialeauftrag** (*Material Jetting*, MJT) sind additive Fertigungsprozesse definiert, bei denen Rohmaterial in Form von Tropfen selektiv abgelegt wird. Die Tropfendeposition kann aus einer einzelnen oder mehreren linear angeordneten Düsen erfolgen. Ähnlich wie bei einem herkömmlichen Tintenstrahldrucker wird ein flüssiges Material in einer horizontalen Schicht auf den Druckuntergrund aufgetropft. Als Ausgangsmaterial werden zumeist Photopolymer-Harze oder moderat auf 30-70 °C erwärmte Wachse verwendet. Nach Auftragung der ersten Schicht erfolgt die Härtung durch UV-Bestrahlung der Photopolymere bzw. durch Abkühlen der Wachse. Anschließend wird die nächste Schicht aufgetragen und ausgehärtet, wodurch sukzessive ein dreidimensionales Druckobjekt entsteht. Aufgrund der niedrigen Verarbeitungsviskositäten ist die Materialauswahl eingeschränkt. Es gibt jedoch auch Ansätze um Metalle, Keramiken, Kunststoffe oder Biomaterialien in Kombination mit einer Trägerflüssigkeit als Dispersion oder Aerosol zu verarbeiten. Um Überhänge zu fertigen sind Stützkonstruktionen notwendig. Diese werden üblicherweise aus einem anderen Material gefertigt. Geeignete Stützmaterialien sind z.B. niedrigschmelzende Wachse, die anschließend durch thermische Behandlung entfernt werden. Zu den Vorteilen von MJT gehören die hohen Auflösungen im μm -Bereich, die glatten Oberflächen und die Möglichkeit, mehrfarbige Bauteile herzustellen. Additive Fertigungstechniken aus dieser Kategorie werden hauptsächlich für Gussformen, Prototypen

und Anschauungsobjekte genutzt, finden aber auch Anwendung in der Elektronik und in der Medizintechnik.^{585, 602-605}

Für **pulverbettbasiertes Schmelzen** (*Powder Bed Fusion, PBF*) wird thermische Energie genutzt, um definierte Regionen eines Pulverbettes zu verbinden. Gewöhnlich werden Metalle oder Kunststoffe als Ausgangsmaterial verwendet. Der pulverförmige Werkstoff wird durch Laser, Elektronenstrahlen, Infrarotstrahlung oder Leuchtdioden lokal verschmolzen. Anschließend wird die Druckplattform um eine Schichtdicke abgesenkt, bevor eine neue Lage Pulver aufgetragen und ausgehärtet wird. Dieser Zyklus wird bis zur Fertigstellung des Bauteils wiederholt. Überschüssiges Pulver wird anschließend entfernt und kann dem Prozess wieder zugeführt werden. PBF ermöglicht die materialeffiziente und präzise Herstellung komplexer Bauteilgeometrien mit gezielt einstellbarer („selektiver“) Dichte und hoher mechanischer Festigkeit. Die Technologie wird daher genutzt, um Leichtbauteile für Flugzeuge und Nutzfahrzeuge zu fertigen. Auch individuelle Zahnersatzteile und Implantate werden mit PBF gefertigt. Nachteilig sind die hohen Stückzeiten, die den wirtschaftlichen Einsatz in der industriellen Serienfertigung einschränken.^{585, 606-612}

Schichtlaminierung (*Sheet Lamination, SHL*) basiert darauf, dass Lagen eines Materials verbunden werden, um ein Bauteil zu formen. Dazu wird eine Polymerfolie, ein Metallblech oder ein Papierbogen auf einem Untergrund aufgebracht. Um daraus eine zweidimensionale Form zu schneiden, werden Wasserstrahlen, Messer, heiße Drähte oder Laser verwendet. Anschließend wird eine weitere Lage auf den Druckuntergrund geklebt, geschweißt, laminiert oder gepresst. Nach dem Zuschneiden folgen weitere Lagen, bis die gewünschte Bauteilhöhe erreicht ist. Die abgeschnittenen Teile werden nachträglich entfernt. Das Verfahren kombiniert also additive und subtraktive Fertigungsschritte. Verglichen mit anderen Methoden zur additiven Fertigung sind die erreichbaren Auflösungen und Festigkeiten niedrig. Auch die verfügbaren Materialien und Geräte für SHL sind begrenzt; es handelt sich eher um Nischenprodukte. Anwendungen finden sich zur schnellen und kosteneffizienten Herstellung von Anschauungsmodellen und Prototypen aus Papier.^{585, 613-615}

Unter **badbasierter Photopolymerisation** (*Vat Photopolymerization, VPP*) werden additive Fertigungsprozesse verstanden, bei denen ein flüssiges Ausgangsmaterial in einem Behälter durch lichtinduzierte Polymerisation selektiv ausgehärtet wird. Zu Beginn wird die Druckplattform in ein Becken eingetaucht, welches ein Harz (*Resin*) aus Monomer und Photoinitiator enthält. Durch gezielte UV-Bestrahlung mit einem Laser oder einem Projektor wird die erste Schicht ausgehärtet. Erfolgt die Belichtung von oben, wird die Plattform um eine Schichtdicke in das Druckbett abgesenkt, woraufhin die nächste Schicht auspolymerisiert wird. Die Belichtung kann alternativ auch von unten erfolgen. In diesem Fall wird die Druckplattform nach der ersten Schicht um eine Schichtdicke aus dem Becken herausgezogen und der Aufbau des Modells erfolgt kopfüber. Eine Alternative zur schichtweisen Absenkung oder Anhebung der Druckplattform bietet die Zwei-Photonen-Lithografie (2PL). Dabei

wird der UV-Fokus direkt durch das gesamte dreidimensionale Volumen des flüssigen Harzes gelenkt. Eine Polymerisation erfolgt nur im nanoskaligen Brennpunkt. Unabhängig von der eingesetzten Verfahrenstechnik wird überschüssiges Harz nach der Fertigstellung abgetropft und kann wiederverwendet werden. Durch nachträgliche UV-Belichtung des gefertigten Werkstücks kann die Härtingsreaktion bei Bedarf vervollständigt werden. Neben der mitunter aufwändigen Nachbehandlung ist die geringe Auswahl an verarbeitbaren Polymeren von Nachteil. Industriell wird VPP u.a. im Maschinenbau und in der Automobilindustrie zur Herstellung von Gussformen oder Prototypen eingesetzt. Weitere Anwendungen finden sich im medizinisch-pharmazeutischen Bereich. Die Bauteilgrößen sind flexibel skalierbar und reichen von wenigen μm bis zu mehreren Metern. Mit VPP können die höchsten Auflösungen in der additiven Fertigung erreicht werden, je nach Verfahren von 0,1 mm (Stereolithografie) bis 100 nm (2PL). Die Möglichkeit zur *top-down* Strukturbildung auf der Nanoskala mit 2PL eröffnet einzigartige Möglichkeiten im Bereich der photonischen Materialien, die in Kapitel 2.4.5 genauer beschrieben werden.^{499, 585, 616-621}

2.4.3 Fused Filament Fabrication

Der Druck mit Filament zählt zu den am weitesten verbreiteten Drucktechnologien. Die *open-source* Bezeichnung FFF ist ein Synonym für die Bezeichnung *Fused Deposition Modeling* (FDM), einer Marke der Firma Stratasys. Als Ausgangsmaterial für den Druck fungieren schmelzbare Filamente. Deren Durchmesser beträgt in der Regel 1,75 mm; mitunter auch 3,0 mm. Das zugeführte Filament wird von dem FFF Drucker kontinuierlich geschmolzen, extrudiert und in einer zweidimensionalen Schicht auf den Druckuntergrund aufgetragen. Dort kühlt das Material wieder auf Raumtemperatur ab und erstarrt. So wird Schicht für Schicht ein dreidimensionales Objekt gefertigt.^{53, 54, 598, 622-625}

Standardfilamente für FFF bestehen aus thermoplastischen Polymeren wie Polylactiden (PLA), Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymeren (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylat Copolymeren (ASA) oder Poly(ethylenterephthalat-co-glykol) (PETG). Flexible Bauteile können durch die Verwendung von thermoplastischen Elastomeren realisiert werden. Bei hoher mechanischer, thermischer oder chemischer Belastung kommen Spezialfilamente zum Einsatz, etwa aus PC oder Polyetherketonen (PEK).^{53, 54, 598, 625-627} Durch Additivierung der Polymere können anwendungsspezifische Eigenschaften wie Festigkeit, Leitfähigkeit etc. verbessert werden. Geläufige Additive sind beispielsweise Fasern oder funktionale Füllstoffe.⁶²⁸⁻⁶³⁴

FFF-Drucker werden in Abhängigkeit der Bewegung ihrer Achsen im Raum klassifiziert. Am weitesten verbreitet sind kartesische Drucker. Der in dieser Arbeit verwendete *Prusa I3 MK3S+* bewegt die Extrusionseinheit in X- und Z-Richtung, während das Druckbett entlang der Y-Achse bewegt wird (**Abbildung 17 a**). Andere kartesische Drucker bewegen die Extrusionseinheit horizontal in der XY-Ebene und das Druckbett vertikal in Z-Richtung. In jedem Fall erfolgt die Bewegung jedoch linear

in einem XYZ-Koordinatensystem. Delta Drucker basieren auf einer anderen Bauweise. Die Extrusionseinheit ist an drei beweglichen Armen befestigt, welche dreidimensionale Bewegungen in einem zylindrischen Bauvolumen ermöglichen. Das Druckbett ist zu jedem Zeitpunkt stationär, was hohe Druckgeschwindigkeiten ermöglicht. Dennoch sind Delta Drucker weniger verbreitet als ihre kartesischen Pendanten, da die Verfahrenswege der Arme komplexe Berechnungen erfordern. Zudem erfordern diese Geräte eine hochpräzise Montage und exakte Kalibrierung, was die Fehleranfälligkeit und die Investitionskosten erhöht. Im Rahmen dieser Arbeit wird neben dem kartesischen *Prusa I3 MK3S+* auch ein sondergefertigter Delta Drucker verwendet. Dessen Aufbau wird in Kapitel 2.4.4 beschrieben. Neben der kartesischen und Delta Bauweise gibt es im Bereich FFF noch *CoreXY* und polare Drucker, die für diese Arbeit jedoch nicht relevant sind.^{54, 623, 635, 636}

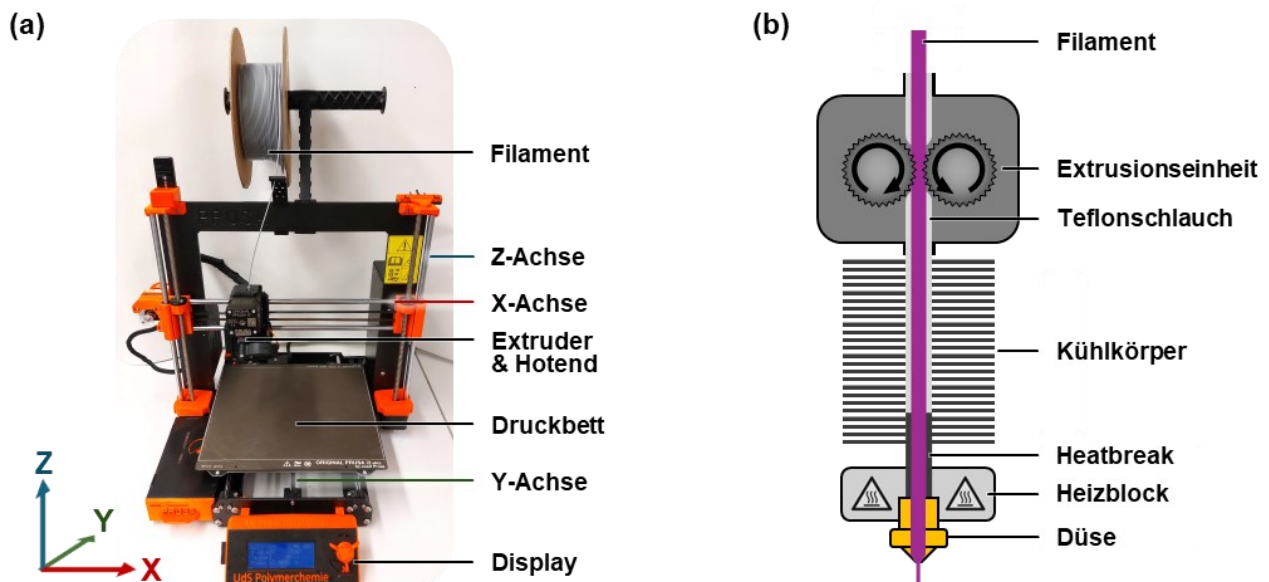


Abbildung 17 Aufbau eines FFF Druckers. (a) *Prusa I3 MK3S+* und (b) schematischer Aufbau eines Druckkopfs mit *Direct-Drive* Extruder. Einzug und Förderung des Filaments erfolgen durch eine Extrusionseinheit. Dabei wird zwischen *Direct-Drive* und *Bowden* Extrudern unterschieden. *Direct-Drive* Extruder (**Abbildung 17 b**) sind unmittelbar mit dem Druckkopf verbunden. Während des Druckvorgangs bewegt sich der Extruder gemeinsam mit dem Druckkopf, was die erreichbare Druckgeschwindigkeit limitiert. *Bowden* Extruder sind hingegen statisch am Rahmen des Druckers verbaut und führen das Filament durch einen Teflonschlauch in den beweglichen Druckkopf. Mit *Bowden* Extrudern können höhere Druckgeschwindigkeiten erreicht werden, allerdings ist die längere Förderstrecke für flexible Filamente ungünstig. Unabhängig von der Bauweise des Extruders besteht der Druckkopf aus einem Kühlkörper und einem Heizblock mit Heizpatrone und Thermistor (*Hotend*). Der gerippte Kühlkörper verhindert ein vorzeitiges Aufschmelzen des Filaments durch Wärmeleitung. Ein metallisches

Zuführrohr (*Heatbreak*) verbindet den Kühlkörper mit dem Heizblock. Im Heizblock wird das Filament bei typischerweise 150-300 °C aufgeschmolzen und durch eine Düse (*Nozzle*) extrudiert.^{54, 598, 637}

Der Düsendurchmesser diktiert die Auflösung in horizontaler Richtung und liegt gewöhnlich bei 0,1-1,0 mm. Die vertikale Auflösung entspricht der Schichtdicke von üblicherweise 0,1-0,5 mm. Bei unveränderter Bewegungsgeschwindigkeit des Druckers führen höhere Auflösungen zwangsläufig zu einer längeren Fertigungsdauer. Wie alle Druckeinstellungen wird die Schichtdicke während des *Slicens* festgelegt. Dabei werden auch Drucktemperatur, Anzahl der Außenkonturen, Füllmuster, Füllgrad und viele weitere Parameter vorgeben. Deren Einfluss auf den Druckvorgang und die Produkteigenschaften wurde in den letzten Jahren ausführlich untersucht und ist Inhalt zahlreicher Publikationen, auf die hier für weiterführende Betrachtungen verwiesen sei.^{52-54, 486, 637-647}

Damit Ausgangsmaterialien in Form von Filamenten mittels FFF verarbeitet werden können, müssen sie strengen rheologischen, mechanischen und thermischen Anforderungen genügen. Es muss eine ausreichende Temperaturstabilität gegeben sein, damit es bei den erhöhten Drucktemperaturen nicht zu thermischen Abbau- oder Zersetzungserscheinungen kommt. Bei diesen Temperaturen muss das Material ausreichend fließfähig sein, um die Adhäsion zwischen den einzelnen Schichten sicherzustellen. Demnach sollte das rheologische Materialverhalten unter Druckbedingungen überwiegend viskos sein; d.h. der Verlustmodul G'' sollte höher als der Speichermodul G' sein und damit der Verlustfaktor $\tan \delta > 1$. Diese Voraussetzung muss allerdings nicht zwingend erfüllt sein, sofern das Material ausreichend deformierbar ist. Nach dem Dahlquist-Kriterium erfolgt bei einem komplexen Schermodul $G^* \leq 0,1 - 0,3$ MPa grundsätzlich eine adäquate Benetzung zur spontanen Haftung. Diese Faustregel wurde zwar ursprünglich für Klebstoffe entwickelt, doch ihre weitgehende Übertragbarkeit auf den 3D Druck konnte mehrfach nachgewiesen werden.⁶⁴⁸⁻⁶⁵⁴

Neben der Gewährleistung der Schichthaftung muss das Material außerdem fließfähig genug sein, um aus der Düse extrudiert zu werden. Die dafür notwendigen Viskositätsreduktionen werden primär durch die Verwendung von Drucktemperaturen oberhalb der Glas- und Schmelzpunkte erzielt. Darüber hinaus können Strukturviskosität und Thixotropie die Fließfähigkeit verbessern. Übliche Schmelzviskositäten thermoplastischer Filamente unter Druckbedingungen liegen in einer Größenordnung von $\eta \approx 100 - 1000$ Pa · s.^{648, 655-657} Während des Druckvorgangs wird das Filament über zwei gegenläufige Zahnräder oder Rollen gefördert. Dabei fungiert es als Kolben, um das geschmolzene Material aus der Düse zu extrudieren. Das nachdrückende Filament muss daher steif genug sein, um den erforderlichen Druck auszuüben. Dieser Extrusionsdruck ist proportional zur Schmelzviskosität. Daher wird die kritische Knicklast bei höherviskosen Materialien und niedrigeren Verarbeitungstemperaturen tendenziell eher überschritten. Die erforderliche Steifigkeit des Filaments, charakterisiert durch den Zugmodul E bei Raumtemperatur, kann durch Eulersche Knickanalyse beschrieben und berechnet werden. Nach Venkataraman et al. gilt eine Knickbedingung

von $E/\eta > 3 - 5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Oberhalb dieses Richtwertes läuft die Extrusion stabil.^{624, 648, 658, 659} Typische Zugmodule thermoplastischer Standardfilamente bei Raumtemperatur liegen in einem Bereich von $E \approx 0,5 - 4 \text{ GPa}$, womit in Anbetracht der oben aufgeführten Schmelzviskositäten eine ausreichende Knickresistenz gegeben ist.^{486, 598, 637, 647, 648}

2.4.4 Direct Ink Writing und Saarpicom Delta UpSD 3D Drucker

DIW ist eine weitere wichtige Verfahrenstechnik der Kategorie MEX. Die Förderung des Materials erfolgt durch eine spritzenartige Extrusionseinheit mit Hilfe von pneumatischem oder mechanischem Druck. Analog zu FFF wird die Auflösung der Druckobjekte durch den Durchmesser der zur Extrusion verwendeten Düse oder Nadel vorgegeben. Während bei FFF thermoplastische Filamente oberhalb ihrer Schmelztemperatur verarbeitet werden, findet der Druckvorgang bei DIW gewöhnlich bei Raumtemperatur statt. Daher werden keine thermoplastischen Filamente, sondern viskoelastische Werkstoffe verwendet. Geläufige Ausgangsmaterialien sind Hydrogele, Polymere oder kolloidale Suspensionen.^{600, 660-665} Aufgrund der milden Verarbeitungstemperaturen ist DIW auch für Biomaterialien geeignet.⁶⁶⁶⁻⁶⁷⁵ Ohne Nachbehandlung haben die vergleichsweise weichen Druckobjekte geringere mechanische Festigkeiten und Steifigkeiten als FFF Materialien.^{600, 660, 676}

In der Regel werden scherverdünnende Materialien für DIW verwendet. Während des Druckvorgangs muss das Material überwiegend viskos fließen ($G'' > G'$; $\tan \delta > 1$). Geeignete Druckviskositäten liegen in einem Bereich von $\eta \approx 0,1 - 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Nach erfolgter Extrusion muss eine rasche Strukturholung zu überwiegend elastischem Materialverhalten ($G'' < G'$; $\tan \delta < 1$) erfolgen, um Formstabilität zu gewährleisten und nachfolgende Schichten zu tragen.^{660, 674-678} Nach Li et al. ist ein Speichermodul $G' > 1 \text{ kPa}$ und ein Verlustfaktor $\tan \delta < 0,8$ notwendig, um eine selbsttragende Struktur mit einem vertikalen Profil von mehr als zwei Schichten zu drucken.⁶⁶⁰

Scherverdünnendes Verhalten kann durch verschiedene molekulare Mechanismen erzielt werden. Oftmals wird eine viskoelastische Dispersion oder Lösung von linearen Polymeren verwendet. Im Ruhezustand liegen die Polymerketten in der entropisch günstigen Knäuelform vor. Unter mechanischer Belastung entknäulen die Ketten. Der Wegfall elastischer Rückstellkräfte durch physikalische Verschlaufungen und die Orientierung der Polymerketten in Scherrichtung bedingen eine Abnahme der Viskosität. Durch intermolekulare Wechselwirkungen kann das scherverdünnende Verhalten verstärkt werden. Während der Extrusion werden diese Wechselwirkungen durch die einwirkenden Scherkräfte gebrochen, wodurch viskoses Fließen ermöglicht wird. Nach erfolgtem Druckvorgang sorgt die Neuknüpfung der Bindungen für mechanische Stabilität. Geeignete Kräfte sind dynamisch-kovalente Bindungen, elektrostatische Wechselwirkungen, enzymatisch-katalysierte Vernetzungsreaktionen, Metall-Ligand-Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophobe Kräfte. Auch die reversible Bildung mikrokristalliner Phasen oder supramolekularer Strukturen sowie

die Zugabe von Rheologieadditiven können die Verarbeitbarkeit mittels DIW begünstigen. Weitere Möglichkeiten zur Erhöhung der Standfestigkeit sind der 3D Druck in eine stützende Trägermatrix oder eine *in-situ* Härtung.^{600, 660, 678, 679}

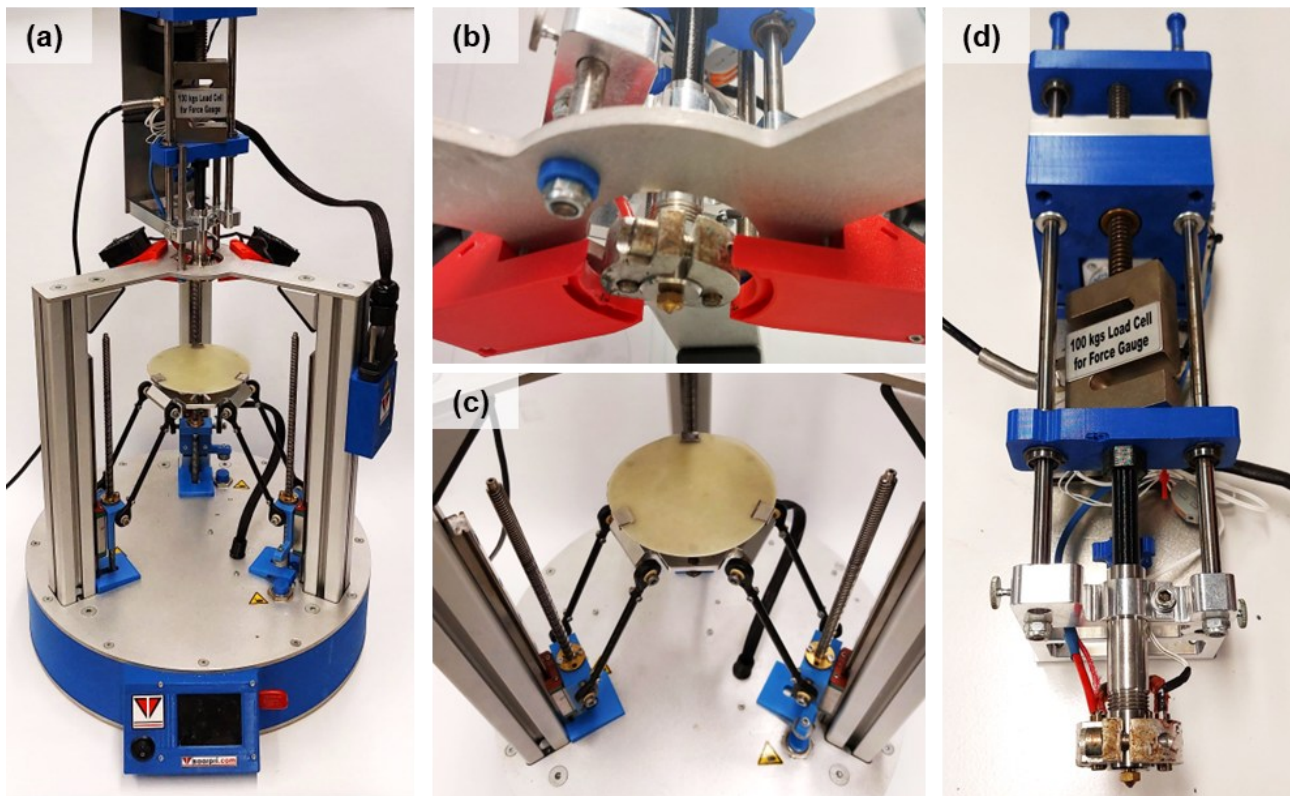


Abbildung 18 Aufbau des *Saarpricom Delta UpsD 3D Druckers* und vergrößerte Ansicht der wichtigsten Bauteile. **(a)** Gesamtansicht. **(b)** Extrusionsdüse und Lüftungseinheiten. **(c)** Druckbett; beweglich über drei lineargeführte Achsen. **(d)** Kolbenextruder und Druckkopf (ausgebaut zur besseren Visualisierung). Das Ausgangsmaterial wird in den Edelstahl-Zylinder gefüllt und im unteren Teil erwärmt. Der schwarze Nylon-Stempel drückt das Material durch den Zylinder, sodass es durch die Düse extrudiert wird.

In dieser Arbeit wird der weltweit einzigartige *Saarpricom Delta UpsD 3D Drucker* (**Abbildung 18**) verwendet. Die Funktionsweise ähnelt konventionellen DIW Geräten, da die Materialförderung durch einen Kolbenextruder erfolgt. Allerdings handelt es sich bei dem Drucker um eine Sonderanfertigung mit speziellen Funktionalitäten, wobei Prinzipien aus den Bereichen DIW und FFF synergistisch vereint wurden. Der Aufbau des Geräts entspricht einem umgekehrten FFF Delta Drucker. Im Gegensatz zu konventionellen Delta Maschinen bewegt sich allerdings nicht die Extrusionseinheit, sondern einzig das Druckbett. Dieses ist über drei Arme mit vertikalen Gewindespindeln verbunden. Die Spindeln werden über Schrittmotoren angetrieben und ermöglichen so Bewegungen der lineargelagerten Armkonstruktionen in vertikaler Z-Richtung. Mittels aufeinander abgestimmter Bewegungen der Arme kann das Druckbett in alle drei Raumrichtungen bewegt werden.⁶⁸⁰

Aufgrund des statischen Einbaus der Extrusionseinheit kann die Materialförderung durch einen großen, schweren und sperrigen Kolbenextruder erfolgen, ohne die Funktionalität des Druckers zu

beeinträchtigen. In den Edelstahlzylinder des Kolbenextruders können ca. 5 g des Ausgangsmaterials eingefüllt werden. Das Material wird mechanisch mit einem Nylon- oder Teflon-Stempel gefördert, der über einen Schrittmotor angetrieben wird. Die Extrusion erfolgt durch eine gewöhnliche FFF Düse. Da auch die Bewegungsmöglichkeiten identisch zu kommerziellen FFF Druckern sind, können vergleichbare Auflösungen in vertikaler und horizontaler Richtung erzielt werden.⁶⁸⁰

Im Unterschied zu herkömmlichen DIW Extrusionseinheiten kann die Düse auf bis zu 250 °C erhitzt werden. So können auch thermoplastische oder höherviskose Ausgangsmaterialien verarbeitet werden, die jedoch nicht die strengen rheo-mechanischen Anforderungen (vgl. Kapitel 2.4.3) an Filamente für FFF erfüllen müssen. Der beheizbare Kolbenextruder ermöglicht somit die Verwendung von Ausgangsmaterialien, die weder mit DIW noch FFF Druckern verarbeitbar sind. Prinzipiell können alle Materialien verdruckt werden, die unter Einwirkung von Temperatur und Scherkräften viskoelastisch fließen. Erfahrungsgemäß sind auch höhere Verarbeitungsviskositäten in einer Größenordnung von $\eta \approx 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ möglich. Um nach erfolgtem Druckvorgang eine stabile Grundlage für nachfolgende Schichten zu bilden, gelten die oben aufgeführten Faustregeln für DIW ($G' > G''$; vorzugsweise $\tan \delta < 0,8$ und $G' > 1 \text{ kPa}$). Die eingebauten Lüfter ermöglichen eine rasche Abkühlung, sodass die benötigte Standfestigkeit durch Unterschreiten von Schmelz- oder Glaspunkten erzielt werden kann. Allerdings muss nicht zwingend ein Phasenübergang durchlaufen werden. Für scherverdünnende Materialien kann bereits die Wegnahme der mechanischen Belastung ausreichend sein, insbesondere in Kombination mit einer temperaturbedingten Zunahme von Viskosität und Steifigkeit beim Abkühlen.⁶⁸⁰

2.4.5 Strukturfarben im 3D Druck

In den Kapiteln 2.4.1-2.4.4 wurden Anwendungsgebiete, Materialien und Verfahren der additiven Fertigung behandelt. Aufgrund von einzigartigen Vorteilen gegenüber konventionellen Fertigungsmethoden erfahren industrielle Produktionskapazitäten, Hobbyanwendungen und das akademische Interesse ein rapides Wachstum. 3D Druckverfahren ermöglichen die Herstellung maßgeschneiderter Fertigteile und Prototypen aus verschiedensten Materialien mit individuellen thermischen, rheologischen, mechanischen und stofflich-chemischen Eigenschaften.^{52, 53, 486-488}

Die Farbgebung erfolgt gewöhnlich durch Zugabe von Absorptionsfarbstoffen zu den Ausgangsmaterialien oder durch nachträgliches Einfärben. Wie in Kapitel 2.1 im Detail beschrieben ist, sind derartige Farbstoffe mitunter umweltschädlich oder toxisch. Darüber hinaus können sie ausbleichen, oxidativ degradieren oder ausgewaschen werden, wodurch die Bauteile mit der Zeit ihre Optik verändern. Mit bioinspirierten Strukturfarben lassen sich nicht nur diese Nachteile überwinden, sondern auch einzigartige optische Effekte wie Stimuli-responsive Schaltbarkeit oder schimmernde Opaleszenz erzielen. Die längere Lebensdauer durch die beständigere Farbgebung sowie der

Verzicht auf schädliche Zusatzstoffe fördern zudem die Nachhaltigkeit der Produkte. Angesichts dieser Vorteile besteht ein großes technisches und wirtschaftliches Interesse daran, Strukturfarben in die additive Fertigung zu integrieren. Derzeit befindet sich dieses Forschungsgebiet in seinen Anfängen und die Literatur ist noch begrenzt. Dennoch gibt es bereits vielversprechende Ansätze mit unterschiedlichen Drucktechniken, die kürzlich von Kang et al.⁶⁸¹ und anderen Autoren^{230, 682-685} in ersten Übersichtsartikeln zusammengefasst wurden. Im Folgenden wird der 3D Druck von Strukturfarben mittels 2PL, DIW und FFF an ausgewählten Beispielen vorgestellt. Für andere Verfahrenstechniken sei auf besagte Übersichtsartikel verwiesen.

Die meisten Strategien basieren auf der Selbstanordnung nanoskaliger Bausteine. Dabei muss die mikroskopische Strukturbildung mit der makroskopischen Formgebung durch additive Fertigung kombiniert werden. Eine Alternative zu solchen *bottom-up* Verfahren bietet 2PL. Mit diesem *top-down* Verfahren können die periodischen Nanostrukturen zur Generierung von Strukturfarben direkt eingeschrieben werden.⁶⁸⁶⁻⁶⁹² Die Verwendung von 2PL zur Herstellung photonischer Kristalle mit Gitterkonstanten im nm-Bereich ist jedoch bis heute herausfordernd. Eine gängige Strategie besteht daher im Schrumpfen von Druckobjekten mit gröberer Strukturauflösung, beispielsweise durch Wärmebehandlung. Die Gitterkonstante kann so auf 20-40% des ursprünglichen Wertes reduziert werden, wodurch sich die Reflexionsfarbe in den sichtbaren Bereich verschiebt.⁶⁹³⁻⁶⁹⁵

Liu et al. nutzten 2PL um die links in **Abbildung 19** gezeigten Objekte aus einem kommerziellem Photopolymer-Harz herzustellen.⁶⁹⁶ Die sichtbaren Strukturfarben basieren auf *woodpile* Strukturen aus orthogonal gestapelten Stäbchen mit elliptischem Querschnitt. Durch Variation der Stäbchenlänge und Stapelung der Elementarzellen konnten komplexe Überstrukturen aufgebaut werden, wie die hier gezeigten *Merlions* (Mischwesen aus Meerjungfrau und Löwe). Dabei konnten alle Farben im sichtbaren Bereich von Violett bis Rot abgedeckt werden. Durch die dynamische Variation der Gitterkonstante während des Druckvorgangs konnten verschiedene Komponenten eines *3D Benchy* in einem einzigen Verfahrensschritt mit unterschiedlichen Reflexionsfarben gedruckt werden. Das *3D Benchy* wird häufig zur Evaluierung der Druckperformance verwendet, da es komplexe Formen wie Überhänge, gekrümmte Oberflächen, feine Konturen, Hohlräume etc. enthält. Mit 2PL können all diese Geometriemerkmale mit Auflösungen von wenigen μm realisiert werden.

Allerdings sind 2PL Verfahren in der Regel zeitaufwändig und schwer skalierbar; größere Stückzahlen oder Bauteile mit Abmessungen oberhalb weniger mm können kaum effizient hergestellt werden. Außerdem werden teure, proprietäre Geräte und Materialien benötigt. Daher ist 2PL nach dem derzeitigen Stand der Technik eher von akademisch-wissenschaftlichem als von industriellem Interesse.^{499, 681-683} Um diesen Nachteilen zu begegnen sind die Verfahren DIW und FFF aus der Kategorie MEX prädestiniert, da sie eine zeiteffiziente und kostengünstige Materialverarbeitung ermöglichen.^{553, 597, 598, 600, 683}

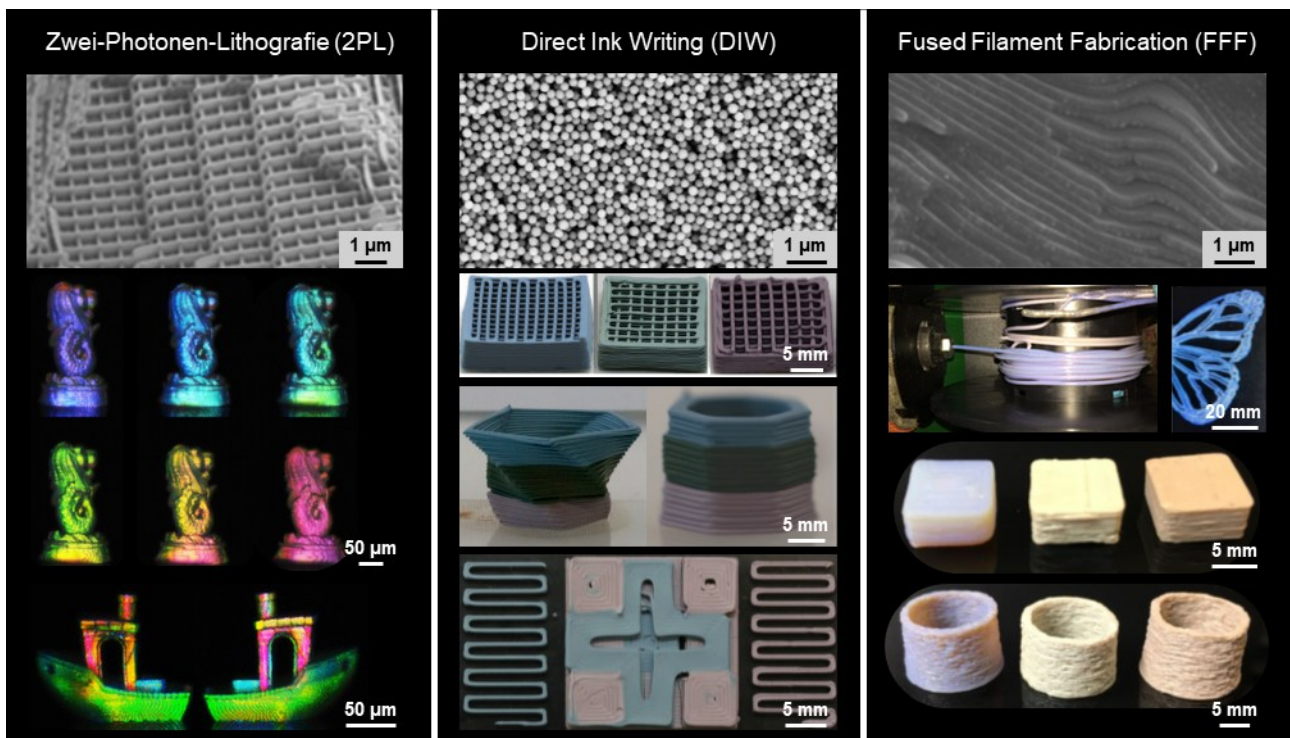


Abbildung 19 Strukturfarben in der additiven Fertigung. Alle drei Beispiele wurden der Literatur entnommen und mit Genehmigung verwendet: **2PL** Copyright © 2022 American Chemical Society.⁶⁹⁶ **DIW** Copyright © 2022 Springer Nature.⁴⁶³ **FFF** Copyright © 2017 American Chemical Society.⁶⁹⁷

Von besonderem Interesse für diese Arbeit ist die additive Fertigung von Strukturfarben mittels DIW, da diese Verfahren auf dem gleichen Extrusionsprinzip basieren wie der in dieser Arbeit verwendete *Saarpricom Delta UpsD 3D Drucker*. Viele Strategien zum Druck photonischer Materialien im Bereich DIW basieren auf der selektiven Deposition von niedrigviskosen Ausgangsstoffen. Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität derartiger Druckobjekte ist die geometrische Komplexität in Z-Richtung eingeschränkt. Häufig können nur flache, zweidimensionale Strukturen erzeugt werden.^{196, 558, 698-705} Gleiches gilt für viele Ansätze zum Druck von Strukturfarben im Bereich MJT, die zumeist auf der Extrusion niedrigviskoser Tinten basieren und in ihren Verfahrenstechniken mit konventionellen Tintenstrahldruckern vergleichbar sind.^{179, 198, 706-712}

Um eine ausreichende Dimensionsstabilität zu gewährleisten und gleichzeitig die Verarbeitbarkeit mittels DIW zu bewahren, können Ausgangsmaterialien mit scherverdünnenden Eigenschaften und/oder Fließgrenze verwendet werden. Kim et al. entwickelten beispielsweise ein Bingham-Fluid, dessen rheologische Eigenschaften oberhalb der Fließspannung sprunghaft von fest zu fließfähig übergehen.⁷¹³ Dazu wurden Silikapartikel in einer flüssigen Phase aus Wasser, Acrylat-Oligomeren und Ethanol dispergiert. In Ruhe bildete sich ein dichtes kolloidales Netzwerk, welches durch die einwirkenden Scherkräfte während des Druckvorgangs aufgebrochen wurde. So konnte das Material extrudiert werden, ohne die Düse zu verstopfen. Anschließend kam es zu einer schnellen Erholung

des Netzwerks. Daraus resultierte die zum weiteren 3D Druck benötigte Standfestigkeit. Die gedruckten Objekte wurden durch UV-Bestrahlung vernetzt, um eine dauerhafte mechanische Stabilität zu gewährleisten. Nach Abdampfen von Wasser und Ethanol etablierte sich eine Nahordnung der Silikapartikel, was zu sichtbaren Strukturfarben führte.

Demirörs et al. veröffentlichten einen ähnlichen Ansatz, der im mittleren Teil von **Abbildung 19** gezeigt ist.⁴⁶³ Monodisperse Silikapartikel wurden in einer wässrigen Phase dispergiert. Der Zusatz des Gelbildners Polyethylenoxid-*block*-Polypropylenoxid-*block*-Polyethylenoxid (PEO-PPO-PEO) sorgte für strukturviskoses Fließverhalten. So konnten freistehende Objekte im cm-Maßstab gefertigt werden. Nach dem Druckprozess erfolgte eine Wärmebehandlung bei 200 °C, wodurch die wässrige Gelphase entfernt wurde. Mit zunehmendem Volumenanteil organisierten sich die kolloidalen Silikapartikel zu einem photonischen Glas. Die Verwendung unterschiedlicher Partikelgrößen von 200 nm, 250 nm und 300 nm führte zu einer Änderung der Reflexionsfarbe von Blau über Grün zu Rot. Durch die simultane Verwendung mehrerer Druckköpfe konnten verschiedene Partikelchargen gleichzeitig verarbeitet werden. So konnten auch mehrfarbige Bauteile hergestellt werden.

Hu et al. dispergierten kolloidale Silikapartikel in einer Matrix aus Polyethylenimin (PEI).⁷¹⁴ Supramolekulare Interaktionen sorgten für thixotropes und strukturviskoses Fließverhalten. Daraus resultierte ein dynamischer Übergang von einer flüssigen Konsistenz während der Extrusion zu einem festen Zustand nach erfolgter Materialdeposition. Mit diesen rheologischen Eigenschaften wurden sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die Dimensionsstabilität der gedruckten Objekte sichergestellt. Aufgrund ihres hohen Volumenanteils assemblierten sich die dispergierten Partikel ohne Nachbehandlung zu einem kolloidalen Glas mit winkelunabhängigen Strukturfarben. Mit dem Verfahren konnten cm-große Objekte mit Auflösungen von bis zu 300 µm gedruckt werden. Die Reversibilität der supramolekularen Wechselwirkungen ermöglichte es, die Druckobjekte dem Prozess erneut als Ausgangsmaterial zuzuführen und somit unmittelbar zu recyceln. Die Strategie konnte erfolgreich auf verschiedene andere Materialkompositionen übertragen werden; u.a. wurden auch oberflächenfunktionalisierte PS-Partikel in einer Matrix aus PEO-PPO-PEO verdruckt.

Als Alternative oder Ergänzung zu scherverdünnenden Fließeigenschaften kann das Druckmaterial für DIW unmittelbar nach der Extrusion gehärtet werden. Basierend auf dieser Strategie dispergierten Zhang et al. cholesterische Cellulose-Flüssigkristalle und thermisch adressierbare Monomere in einer Gelatinematrix.⁷¹⁵ Die Cellulose-Mesophasen führten als eindimensionale photonische Kristalle zur Ausbildung von Strukturfarben. Gelatine sorgte für Strukturviskosität, womit die Druckbarkeit verbessert wurde. Durch eine *in-situ* UV-Vernetzung der Monomere zu einem polymeren Hydrogel konnte die mechanische Festigkeit der teilfertigen Druckobjekte verbessert werden, um als stabile Basis für nachfolgende Schichten zu fungieren. Aufgrund der Thermo-responsiven Eigenschaften sowohl der flüssigkristallinen Cellulose als auch des Hydrogels führten Temperaturänderungen zu

einer Variation der Gitterkonstante. So konnte die Farbe der gedruckten Objekte zwischen 20 °C und 40 °C reversibel von Grün zu Rot geschaltet werden.

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Drucktechnologien aus den Bereichen 2PL und DIW gibt es kaum Ansätze zur Herstellung von Filamenten mit Strukturfarben – obwohl FFF im Allgemeinen eines der am intensivsten untersuchten Druckverfahren für Polymere mit innovativen Funktionalitäten ist.^{544, 600, 622} Ein eleganter Ansatz wurde allerdings bereits 2017 von Boyle et al. veröffentlicht und ist rechts in **Abbildung 19** aufgeführt.⁶⁹⁷ Dendritische Blockcopolymere fungierten als Ausgangsmaterial zur Herstellung thermoplastischer Filamente. Mit diesen Filamenten wurden zwei- und dreidimensionale Objekte mit Auflösungen von 0,5-1,0 mm gedruckt. Während der Filamentextrusion und des darauffolgenden 3D Drucks erfolgte eine temperaturinduzierte Selbstanordnung der Blöcke zu photonischen Kristallen. Durch Variation der Blocklänge konnte die Periodizität gezielt eingestellt werden. So wurden violette, grün-gelbe und orangene Reflexionsfarben realisiert.

3 Motivation

Strukturfarben sind in der Natur weit verbreitet (vgl. Kapitel 2.1) und erfüllen dort mannigfaltige Funktionen. Die Farbgebung basiert auf selektiver Lichtreflexion an geordneten Nanostrukturen. Durch dynamische Änderungen dieser Strukturen kann die sichtbare Farbe chamäleonartig verändert werden. Im Gegensatz zu konventionellen Farbstoffen und Pigmenten können Strukturfarben nicht ausgewaschen werden und verblassen nicht. Außerdem basieren sie nicht auf potenziell kritischen Inhaltsstoffen und ermöglichen darüber hinaus eine opaleszent-schimmernde Optik. In Anbetracht dieser Vorteile besteht ein interdisziplinäres Interesse zur synthetischen Herstellung von bioinspirierten Strukturfarben. Eine vielversprechende Materialklasse für diesen Zweck sind polymere CSP. Deren Synthese erfolgt durch skalierbare Protokolle zur Emulsionspolymerisation, womit maßgeschneiderte Kern-Schale-Architekturen erhalten werden (vgl. Kapitel 2.2.1-2.2.3). Unter Verarbeitungsbedingungen bilden die Schalen eine kontinuierliche Phase. In dieser viskosen Matrix erfolgt eine scherinduzierte Selbstanordnung der formstabilen Kerne zu einer kolloidal-kristallinen Struktur (vgl. Kapitel 2.3.1), woraus sichtbare Strukturfarben resultieren.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist die Neu- und Weiterentwicklung von Syntheserouten und Verarbeitungsmethoden für CSP mit schaltbaren Strukturfarben. Insbesondere soll der 3D Druck als neues Fertigungsverfahren eingeführt werden. Damit ließen sich etablierte Anwendungsoptionen von synthetischen Opalen ausbauen. Auch eine perspektivische Kommerzialisierung würde an Attraktivität gewinnen, beispielsweise als smarte Sensoren, optische Filter, Effektlacke oder mehrstufige Sicherheitsmerkmale. Darüber hinaus könnten neue Branchen erschlossen werden, um die überlegenen Eigenschaften und charakteristischen Vorteile von Strukturfarben großtechnisch zu nutzen. Dies gilt speziell für die stetig zunehmenden Einsatzbereiche der additiven Fertigung (vgl. Kapitel 2.4.1). Dazu zählen Anschauungsmodelle, Spielzeuge, maßgeschneiderte Ersatzteile, Innen- und Außeneinrichtungen, Haushaltsartikel, Mode, Schmuck sowie patientenspezifische medizinische und pharmazeutische Hilfsmittel.

Um diese Ziele zu erreichen, ist die Arbeit in mehrere Teilaspekte gegliedert. Zuerst sollen neue Partikelarchitekturen und Additive untersucht werden, um anwendungsrelevante Eigenschaften zu verbessern. Dazu sollen u.a. erstmalig pH-responsive CSP synthetisiert werden. Wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, wurden in den letzten Jahren verschiedene Stimuli-responsive Copolymere in CSP inkorporiert. So wurden Opale entwickelt, deren Strukturfarben durch mechanische Belastung, Redoxchemie, Temperatur, Lösungsmittel oder Licht verändert werden können – nicht jedoch durch Änderungen des pH-Wertes. Während pH-responsive photonische Materialien bereits bekannt und verbreitet sind, bietet die Kombination mit der vielversprechenden Architektur aus hartem Kern und weicher Schale einzigartige Vorteile: Zum einen könnten freistehende, elastomere Filme und Folien

hergestellt werden (vgl. Kapitel 2.3.2 und 2.3.3). Zum anderen wären multi-adressierbare Strukturfarben durch Kombination mit literaturbekannten Responsivitäten generierbar.

Neben der Entwicklung neuer Partikelsynthesen ist die Inkorporation von Additiven ein praktikabler wie auch lösungsorientierter Weg zur Optimierung verarbeitungs- und anwendungsrelevanter Eigenschaften. Bisher wurden CSP primär zur Beeinflussung der Optik oder zur interpartikulären Vernetzung additiviert (vgl. Kapitel 2.3.4). Hilfsstoffe zur Polymerverarbeitung wurden hingegen kaum eingesetzt. Typische Prozessadditive, die in der Kunststoffindustrie routinemäßig verwendet werden und auch für CSP-basierte Komposite in Frage kämen, sind thermische Stabilisatoren und rheologische Modifikatoren. Darüber hinaus könnten funktionale Füllstoffe oder Weichmacher eingearbeitet werden. Damit könnten anwendungstechnische Eigenschaften wie Festigkeit, Härte, Zähigkeit, Benetzbarkeit, Beständigkeit etc. bedarfsgerecht angepasst werden.

Das weitreichendste Ziel der Arbeit ist es, Verfahren der additiven Fertigung als neue Verarbeitungsmethoden für CSP einzuführen. Dazu müssen die Ausgangsmaterialien den verarbeitungstechnischen Anforderungen an die jeweiligen Drucktechniken genügen. Dies kann entweder durch Modifikationen der Partikelarchitektur oder durch Additivierung erreicht werden. Beide Strategien könnten auch synergistisch kombiniert werden. Darüber hinaus muss sichergestellt werden, dass die scherinduzierte Selbstanordnung der CSP auch unter Druckbedingungen erfolgt.

In Anbetracht der thermo-rheologischen Materialeigenschaften (vgl. Kapitel 2.3.1) bietet sich für CSP insbesondere der 3D Druck mittels MEX an (vgl. Kapitel 2.4.2). Aus dieser Kategorie sollen zwei Verfahrenstechniken untersucht werden. Einerseits sollen viskoelastische CSP entwickelt werden, die mit dem *Saarpricom Delta UpsD 3D Drucker* (vgl. Kapitel 2.4.4) zu Objekten mit opaleszenter und mechanochromer Optik verarbeitbar sind. Verglichen mit literaturbekannten Ansätzen zur additiven Fertigung von Strukturfarben mittels DIW (vgl. Kapitel 2.4.5) wäre diese Strategie hinsichtlich der Skalierbarkeit und der geometrischen Komplexität in Z-Richtung überlegen. Eine zweite Herangehensweise ist die Entwicklung thermoplastischer CSP zur Herstellung von Filamenten für FFF (vgl. Kapitel 2.4.3). Im Gegensatz zu dem weltweit einzigartigen *Saarpricom Delta UpsD 3D Drucker* sind kommerzielle FFF Drucker weit verbreitet und die Anschaffungskosten sind gering. Wären die CSP-basierten Filamente mit diesen Geräten druckbar, würde dies den wirtschaftlichen 3D Druck von Strukturfarben in Heimwerkstätten und in der produzierenden Industrie ermöglichen.

4 Kumulativer Teil

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse aufgeführt, welche im Rahmen dieser Promotion erzielt wurden. Alle fünf aufgeführten Publikationen wurden einer Begutachtung nach dem *peer-review* Verfahren unterzogen und daraufhin in den aufgeführten wissenschaftlichen Fachjournals veröffentlicht.

4.1 Innovative Partikelarchitekturen zur Herstellung pH-responsiver Opalfilme

Poly(4-vinylpyridine) and Poly(methacrylic acid) Particle Architectures for pH-Responsive and Mechanochromic Opal Films

Lukas Siegwardt, Victoria Glöbner, Anna Boehm, Marc Schneider, Markus Gallei

Veröffentlicht in *ACS Applied Materials & Interfaces*

Online-Version und Supporting Information: <https://doi.org/10.1021/acsami.3c17974>

Verwendet mit Genehmigung, Copyright © 2024 *American Chemical Society*.

Der Eigenanteil an dieser Publikation beträgt 70%

| | |
|-------------------|---|
| Lukas Siegwardt: | Konzeptentwicklung, Methodik, Synthese, Materialverarbeitung, Analytik, Visualisierung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation |
| Victoria Glöbner: | Analytik |
| Anna Boehm: | Konzeptentwicklung, Methodik, Überarbeitung der Publikation |
| Marc Schneider: | Überarbeitung der Publikation |
| Markus Gallei: | Projektleitung und -mittelakquisition, Konzeptentwicklung, Überarbeitung der Publikation |

In dieser Arbeit wurden pH-responsive Opalfilme hergestellt. Dazu wurden CSP durch stufenweise Emulsionspolymerisation unter *starved-feed* Bedingungen synthetisiert. Die Kernsynthese folgte einem literaturbekannten Protokoll zur Herstellung von monodispersen PS-Partikeln. Anschließend wurde eine pH-responsive Schale auf die Kerne aufgepfropft. Dabei wurden zwei Routen verfolgt. Zur Polymerisation der ersten Partikelcharge wurde ein Schalenpolymer aus 90 wt% BuA als Basismonomer und 10 wt% 4-Vinylpyridin (4VP) als funktionelles Comonomer hergestellt. Für die Schale der zweiten Partikelcharge wurden 90 wt% BuA mit 10 wt% Methacrylsäure (MAA)

copolymerisiert. Die Einbindung von 4VP bzw. MAA ermöglichte eine pH-abhängige Quellung der dispergierten CSP in saurer bzw. basischer Umgebung.

Nach der Synthese wurden die Partikel lyophilisiert, extrudiert und unter Anwendung des Schmelze-Scher Verfahrens zu Opalfilmen verpresst. Dabei formten die viskoelastischen Partikelschalen eine kontinuierliche Matrix, worin die harten Kerne kolloidal-kristallisierten. Anschließend wurden die Filme einer UV-induzierten Vernetzung unterzogen. Die interpartikuläre Vernetzung ermöglichte eine reversible Quellung und Verformung, ohne die kolloidale Ordnung der Kerne nachhaltig zu beeinflussen. Derartige Belastungen führten zwar zu einer temporären Änderung der Gitterstruktur, allerdings induzierten kovalente Verknüpfungen zwischen den Schalenpolymeren elastische Rückstellkräfte. Nach Wegnahme der angelegten Belastungen wurden daher die ursprünglichen makroskopischen Formen und mikroskopischen Strukturen regeneriert.

Die so erhaltenen photonischen Kristalle zeigten brillante Reflexionsfarben. Unter Änderung des Blick- und Belichtungswinkel veränderte sich die Strukturfarbe von Türkis-Grün unter senkrechtem Lichteinfall zu Blau-Violett unter flacheren Winkeln. Durch die Verwendung des weichen Copolymers PBuA lag der Glaspunkt der Schalenpolymere deutlich unter Raumtemperatur. Die vernetzten Opalfilme zeigten daher elastomere Eigenschaften und ließen sich gummiartig dehnen, wobei mechanochromes Verhalten beobachtbar war.

Bei Kontakt mit Wasser veränderten sich die hydrophoben Filme kaum. In sauren Medien mit $\text{pH} \leq 2$ quoll der 4VP-haltige Opalfilm hingegen stark auf. Die Protonierung der basischen Funktionalitäten führte zu einer Volumenexpansion der Schalenpolymermatrix, wodurch die Kernabstände zunahm. Der daraus resultierende Anstieg der Gitterkonstante bedingte eine Farbänderung von Türkis-Grün zu Gelb-Orange. Der MAA-haltige Film zeigte im basischen Milieu eine quellungsinduzierte Rotverschiebung der Farbe. Dies konnte auf eine Deprotonierung der Säuregruppen bei $\text{pH} \geq 11$ zurückgeführt werden. Bei beiden Opalfilmen erfolgte der Farbumschlag innerhalb weniger Sekunden nach Kontakt mit dem jeweiligen Medium.

Zusammenfassend wurde eine skalierbare Methode entwickelt, um mechanisch stabile Opalfilme mit irisierenden Strukturfarben herzustellen. Wie gezeigt wurde, können diese Filme ihre Optik durch Änderungen des pH-Wertes und durch mechanisch-induzierte Verformungen reversibel verändern.

Poly(4-vinylpyridine) and Poly(methacrylic acid) Particle Architectures for pH-Responsive and Mechanochromic Opal Films

Lukas Siegwardt, Victoria Glöbner, Anna Boehm, Marc Schneider, and Markus Gallei*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsami.3c17974>

Read Online

ACCESS |

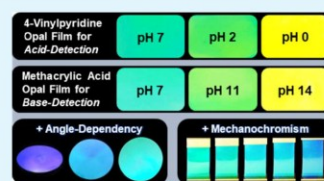
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: While stimuli-responsive structural colors are commonly found in nature, mimicking these in artificial materials is challenging. Dynamically switchable and tunable coloration, however, is in high demand in widespread fields of applications, including advanced display and monitoring technologies, smart sensing, and anticounterfeiting. This work reports a scalable protocol for the synthesis of tailor-made core–shell particles and subsequent processing to opal films with iridescent, pH-responsive, and mechanochromic structural color. Novel monodisperse core–shell architectures based on hard polystyrene core particles are synthesized via stepwise emulsion polymerization in a starved-feed mode. The incorporation of 4-vinylpyridine and methacrylic acid as functional comonomers in the soft particle shell facilitates pH-responsive swelling and deswelling. Mechanically stable and well-ordered colloidal crystal films are obtained by the self-assembly of the particles during processing with the powerful melt-shear organization technique. Thereby obtained opal films show Bragg-scattering at the colloidal crystalline structure and exhibit brilliant green-turquoise to blue-violet reflection colors, dependent on the angle of view and illumination. Upon changes in the pH value or mechanical deformation, the reflected wavelength shifts by more than 100 nm, leading to intriguing changes in the visible structural color. Excellent reversibility is achieved by the subsequent application of a convenient UV cross-linking strategy, corroborating the high application potential of these advanced functional materials.

KEYWORDS: colloidal crystals, stimuli-responsive polymers, emulsion polymerization, structural color, biomimetics, photonic materials



1. INTRODUCTION

A plethora of nanostructures that respond to external stimuli from the surrounding environment can be found in living organisms, where they fulfill essential functions to sustain life. Inspired by nature, photonic materials with switchable structural colors attract increasing interest in chemistry, physics, materials science, and engineering.^{1,2} Structural coloration arises from ordered patterns of reflecting surfaces on the nanoscale. In contrast to the dull and diffuse appearance of common pigments, these colors appear more bright and vivid, often with iridescent features. Further advantages are their environmental friendliness and their resistance to fading and photobleaching. In response to external stimuli, structural colors are dynamically switchable and give real-time visible feedback.^{3,4} Structural coloration therefore has great prospects in several fields of application, such as smart sensing,^{5,6} advanced monitoring and displaying technologies,^{7,8} anticounterfeiting,^{9,10} or secret information encoding.^{11,12}

While nature has mastered the construction of nanostructures with well-defined macroscopic effects and purposes, as of today, the industrial production of structurally colored materials is rare.^{2,4,13,14} One of the most promising building blocks for synthetically derived structural colors are core–shell particles (CSP), due to their inherent ability to self-assemble into highly ordered photonic crystal structures.¹⁵ Further advantages of CSP are the easily tailorable and scalable

synthesis, high variety of processing options, and their tunable thermal, rheological and mechanical properties.^{15–17} Moreover, color quality does not suffer from internal multiple scattering or interference by individual particles.^{14,18}

CSP for the preparation of synthetic opals can be based on inorganic or organic materials or combinations thereof featuring various particle architectures.^{19–23} Emulsion polymerization in the starved-feed mode provides a convenient route for the preparation of monodisperse particles with tailorable properties. Thereby synthesized polymer-based CSP often consist of a cross-linked polystyrene core and polyalkyl acrylate shell. After synthesis, various self-assembly techniques can be applied, as reviewed by different authors.^{1,3,9,14,24} One of the most promising processing techniques for CSP is melt-shear organization: the polymer is placed between the plates of a laboratory or industrial press. At moderate temperatures, the comparably soft shell-polymer forms a continuous and viscous matrix around the hard cores. Uniaxial pressing induces colloidal crystallization of the rigid core particles inside of the

Received: November 30, 2023

Revised: January 26, 2024

Accepted: January 28, 2024

soft shell matrix. After a few minutes of pressing the particle mass, free-standing and crack-free opal films are obtained. For successful self-assembly, covalent grafting of the shell-polymer via a small interlayer between the core and shell is mandatory to ensure processing stability.^{15,17,25} The obtained opal films are essentially 3D photonic crystals with a face-centered cubic packing structure, a structure similar to that found in natural opal gemstones.^{17,26}

Due to periodical changes in the refractive index between the core and shell, ordered CSP show Bragg-scattering. The reflected wavelength λ is predictable with a modified version of the Bragg-Snell law (eq 1), wherein D denotes the particle diameter, θ is the angle of the incident light, and n_{eff} is the effective refractive index. An angle of 90° refers to normal light incidence. Since particle diameters are easily tunable from 100 to 500 nm, every color within the visible spectrum (and somewhat beyond) can be achieved.^{27–29}

$$\lambda = 2\sqrt{\frac{2}{3}}D\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \cos^2\theta} \quad (1)$$

The angle-dependency in Bragg's law leads to an iridescent appearance and color shifts upon alterations of the viewing or illumination angle. Moreover, CSP-based photonic crystals generally show mechanochromic behavior, as the lattice constant changes upon mechanical deformation. Via subsequent cross-linking strategies of the soft matrix after film preparation, the mechanochromic response becomes fully reversible.^{17,30–33} With the incorporation of stimuli-responsive copolymers, CSP-based materials can additionally respond to external triggers from the surrounding environment. As of today, feasible stimuli comprise redox chemistry,^{34–36} magnetic fields,³⁷ solvents,^{19,31,38} light,^{39,40} and temperature.^{19,20,31,39}

An important class of copolymers that has yet not been incorporated in CSP are pH-responsive polymers. pH-responsive (co)polymers are composed of polymeric backbones with ionic pendant groups in the form of weakly acidic or basic functionalities, whose ionization depends on the environmental pH value. pH changes in the surrounding media can trigger micro- and macroscopic changes such as chain conformation, solubility, and swelling behavior.⁴¹ The most frequently reported polyacids contain carboxylic functionalities, whereas pyridine groups are a common choice for polybases.^{1,42} In this work, 4-vinylpyridine (4VP) was incorporated as a basic comonomer, due to its well-known and distinct pH-responsiveness^{43–45} in combination with its suitability for the applied emulsion polymerization synthesis protocol.^{46,47} To introduce acidic moieties, methacrylic acid (MAA) was chosen as a comonomer, which is known for its abrupt phase transition upon protonation^{41,48} and feasibility for emulsion polymerization when used at low concentration levels at strictly controlled pH conditions during synthesis.⁴⁷

pH-responsive structural color materials based on a variety of building blocks, including particle-based architectures,^{49–52} have already been reported and recently reviewed by Wang et al.¹⁰ and other authors.^{1,53,54} Their pH-responsive color change is the physical result of changes in the microscopically ordered structure. In the case of an acidic functionality, the functional groups are protonated at low pH and hydrophobic interactions dominate, leading to coiling and volume shrinkage of the polymer. Deprotonation at high pH values induces anionic charges. In a deprotonated state, coulombic charge–

charge repulsion forces, changes in the osmotic pressure exerted by mobile counterions, and increased hydrophilicity cause an increase in the hydrodynamic volume of the polymer chains. By Bragg's law, this swelling leads to a bathochromic red-shift of the structural color since the lattice distance increases. In the case of basic functionalities, protonation at low pH introduces cationic charges. The resulting change in the net charge of pendant groups analogously causes swelling, concomitant with a red-shift.^{41,55}

Besides the inherent advantages of structurally colored materials, i.e., the absence of toxic or environmentally harmful ingredients and the high fade-resistance, such pH-responsive polymers are a promising class of materials due to a variety of superior properties. This includes their fast and distinct visual response, excellent reversibility, and the combination possibilities with other stimuli.^{1,10,53,54} Despite these advantages, today's pH-responsive structural color materials are hardly suitable for industrial-scale production and commercial application. Typical issues are the need for a binder, a solvent, and/or a substrate, the difficult or nonexistent process scalability, or the introduction of a significant number of lattice defects during processing, which leads to a deterioration of color quality. Moreover, subsequent processing steps, such as drying, can lead to the formation of voids or cracks.^{1,14} None of these disadvantages, however, apply to opal films produced with the above-described melt-shear organization technique.¹⁷ The combination of established pH-responsive polymers with a hard core–soft shell particle architecture, which is suitable for melt-shearing, may thus pave the way for a novel and promising types of multistimuli-responsive structural color materials.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials. Styrene (S, 99%) and *n*-butyl acrylate (BuA, 99.5%) were purchased from Fisher Scientific. Butanediol diacrylate (BDDA, 90%), methyl methacrylate (MMA, 99%), and 4-vinylpyridine (4VP, 95%) were purchased from Sigma-Aldrich. Allyl methacrylate (ALMA, 98%) and methacrylic acid (MAA, 99%) were purchased from TCI. Before emulsion polymerization, radical inhibitors were removed from the monomers by passing them through a basic alumina column (50–200 μm , Acros Organics), except for MAA, which was passed through a neutral alumina column (50–200 μm , Acros Organics). Potassium hydroxide flakes (KOH, 90% reagent grade), sodium disulfite (NaDS, analysis grade), sodium persulfate (NaPS, $\geq 98\%$), Igepal CO-520, and sodium dodecyl sulfate (SDS, $\geq 98.5\%$) were purchased from Sigma-Aldrich. Hydrochloric acid (HCl, 37%) and benzophenone (99%) were purchased from Fisher Scientific. Dowfax2A1 was purchased from EZkem. Irgacure 184 was obtained from BASF. Carbon Black (Channel Type Black 4) was provided by Evonik. Solutions with pHs 0–14 were prepared using distilled water and HCl (acidic solutions) or KOH (alkaline solution). The solution with pH 7 refers to freshly distilled water.

2.2. Core Synthesis. The identical batch of core particles was used for both batches of CSP syntheses. The synthesis of said core particles was performed in a 1 L double-walled reactor, equipped with a reflux condenser and stirrer under a nitrogen atmosphere at 75°C . This vessel was filled with a monomer emulsion (ME0) of 6.75 g of S, 0.750 g of BDDA, 0.483 g of SDS, and 525 g of deionized water. While stirring at 225 rpm, the reaction was initiated with 0.135 g of NaDS and 0.971 g of NaPS. After a reaction time of 10 min, a monomer emulsion (ME1) was added continuously with a flow rate of 1.35 mL min^{-1} , using a rotary piston pump (Ismatec reglo-CPF digital, RH00). ME1 contained 124 g of S, 12.4 g of BDDA, 0.409 g of SDS, 0.711 g of KOH, 0.391 g of Dowfax2A1, and 160 g of deionized water. After 130 min of adding ME1, the reaction was reinitiated with 0.375 g of NaPS. The addition of ME1 was paused for 5 min before

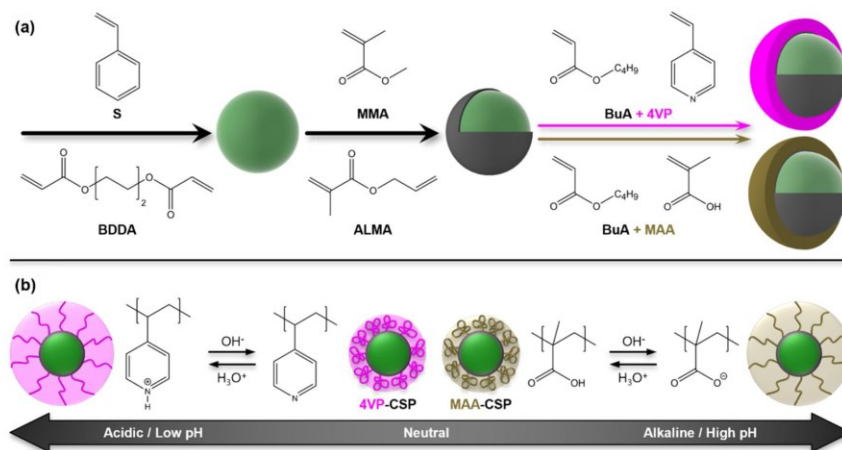


Figure 1. (a) Stepwise synthesis by semicontinuous emulsion polymerization in starved-feed mode, comprising the consecutive synthesis of a core (green), an interlayer (gray), and a shell (magenta and brown). The two prepared batches only differ in the composition of the shell material, regarding the functional comonomer. (b) Expected pH-selective swelling behavior of the two different particle architectures.

reinitiation and for 10 min afterward. After the complete addition of ME1, the reaction mixture was kept at a constant temperature and stirred for an additional hour.

2.3. Interlayer-Shell Synthesis. Two batches of CSP were synthesized starting from the above-described core particles. The below-described synthesis of the interlayer and shell followed the identical protocol for both batches, which only differed in their monomer composition. The core dispersion was diluted to a solid content of 8.00 wt %. The diluted core particle dispersion (291 g) was filled in a 1 L double-walled reactor, equipped with a reflux condenser and stirrer under a nitrogen atmosphere at 75 °C. While stirring at 200 rpm, the emulsion polymerization was initiated by adding 0.062 g of NaDS and 0.361 g of NaPS. After a reaction time of 15 min, a monomer emulsion (ME2) containing 3.61 g of MMA, 0.361 g of ALMA, 0.071 g of Dowfax2A1, 0.036 g of SDS, and 15.7 g of deionized water was continuously added with a constant flow rate of 1.00 mL min⁻¹, using a rotary piston pump. After the complete addition of ME2 and an additional 15 min, the emulsion polymerization was reinitiated by the addition of 0.068 g of NaPS and continuously stirred for another 10 min. Afterward, a monomer emulsion (ME3) was continuously added with a flow rate of 1.00 mL min⁻¹, using a rotary piston pump. After the complete addition of ME3, the reaction mixture was kept at a constant temperature and stirred for an additional hour.

The two batches of CSP synthesized herein only differed in the composition of ME3. To synthesize the first batch (4VP-CSP), ME3 contained 34.3 g of BuA, 3.81 g of 4VP, 0.150 g of SDS, 0.121 g of Dowfax2A1, 0.211 g of KOH, and 49.8 g of deionized water. To synthesize the second batch (MAA-CSP) ME3 contained 34.3 g of BuA, 3.81 g of MAA, 0.230 g of Igepal CO-520, 0.121 g of Dowfax2A1, and 49.7 g of deionized water.

2.4. Processing. The lyophilized CSP were mixed with 0.03 wt % carbon black, 1.00 wt % Irgacure 184, 1.00 wt % benzophenone, and 5.00 wt % BDDA. The mixture was extruded and homogenized at 100 °C and 100 rpm, using a Thermo Scientific HAAKE MiniLab 3 Micro-Compounder. Irgacure and benzophenone were incorporated as UV-initiators for subsequent cross-linking, with BDDA as the cross-linking reagent.

Opal films were produced by the application of the melt-shear organization technique.⁵⁶ A 2–3 g portion of the extruded polymer mass was covered with two PET foils (Mylar A7S, DuPont) and heated to 100 °C between the plates of a laboratory press (Collin Press 300E). Melt flow was induced by applying a pressure of 50 bar

for 3 min. For subsequent cross-linking reactions, the films were irradiated with an industrial-type mercury lamp (UV Cube 2000, Dr. Hoenle) with an output power of 1000 W for 3 min on both sides.

2.5. Instrumentation for Polymer Analysis. Dynamic light scattering (DLS) measurements were performed on a Zetasizer ZS 90 instrument by Malvern Instruments equipped with a 4 mW, 633 nm HeNe Laser. Measurements were carried out at 25 °C and an angle of 90° with a 5-fold determination of 15 runs. Automated data acquisition was carried out in 300 size classes using a cumulant fit. The cumulants analysis gave an intensity mean value for the hydrodynamic diameter (D_{DLS}) with the polydispersity index value (PDI) as the width parameter. The calculations for these parameters are defined in ISO standard documents 13321:1996 E and 22412.

For transmission electron microscopy (TEM) experiments, a diluted polymer dispersion was drop-cast on a carbon-coated copper grid. The dispersion medium was allowed to evaporate under ambient conditions for 24 h. TEM experiments were carried out using a JEOL JEM-2100 electron microscope at a nominal acceleration voltage of 200 kV with a Gatan Orius SC100 CCD camera in bright field mode. For the determination of average particle diameters in dried state D_{TEM} , 25 particles per batch were analyzed using the software ImageJ. The standard deviation of the particle diameter distribution is indicated with \pm .

Zeta potential titration was carried out on a Zetasizer Ultra (Malvern Panalytical), using the multipurpose titrator MPT-2 by Malvern and the software ZS XPLOER Version 3.3.0.42.

Scanning electron microscopy (SEM) was carried out on a Zeiss Gemini500 Sigma VP device using SmartSEM Version 6.07, with accelerating voltages between 2 and 4 kV.

Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out with a Netzsch 214 F1 Polyma instrument with a heating rate of 10 K min⁻¹ and a sample mass of 5–10 mg under a nitrogen atmosphere.

Elemental CHN-analysis was performed using a Vario Micro Cube by Elementar.

Tensile tests were performed using a Zwick/Roell universal testing machine with a testing speed of 1.0 mm s⁻¹ and the software testXpert II.

Reflection spectra were recorded using an Ocean Optics fiber FLAME spectrometer USB2000, combined with an Ocean Optics deuterium/tungsten halogen lamp DT mini-2. All spectra were recorded in the reflection mode. The spectra shown in the diagrams were calibrated with a diffuse white reflectance standard from Thorlabs (PMR10P1). Calibrated intensities of the respective

C

<https://doi.org/10.1021/acsami.3c17974>
ACS Appl. Mater. Interfaces XXXX, XXX, XXX–XXX

measurement series were normalized with respect to the reflection intensity of the dry and nonswollen opal film. Unless otherwise indicated, all spectra were recorded at an angle of $\theta = 90^\circ$, i.e., normal light incidence, and a strain of $\varepsilon = 0\%$, i.e., without appliance of mechanical stress. For angle-dependent measurements, the spectrometer was operated in $\theta-2\theta$ mode.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Synthesis and Processing Concept. For the fabrication of pH-responsive opal films, monodisperse particles were synthesized by emulsion polymerization and subsequently processed via extrusion and the melt-shear organization technique. Two synthesis strategies were pursued as two different pH-responsive polymers were incorporated into the soft shell. To be suitable for melt-shear organization, it was necessary to synthesize a monodisperse CSP with a tailored architecture. This was achieved by controlling particle shape, particle size, and particle composition by stepwise emulsion polymerization in starved-feed mode as described in the following and illustrated in Figure 1a.

The first step comprised the seeded polymerization of poly(styrene-*co*-butanediol diacrylate) (P(S-*co*-BDDA)) core particles. The two acrylic moieties of BDDA led to a high cross-linking density, which gave the core particles the mechanorheological properties of a thermoset polymer. Thereby, dimensional stability under increased temperature and shear forces during subsequent processing was ensured.^{15,16} Dynamic light scattering (DLS) measurements revealed an average hydrodynamic diameter of 177 nm for the core particles. The hydrodynamic diameter describes the dispersed particles in the swollen state. In the final opal film, however, particles are not dispersed in water anymore but in the dried state. Therefore, a dry core particle size of 164 ± 6 nm was additionally determined by transmission electron microscopy (TEM) experiments. TEM images of the core particles are provided in Figure S1. Compared to the hydrodynamic DLS diameter, the dry particle diameter was found to be 13 nm smaller due to the swelling of the particles in water. However, as the core particles were highly cross-linked, the difference between swollen and dry volumes is minor in this case. The low polydispersity index (PDI) of 0.039, obtained from the DLS measurement, and the low relative standard deviation for the average particle size of 3.7%, obtained from TEM experiments, confirmed that monodisperse core particles were obtained and indicated that good control over this polymerization step was exercised. The obtained batch of core particles was used for the subsequent synthesis of both types of pH-responsive CSP. The use of the identical batch of core particles enabled the direct comparison of the finally obtained CSP, which differed only in the composition of the shell material.

Before shell synthesis, however, an interlayer consisting of poly(methyl methacrylate-*co*-allyl methacrylate) (P(MMA-*co*-ALMA)) was introduced. This synthesis step was identical for both batches. Based on the two different reactive sites of ALMA, covalent anchoring of the soft polymer shell material at the allylic moiety was possible, whereas the acrylic moiety was copolymerized with MMA during interlayer synthesis. It is known from the literature that such grafting is mandatory to ensure the processing stability of CSP: the covalent linkages prevent detachments of the shell-polymer chains and phase separation during extrusion and melt-shear organization.^{15,17,25}

In the final synthesis step, a soft shell was needed to form a viscous matrix under increased pressure and temperature, wherein the pristine core particles could self-assemble into an ordered colloidal crystal structure. For the generation of opal films with reversible mechanochromic properties, the resulting glass transition temperature of the corresponding shell material had to be below room temperature. Moreover, a high refractive index contrast between the core and shell material is known to be a key factor for brilliant structural color and was therefore targeted.¹⁷ Based on these considerations, *n*-butyl acrylate (BuA) was chosen as a bulk comonomer, due to its low glass transition⁵⁷ and low refractive index^{57,58} of $n(\text{P}(\text{BuA})) = 1.47$ compared to the core particles⁵⁷⁻⁵⁹ with $n(\text{P}(\text{S-}co\text{-BDDA})) = 1.58$.

To enable pH-responsive swelling and thus a pH-responsive change in structural color, two different pH-responsive comonomers were incorporated in the shell-polymer. The weak base 4VP was used for the first batch of CSP, which is referred to as 4VP-CSP. For the second batch of CSP, MAA was used as a comonomer, introducing acidic moieties in the shell-polymer. Thereby obtained particles are referred to as MAA-CSP. Both functional comonomers were used at a weight proportion of 10 wt %; the remaining 90 wt % were BuA. It is important to note that this composition refers to the weigh-in proportions of the monomers within the recipe, which is typically given for emulsion polymerizations. The ratio of polybase/-acid to bulk copolymer in the obtained particles is determined in the following sections alongside an in-depth analysis of the interlayer and shell syntheses as well as an examination of the particle properties.

After synthesis, both particle batches were freeze-dried and extruded. During extrusion, two types of materials were added: carbon black, which is known to improve structural color quality,⁶⁰ and a cross-linking system, composed of BDDA as a bifunctional monomer and two UV-initiators. After extrusion, cross-linked opal films were prepared via application of the melt-shear organization technique and subsequent exposure to UV light. The expected swelling behavior of the single particles in the thus obtained films is schematically shown in Figure 1b. Opal films made of 4VP-CSP were expected to swell in acidic media due to the protonation of the amine group, inducing electrostatic repulsion and an increase in osmotic pressure. Opal films consisting of MAA-CSP were expected to swell at high pH, caused by deprotonation of the carboxylic group. By considerations based on Bragg's law of diffraction, both swelling processes were expected to cause a bathochromic red-shift of structural color, thus enabling the convenient detection of acids and bases with 4VP-CSP- and MAA-CSP-based films, respectively. Within the following sections, these considerations and expectations are studied in more detail, proving that the structural color of the opal films is indeed pH-responsive.

3.2. Poly(vinylpyridine) Opal Films. This section describes the synthesis and analysis of the 4VP-CSP and the preparation of acid-responsive opal films derived from this particle batch. P4VP and copolymers thereof are commonly used as pH-responsive polybases.^{41,48} These polymers are known to undergo a phase transition in acidic media due to protonation of the amine groups, qualifying them for the herein-pursued structural color application.⁴³⁻⁴⁵ As an aromatic amine, 4VP is also a well-suited monomer for the herein-used starved-feed emulsion polymerization, due to its comparably high hydrophobicity and the absence of abstract-

D

<https://doi.org/10.1021/acsami.3c17974>
ACS Appl. Mater. Interfaces XXXX, XXX, XXX-XXX

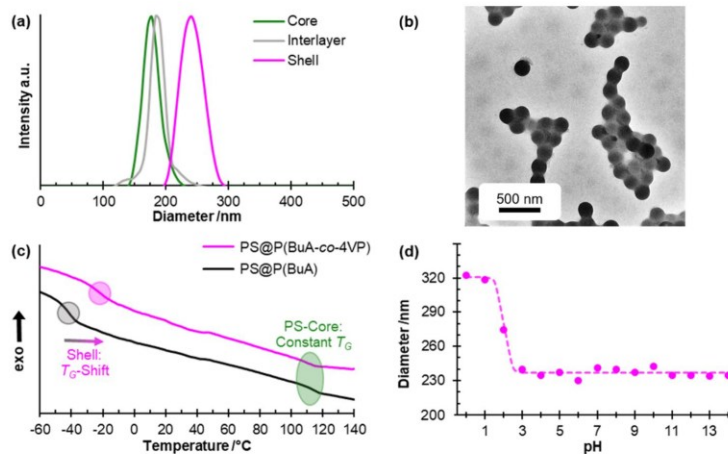


Figure 2. Particle analysis of the 4VP-CSP. (a) DLS measurements after each step of the semicontinuous emulsion polymerization. (b) TEM image of the final CSP. (c) DSC analysis in comparison to CSP with a pure P(BuA)-shell. (d) Hydrodynamic diameter in different pH solutions, determined by DLS analysis. The dashed line is a guide for the eye, indicating the average diameter in an acid-swollen state, the transition at pH 2, and the average diameter in a coiled state at neutral and alkaline pH.

able hydrogens as part of the amine moieties, which could otherwise interfere with excipients or intermediates necessary for the polymerization reaction.^{46,47} During synthesis, pH control over the reaction emulsion was mandatory to prevent the protonation of the 4VP moieties. Otherwise, the ionized monomer would have been primarily present in the aqueous phase and not available for polymerization in the micelles. Moreover, the protonated 4VP-cations would have acted as counterions to the anionic detergents, reducing electrostatic repulsion forces between individual micelles and thus reducing colloidal stability.⁴⁷ It was therefore ensured that the pH value of reaction emulsion was above 5.6, i.e., above the pK_a of 4VP. This was achieved by the addition of a tailored portion of KOH to the shell-forming monomer emulsion, which neutralized acidic species, that were formed as a byproduct of the initiator system decay.

Particle growth during synthesis was monitored via DLS measurements (Figure 2a). Starting from the previously described cores, particle size increased after the introduction of the interlayer by 10 nm to a hydrodynamic diameter of 186 nm (PDI = 0.040). The final 4VP-CSP featured a hydrodynamic diameter of 241 nm and a PDI of 0.040. All obtained peaks from DLS measurements were monomodal and showed a narrow particle size distribution, thus confirming the good control over the stepwise polymerization. Additionally, the size of the final 4VP-CSP in the dried state was determined by TEM experiments (Figure 2b), revealing an average particle diameter of 202 ± 9 nm. The relative standard deviation of 4.2% once again corroborated the monodispersity of the batch. All results on particle sizes were in good accordance with expectations, especially concerning monomer consumption and the core-to-shell ratio.

The successful formation of a core-shell architecture was further validated by DSC analysis, as shown in Figure 2c. The 4VP-CSP revealed two glass transitions at -23 and 112 °C, which can be attributed to the shell and core, respectively. The presence of only one homogeneous glass transition at low temperatures proved that a statistical shell-copolymer consist-

ing of P(BuA-co-4VP) was obtained. The black DSC curve represents another batch of CSP for comparison. This batch was also based on the aforementioned core particles, but the shell consisted of pure PBuA without a functional comonomer. In a direct comparison of both batches, the core's glass transition temperature remained unchanged, which had to be expected since the identical batch of cores was used. The glass transition temperature of the shell material however was found to be considerably lower without 4VP at $T_g(\text{PBuA}) = -41$ °C. Qualitatively, this glass transition shift proved the successful incorporation of 4VP. Moreover, it allowed for a quantitative approximation of the weight proportion $w(\text{P4VP})$ in the shell by applying the well-established Fox law (eq 2).

$$\frac{1}{T_g(P_{1,2})} = \frac{w(M_1)}{T_g(P_1)} + \frac{w(M_2)}{T_g(P_2)} = \frac{1 - w(M_2)}{T_g(P_1)} + \frac{w(M_2)}{T_g(P_2)} \quad (2)$$

In this case, monomer 1 (M_1) is BuA, monomer 2 (M_2) is 4VP, homopolymer 1 (P_1) is PBuA, homopolymer 2 (P_2) is P4VP, and the copolymer ($P_{1,2}$) is shell-polymer P(BuA-co-4VP). Rearranging the equation and inserting the experimentally determined $T_g(\text{PBuA}) = 232$ K and $T_g(\text{P(BuA-co-4VP)}) = 250$ K as well as the literature-known⁵⁷ $T_g(\text{P4VP}) = 415$ K resulted in a proportion of $w(\text{P4VP}) \approx 16.7$ wt %. This is a notably higher proportion, compared to the weigh-in content in the shell-forming monomer emulsion of 10 wt %. Two different effects may have caused this deviation. On the one hand, 4VP could have been preferentially incorporated into the polymer chain due to a higher reactivity in the radical polymerization mechanism. This would be in good accordance with the copolymerization parameters⁵⁷ for free radical polymerization of $r_{\text{BuA}} = 0.23$ and $r_{\text{4VP}} = 4.3$. Since polymerization was conducted in emulsion and in starved-feed mode, also, the comparably higher hydrophilicity of 4VP and thus higher diffusion rate through the water-based dispersion medium could have facilitated the preferred incorporation of 4VP.⁴⁷ On the other hand, the calculations may have overestimated the 4VP-content. The Fox equation is

E

<https://doi.org/10.1021/acsami.3c17974>
ACS Appl. Mater. Interfaces XXXX, XXX, XXX–XXX

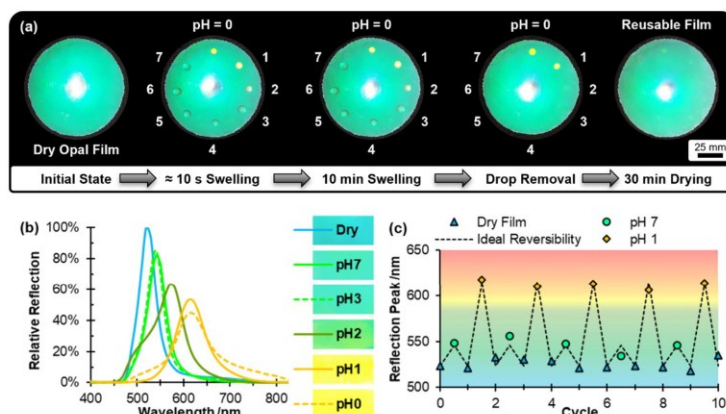


Figure 3. Optical pH-response of the 4VP-CSP. (a) Swelling and drying of an opal film with a diameter of roughly 100 nm in response to drops of different pH solutions. Each of the five photographs shows the identical film at different time points of the experiment. (b) Reflection spectra of opal films in different pH solutions. The photographed color of the swollen films is shown in the background of the diagram legend on the right. The lines that reach halfway into the photographs represent the assignment to the respective measured values in the diagram. (c) Reversibility of the pH-response over 10 cycles, as determined by reflection spectroscopy. The background color scheme corresponds to the perceived color at the respective wavelengths.

a free volume additivity approach, assuming that copolymer properties can be based on the simple addition of homopolymer properties. The equation does not account for interactions between the individual copolymer components.^{61,62} In the herein-studied system, the amine functions of 4VP may interact with the acrylate-ester moieties of BuA in terms of noncovalent polar interactions or even hydrogen bonds, thus reducing chain flexibility and causing a minor error for the simplified assumption of the calculations.

To further investigate the amount of P4VP inside the polymer, CHN elemental analysis of the 4VP-CSP was conducted. The thereby determined nitrogen content of 0.84 wt % was correlated with the content of P4VP. Since no other monomer carried nitrogen as an atom, one nitrogen atom was equated with one P4VP molecule, which corresponds to a proportion of $w(\text{P4VP}) \approx 13.7$ wt % in the shell-polymer. The detailed calculations can be found in Table S1. This result implied that P4VP was indeed over-represented in the shell material, compared to the intended 10 wt % based on the recipe, but not as much as predicted by the Fox equation.

As an intermediate summary of this chapter, we conclude that the synthesis of the 4VP-CSP resulted in the desired core-shell architecture and that the shell consisted of ≥ 10 wt % PV4P. The particles were therefore expected to show acid-induced swelling, which was examined by DLS experiments in different pH solutions (Figure 2d). At $\text{pH} \geq 3$, the hydrodynamic diameter was found to be 237 nm on average. Measured values fluctuate nonsystematically around this average value (indicated as a dashed line) with a standard deviation of 3.6 nm. These fluctuations cannot be assigned to the standard error of the DLS measurement itself, which is < 2 nm. The slightly broader deviation was likely caused by several other reasons, including differences in sample preparation and dilution, unaccounted effects of osmotic pressure or ion strength, and contaminations with residues from synthesis, such as unconsumed monomer, surfactant, initiator, or coagulated polymer. Compared to the particle diameter in a dried state of 202 nm (as determined above by TEM

experiments, see also Figure 2b), the hydrodynamic diameters at $\text{pH} \geq 3$ equaled a volume increase of 61 vol % on average. Upon reduction to values below pH 2, a sharp increase to an average hydrodynamic diameter of 320 nm was observed, which corresponds to a volume increase of roughly 300 vol %. According to expectations, the position of this transition point at pH 2 should be related to the protonation of P4VP-moieties. To examine the protonation behavior, a zeta potential titration of the 4VP-CSP was conducted (Figure S2a). Starting under alkaline conditions at pH 13, the zeta potential remained roughly constant until pH 7. Upon further acidification to pH 6 and lower, the zeta potential increased, until a plateau was reached at pH 2 and below. These findings showed that the P4VP-moieties were protonated at pH values between 6 and 2. The observed protonation behavior is in good accordance with the literature, reporting pK_a values of P4VP around 4 and stating that only below pH 2 protonation can be considered to be essentially complete.^{42–45,63} In the context of the pH-induced volume expansion below pH 2, the zeta potential titration indicated that almost all amine moieties in the shell-polymer must be protonated to cause effective swelling. Given the rather low concentration of P4VP, this appears reasonable: swelling is caused by electrostatic repulsion forces, in combination with an increase in osmotic pressure and hydrophilicity. Both mechanisms require a certain number of ionized species.^{42,64,65} If neutralization of the dispersed particles is incomplete, attractive intrapolymer forces and the entropic benefits of the coil configuration apparently exceed electrostatic repulsion forces.

While a pH-responsive swelling of the 4VP-CSP was hence proven, the large expansion of the CSP, especially in acidic media, indicated the need for cross-linking the final opal film to limit particle swelling. By Bragg's law, the red-shift of structural color would otherwise be so pronounced that the color would be shifted to the brink of infrared ($\lambda = 722$ nm, calculations in Tables S2 and S3). Therefore, a literature-known cross-linking strategy was applied.^{17,31–33} For this purpose, 5 wt % of BDDA as a cross-linking reagent and 1 wt % each of the two UV-

F

<https://doi.org/10.1021/acsami.3c17974>
ACS Appl. Mater. Interfaces XXXX, XXX, XXX–XXX

initiators Irgacure 184 and benzophenone were added during the extrusion of the dried particles. The opal film, which was obtained by subsequent application of the melt-shear organization technique, was then cross-linked by exposure to UV irradiation (cf. *Experimental Section*). In principle, a few parts per million of BDPA as a cross-linking reagent should be sufficient to create a feasible number of cross-links on each particle. However, it is known from the literature that cross-linking is far from being quantitative, and thus, a few percentages are necessary.³³ To examine and quantify the extent of cross-linking, tensile tests (*Figure S3a*) of cross-linked and noncross-linked specimens based on the 4VP-CSP were conducted. The noncross-linked specimens showed strong stretchability with a comparably high elongation at a break of 68%. However, after a maximum of 6.1 MPa at an elongation of 28%, stress dropped steadily due to plastic flow. This is in good accordance with the literature, stating that below an elongation of $\approx 30\%$ entanglements between shell-polymer chains of separate particles enable elastomer-like stretching.^{16,33} Above this strain range, or if the films are held in a stretched position for a longer period, the noncross-linked material resembles a highly viscous liquid. The cross-linked specimens, in contrast, showed monotonous stress-strain curves as expected from elastomers. The elongation at break of 38% was higher than the elongation of the noncross-linked specimens at their peak stress, and the tensile strength of 14.4 MPa was more than doubled. This mechanical analysis proved that the films were successfully photo-cross-linked and that a coherent network was created. The amount of cross-linker proved to be well-balanced from a mechanical point of view. The cross-linking density was high enough to increase tensile strength and partially replace plastic flow with elastic stretchability. It was, on the other hand, low enough to prevent embrittlement due to excessive cross-linking.

As described in the introduction, the rigid cores of CSP-based materials usually self-assemble in the viscous shell matrix when exhibited to shear forces during polymer processing. To investigate the arrangement of the 4VP-CSP after processing (i.e., after extrusion, application of the melt-shear organization technique, and UV-mediated cross-linking reactions), SEM measurements were performed. The obtained SEM images in *Figure S4a* proved the successful formation of a colloidal crystal structure with a high degree of order.

The optical, time-dependent, and pH-responsive behavior of the obtained opal film is demonstrated in *Figure 3a*. At the beginning of the experiment, the as-prepared opal film exhibited a turquoise color (left-most photograph, "dry opal film"). The light cone in the middle of the film resulted from the camera flashlight, which was activated to capture the (angle-dependent) structural color in vertical reflection with a normal incidence angle of $\theta = 90^\circ$. To examine the acid-induced swellability, drops of different pH solutions were placed counterclockwise around the film with a transfer pipet. Starting with pH 7, solutions with increasing acidity were drop-cast within a few seconds. Almost immediately after drop-casting, a clear red-shift from the initial turquoise color to orange was visible at pH 0 and pH 1. This is visible in the second photograph " ≈ 10 s of swelling", which was taken 3–5 s after the drop at pH 0 was deployed and roughly 10 s after drop-casting at pH 7, with the drops still being present on the film surface. The observed optical pH-response matched very well with the swelling behavior determined by DLS measurements in *Figure 2d*. By these measurements and Bragg's law of

diffraction, the color change at pHs 0 and 1 was proven to result from particle swelling, which led to an increase in lattice distance and consequently an increase in the reflected wavelength. As predicted by the DLS measurements, a less pronounced swelling and thus less pronounced red-shift was observed at pH 2, appearing as a mixture of green and yellow. The almost identical color was displayed at pHs 3–7, which could be easily separated from the acidic pH values. One might argue that this color is slightly more greenish compared to the dry opal film, but a significant difference cannot be made with the naked eye. An analogous swelling experiment was conducted for pHs 7–14 (*Figure S5*), showing similar results as for pHs 3–7, i.e., only a slight color shift and no difference between the different pH values.

Afterward, the drops of different pH solutions remained on the film surface for another 10 min. As shown in the third picture, "10 min swelling" in comparison to the initial photograph after drop-casting (" ≈ 10 s of swelling"), the optical appearance of the film did not change at all during this extended swelling period. This proved the suitability and robustness of the developed system for the detection of acids with a quick response time on a time scale of seconds. It is known from the literature that the equilibrium state of swelling of pH-responsive polyelectrolytes can only be achieved on a time scale of hours or even days.^{63–65} However, it is also known that swelling processes proceed very quickly at the beginning and become exponentially slower with increasing time of swelling. Moreover, it must be considered that only a few particle layers close to the film surface are responsible for the Bragg-scattering, which leads to the observed structural color.^{60,66} We assume that these outermost layers rapidly swell after contact with the respective solution until a quasi-equilibrium state is reached after a few seconds, which causes the observed immediate red-shift of the color. Afterward, swelling of the surface layers may continue, but only to a small extent, so that the influence on the apparent color is negligible. Equilibrium swelling of deeper-lying particle layers in the middle of the film presumably takes longer as the solution must diffuse further through the particle-based layers along the vertical cross-section. These deeper-lying particle layers are, however, of minor importance for the visible reflection color since they contribute little to the Bragg-scattering.

After the photograph "10 min swelling" was taken, the pH solutions were carefully removed with a transfer pipet to examine the drying process and reusability of the opal film. The following picture was taken immediately after drop removal. Therein, the orange color at pHs 0 and 1 was still visible, whereas only a faint indication of a color change was visible at pH 2. The color at pH values between 3 and 7 was immediately indistinguishable from that of the dry opal film. On the one hand, this observation showed that the film was barely swollen at pH > 2 . On the other hand, the recognizability of the acidic pH-response after removal of the pH solutions further proved the feasibility for different application scenarios. After 30 min of drying time, the film mostly recovered its original color (*Figure 3a*, rightmost picture). This observation gave a first impression of the reversibility and reusability of the opal film, which is examined in detail at the end of this chapter.

To quantify the color change and confirm the pH-responsiveness under different testing conditions, an additional experiment was conducted. For this experiment, the opal film was cut into pieces, which were fully immersed in the respective pH solution and swollen for 10 min. Pictures of the

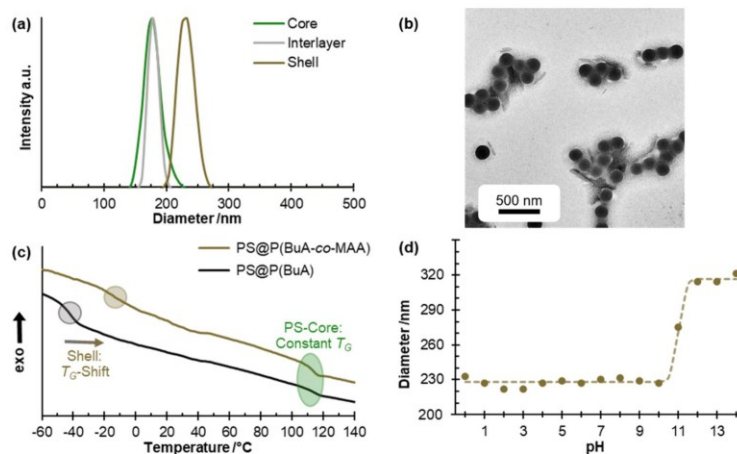


Figure 4. Particle analysis of the MAA-CSP. (a) DLS measurements after each step of the semicontinuous emulsion polymerization. (b) TEM image of the final CSP. (c) DSC thermogram in comparison to CSP with a pure P(BuA)-shell. (d) Hydrodynamic diameter in different pH solutions, determined by DLS analysis. The dashed line is a guide for the eye only, indicating the average diameter in coiled chain conformation at acidic and neutral pH, the transition at pH 11, and the average diameter in the swollen state at higher pH values.

swollen film pieces are depicted in Figure 3b, alongside the associated reflection spectra. Visually perceived colors were found to be very similar to the previous test. The spectrum associated with the dry opal film revealed a peak at 523 nm, which was in good accordance with the visible turquoise color and theoretical value of 529 nm, as calculated from the particle diameter. The detailed calculations with Bragg's Law can be found in Tables S2 and S3. Compared to the dry film, the reflected wavelengths at pH values of 3 and 7 were only slightly red-shifted with peaks at 546 and 541 nm, respectively. Since these shifts were lower than 25 nm, they were hardly visible to the naked eye. pH 2 once again represented a transition point, with a moderately shifted peak to 578 nm and a distinguishable green-yellow color. Upon exposure to strong acidic media, impressive wavelength shifts of >90 nm were measured, with peaks at 615 and 618 nm for pH 0 and pH 1, respectively.

As can be concluded from Figure 3b, reflection intensities steadily decreased upon swelling. In comparison to the dry opal film, a slight reduction of the relative reflection intensity was observed to 82% for pH 7 and to 85% for pH 3. Upon exposure to pH 2, the intensity was further reduced to 63%. In strong acidic media, the reflection intensity was roughly reduced by half, to relative values of 53 and 44% for pH 1 and pH 0, respectively. This reduction in structural color intensity had to be expected and can be explained as follows: most of the particle swelling can be attributed to the soft shell, wherein the pH-responsive moieties are present. The cores only show little swelling since they are strongly cross-linked and feature a glass transition above room temperature (cf. chapter 3.1). Therefore, any swelling-induced volume increase is equivalent to an increase in the volume of the soft matrix, wherein the colloidal ordered cores are embedded. The increased space between individual core particles leads to a partial loss of the colloidal crystalline order, which is concomitant with a loss of reflection intensity and a broadening of the reflection peak.²⁵ Despite this loss of reflection intensity, the photographs in Figure 3 demonstrate that the red-shifted colors are clearly recognizable as spectral colors.

Finally, the reversibility of the pH-response was assessed with a cyclic test, as shown in Figure 3c. The opal film was alternately swollen at pH 7 for 10 min, dried for 5 min, swollen at pH 1 for 10 min, dried for 30 min, and so on. Over 10 cycles of swelling and drying, all detected peak wavelengths remained on a constant level and no trend of any kind could be detected. Measured peaks matched well with the expected values, indicated by a small standard deviation of 6 nm. The good reversibility of the optical properties was likely caused by the cross-linking of the opal film. We assume that interparticle cross-links prevented a loss of colloidal crystal order during swelling, by keeping the particles at their respective position in the packed colloidal crystal structure. After the removal of the swelling medium, the covalent cross-links then acted as attractive forces to facilitate the quick recovery of the nonswollen microstructure.

3.3. Poly(methacrylic Acid) Opal Films. This chapter describes the synthesis and analysis of the MAA-CSP and the preparation of base-responsive opal films made from this particle batch. PMAA-(co)polymers represent one of the most important groups of polyacids. At low pH, the carboxyl groups are usually protonated and attractive hydrophobic interactions dominate; thus, the polymer chains are coiled. At high pH, the carboxyl groups dissociate into carboxylate ions, which introduce a high charge density in the polymer and cause swelling.^{41,48} Compared to other polyacids, especially poly(acrylic acid), PMAA shows a relatively abrupt phase transition, because the methyl groups in PMAA induce stronger hydrophobic interactions, which act as strong aggregation forces in the uncharged state.⁴² This sharp transition makes PMAA an excellent-suited functional copolymer for the herein-pursued application as optical sensors based on structural colors. MAA is also known to be suitable for emulsion polymerization when used at low concentration levels at strictly controlled pH conditions during synthesis.⁴⁷ During polymerization, it was necessary to ensure that the acid groups were in their protonated form. At higher pH values, a considerable proportion of the acid groups would have been

H

<https://doi.org/10.1021/acsami.3c17974>
ACS Appl. Mater. Interfaces XXXX, XXX, XXX–XXX

ionized. The ionized monomer would have been present only in the aqueous phase. Consequently, the number of carboxylic functionalities in the final CSP would have been reduced and the formation of water-soluble PMAA homopolymer could have caused coagulation of the latex particles by depletion effects.^{46,47} On the other hand, a strongly acidic pH value was also not favorable during synthesis. A vast excess of hydrogen ions could have led to the protonation of the anionic detergents, thus reducing colloidal stability, and ultimately causing the emulsion to collapse.⁴⁷ It was therefore ensured that the pH was below 4.6, i.e., below the pK_a of MAA, but above 3. The lower limit of colloidal stability was determined to be $pH \geq 3$ in preliminary studies.

DLS measurements of every synthesis step are depicted in Figure 4a. Starting from the above-described core particles, the hydrodynamic particle diameter increased to 179 nm ($PDI = 0.018$) after the introduction of the interlayer. The final MAA-CSP featured a hydrodynamic diameter of 230 nm with a monodisperse size distribution, indicated by a low PDI of 0.025. TEM experiments revealed an average dry particle diameter of 197 ± 9 nm (Figure 4b) with a small standard deviation of 4.6%. All data on particle size and distribution as well as the core-to-shell ratio were consistent with expectations, thus proving that good control over synthesis was accomplished.

The incorporation of PMAA in the particle shell was verified by DSC measurements as shown in Figure 4c, revealing a shell glass transition of $T_g(P(\text{BuA-co-MAA})) = -18$ °C. The presence of only one homogeneous glass transition at low temperatures proved that a statistical shell-copolymer consisting of P(BuA-co-MAA) was obtained. In comparison, the previously described batch without a functional comonomer in the shell featured a considerably lower glass transition of $T_g(\text{PBuA}) = -41$ °C. The cores' glass transition temperature remained unchanged at 112 °C, which had to be expected, since both batches were based on the identical batch of core particles.

The Fox law (eq 2) was used to evaluate the composition of the shell-polymer. In this case, monomer 1 (M_1) is BuA, monomer 2 (M_2) is MAA, homopolymer 1 (P_1) is PBuA, homopolymer 2 (P_2) is PMAA, and the copolymer ($P_{1,2}$) is P(BuA-co-MAA). Inserting the experimentally determined $T_g(\text{PBuA}) = 232$ K and $T_g(P(\text{BuA-co-MAA})) = 256$ K as well as the literature-known⁵⁷ $T_g(\text{PMAA}) = 501$ K revealed a PMAA content in the shell of $w(\text{PMAA}) \approx 17.2$ wt %. This value was found to be very similar to the above-calculated P4VP proportion in the shell of the 4VP-CSP (16.7 wt %). It was also once again a notably higher proportion, compared to the weigh-in content in the shell-forming monomer emulsion of 10 wt %. In case of the 4VP-CSP, this deviation was explained by a combination of two factors: on the one hand, the pH-responsive comonomer was assumed to be preferably incorporated in the shell-polymer, and on the other hand, it was assumed that the Fox equation overestimated the proportion of functional comonomer. Given the copolymerization parameters⁵⁷ of $r_{\text{BuA}} = 0.31$ and $r_{\text{MAA}} = 1.25$, it appears reasonable that MAA was preferably incorporated in the shell-polymer chains. Additionally, the comparably higher hydrophilicity of MAA and thus faster diffusion into the micelles may have contributed to the preferred incorporation of MMA.⁴⁷ On the other hand, the simplified Fox equation could have overestimated the MAA content, due to nonconsidered (polar) interactions between MAA- and BuA-moieties. For the 4VP-

CSP, it was proven by elemental analysis that both explanation approaches contributed to the observed deviation. Unfortunately, elemental analysis was not possible for the MAA-CSP due to the lack of a specific heteroatom. Nevertheless, the same explanation approach should be applicable in this case, given the almost identical outcome of the Fox equation in addition to the high similarities concerning copolymerization parameters, synthesis protocols, and core-to-shell ratios. In intermediate summary of this chapter, we conclude that the desired core-shell architecture was achieved, and that the synthesis of the shell led to a statistical copolymer, with a PMAA proportion of ≥ 10 wt %. The particles were therefore expected to show pH-responsive swelling in alkaline media.

The pH-responsive swelling behavior of the MAA-CSP was examined by DLS measurements, as shown in Figure 4d. In acidic, neutral, and weak alkaline media $\leq pH$ 10, the hydrodynamic diameter was found to be at a constant level of 228 nm on average. This average value is indicated in the diagram as a dashed line. Measured values fluctuate non-systematically around the average with a standard deviation of 3.4 nm. In analogy to the DLS analysis of 4VP-CSP, these fluctuations around the average hydrodynamic diameter cannot be assigned to the standard error of the DLS measurement itself, but are likely to be caused by slight deviations in sample preparation and dilution, contaminations with residues from synthesis, and effects of osmotic pressure or ion strength. Compared to the dry particle diameter of 197 nm (as determined above by TEM experiments, see also Figure 4b), the increased hydrodynamic diameter $\leq pH$ 10 equaled a volume swelling of 55% on average.

Upon further increase of the pH value, an abrupt volume increase was observed. On average, the hydrodynamic volume increased to 317 nm above pH 11, which equaled a volume increase of more than 300%. The transition occurred at pH 11, and thus at a considerably higher pH than previously reported pK_a values for PMAA in a range of 4.5–5.0 would suggest.^{67–69} A zeta potential titration of the MAA-CSP (Figure S2b) indicated that deprotonation started at pH 3 and above, which is so far in accordance with literature-known pK_a -values. However, upon further pH-increase, the zeta potential further declined and did not reach a plateau until pH 10–11. Compared to literature-known PMAA-systems, wherein quantitative neutralization is often achieved around pH 7, deprotonation of the PMAA moieties in the MAA-CSP appeared to be hindered. This can be explained by the comparably low content of PMAA in the shell and the particular core-shell architecture, as follows: while said reports refer to PMAA as a homopolymer or as a homogeneous part of block copolymer architectures, the herein-examined CSP are statistical copolymers, wherein the main component is the nonresponsive PBuA. Due to the coiling of the macromolecules, the few acidic groups are embedded in a hydrophobic environment. We assume that the nonpolar aliphatic butyl groups sterically shield the carboxylic moieties and hinder the diffusion of hydroxyl ions through the particle surface. Additionally, the shell-polymer's chain mobility and availability for deprotonation could be reduced due to the covalent grafting to the hydrophobic PS particle core. In conclusion of the zeta potential titration, deprotonation of the MAA-CSP can only be considered complete above pH 10, which correlates well with the observed volume transition at pH 11. In analogy to the 4VP-CSP, nearly quantitative neutralization appears to be mandatory for effective volume

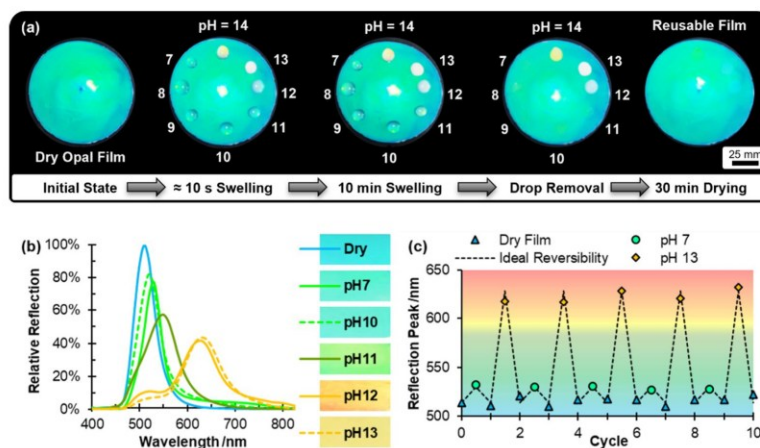


Figure 5. Optical pH-response of the MAA-CSP. (a) Swelling and drying of an opal film with a diameter of roughly 100 mm in response to drops of different pH solutions. Each of the five photographs shows an identical film at different time points of the experiment. (b) Reflection spectra of opal films in different pH solutions. The photographed color of the swollen films is shown in the background of the diagram legend on the right. The lines that reach halfway into the photographs represent the assignments to the respective measured values in the diagram. (c) Reversibility of the pH-response over 10 cycles, as determined by reflection spectroscopy. The background color scheme corresponds to the perceived colors at the respective wavelengths.

swelling. As discussed above, this is in accordance with theoretical considerations and previous reports, especially in the context of the low concentration of functional comonomer and thus high spatial distance of ionizable groups.

While the strong pH-responsive swellability of the MAA-CSP in alkaline media was thus proven, the swelling behavior indicated the need for cross-linking of the opal films. Otherwise, swelling could be too pronounced, leading to an excessive red-shift to the brink of the visible range ($\lambda = 713$ nm; calculations in Tables S4 and S5). Analogously to the opal films based on the 4VP-CSP, a literature-known cross-linking strategy was applied. For this purpose, 5 wt % of BDDE as a cross-linking reagent and 1 wt % each of the two UV-initiators Irgacure 184 and benzophenone were added during the extrusion of the dry particle mass. After extrusion, opal films were prepared with the melt-shear organization technique and subsequently cross-linked via UV-mediated cross-linking reactions (cf. Experimental Section). To gain insights regarding the extent of cross-linking of the MAA-CSP-based films, tensile tests (Figure S3b) were conducted in comparison to noncross-linked specimens. The noncross-linked material reached a peak tensile strength of 12.6 MPa at an elongation of 35%. Upon further stretching, the elasticity limit of the noncovalent entanglements was exceeded and viscous flow occurred.³³ Thus, the specimens were irreversibly deformed and stress steadily decreased until rupture at an elongation of 59%. The cross-linked specimen on the other hand showed the typical stress-strain behavior of an elastomer. The tensile strength of 25.0 MPa was roughly doubled and the elongation at break of 33% on a comparable level as the elastic limit of the noncross-linked film. Therewith and analogously to the 4VP-CSP, photocross-linking proved to be advantageous for the mechanical properties in terms of robustness and elasticity. The cross-linked opal films were further investigated with SEM experiments. The SEM images in Figure S4b revealed an ordered colloidal crystal microstructure. Thus, the successful

self-assembly of the rigid core particles inside the soft shell matrix was proven for the film based on MAA-CSP.

The optical pH-response of the opal film was analyzed as depicted in Figure 5a. For details concerning the experimental setup, please compare the discussion to Figure 3a, wherein the analogous analysis for the 4VP-CSP-based film is shown. Within seconds after contact with the respective pH solution, a visible red-shift could be detected for pHs 12, 13, and 14, as the initial turquoise color of the opal film changed to orange-red. The observed swelling behavior was in good accordance with the pH-dependent DLS measurements in Figure 4d, which predicted an increased swelling above pH 11. This color change remained optically unchanged after 10 min of swelling time and after drop removal. A less pronounced but still visible bathochromic shift from turquoise to green-yellow was visible for pH 11 after 10 min. This was also in good accordance with the transition point at pH 11, as determined by DLS experiments. At $\text{pH} \leq 10$, only minor swelling occurred, which was hardly visible to the naked eye. Similar observations were made at pHs 7–10 in Figure S6, where no swelling could be visually detected. In analogy to the 4VP-CSP-based opal film, cross-linking density proved to be well balanced. It was high enough to limit the bathochromic red-shift in alkaline media to the visible range, while allowing for sufficient swelling to be easily distinguishable from lower pH values and the dry film. Presumably due to this thorough cross-linking, the film quickly recovered its original color after a drying period of 30 min. This observation gave a first impression of reversibility, which is discussed and quantified in the last part of this chapter. It was hence shown that the opal film made of MAA-CSP was feasible for the convenient and robust detection of bases with a quick response time.

To quantify the pH-responsive color change and examine the usability under different experimental conditions, an additional experiment was conducted (Figure 5b). For this purpose, pieces of the MAA-CSP opal film were fully immersed in several pH solutions. After 10 min, the optical appearance

J

<https://doi.org/10.1021/acsami.3c17974>
ACS Appl. Mater. Interfaces XXXX, XXX, XXX–XXX

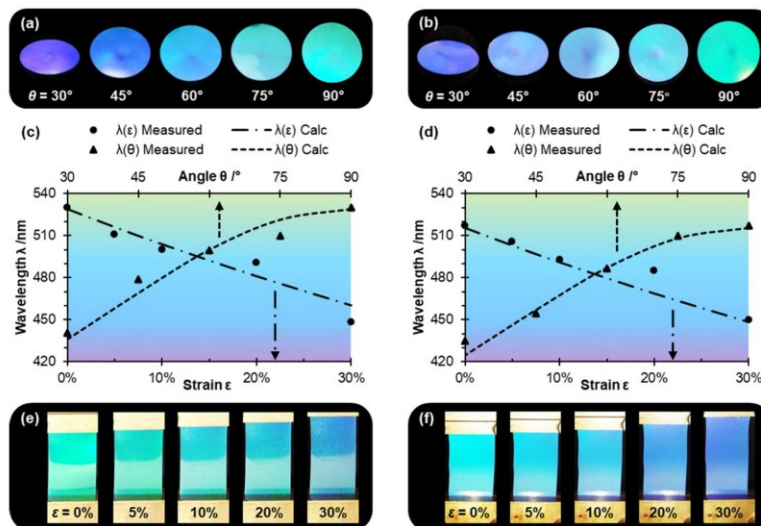


Figure 6. Multistimuli responsiveness of 4VP-CSP (left column) and MAA-CSP (right column). Top row: angle-dependent photographs of opal films with a diameter of roughly 100 nm made of (a) 4VP-CSP and (b) MAA-CSP. Middle row: calculated curve progression and measured reflection peaks in dependence of reflection angle and strain of (c) 4VP-CSP and (d) MAA-CSP. Bottom row: strain-dependent photographs of pieces (20 × 15 mm at 0% strain) cut from opal films made of (e) 4VP-CSP and (f) MAA-CSP.

was investigated with photographs, and reflection spectra were measured. The calculated reflected wavelength for the dry film of 515 nm (calculations according to Bragg's law and TEM diameter in Tables S4 and S5) perfectly matched the measured peak at 514 nm. The pH-responsive behavior of the film resembled the previous drop-casting experiment: compared to the dry film, the color barely changed at pHs 7 and 10, showing only a slight shift of 16 and 9 nm, respectively. A moderate shift to a reflected peak wavelength of 550 nm was measured at pH 11, concomitant with a color change from turquoise to green. At pHs 12 and 13, a large red-shift to 628 nm (in both cases) was measured, visible as an orange color. In comparison to the dry opal film, the relative reflection intensities steadily decreased upon increased swelling. At pH 7 and pH 10, a slight reduction to 78 and 82% was measured, respectively. A moderate reduction to 58% was observed at pH 11. In strong alkaline media, the relative intensity was further reduced to 42% for pH 12 and 43% for pH 13. As discussed in detail in the context of Figure 3b (chapter 3.2), this reduction is caused by a decreasing level of colloidal crystalline order. However, the visually perceived color is nevertheless clearly recognizable, and thus, the application potential is neither affected nor restricted by this phenomenon.

The reflection spectrum associated with pH 12 showed a peculiarity in the form of a shoulder at lower wavelengths. Similar, although less pronounced, shoulders were also observed at pH 13 and in Figure 3b at pH 2. We assume that these shoulders were caused by less swollen domains and thus are the result of inhomogeneous swelling. On the one hand, the opal film was prone to partial drying during the measurement. On the other hand, the cross-linking density may be subject to slight fluctuations. This could be either horizontally to the surface or vertically. It appears likely that the cross-linking density is highest at the surface and lower for deeper particle layers, as the intensity of the UV treatment

decreases with penetration depth. In this case, more uniform swelling could be achieved by the application of a thermally induced cross-linking strategy³⁰ instead of the herein-used UV-mediated cross-linking.

Finally, the reversibility of the optical response was examined with a cyclic test (Figure 5c). For this experiment, the opal film was alternately immersed in pH 7 (10 min), dried (5 min), immersed in pH 13 (10 min), dried again (30 min), and so on. Over 10 cycles of swelling and drying, all detected peak wavelengths remained on a constant level and no trend of any kind could be detected. This finding was substantiated by comparison with ideal reversible behavior, revealing a low standard deviation of 5 nm. As already discussed in the last section of the previous section, good reversibility was most likely caused by the tailored cross-linking of the opal film. In summary of this experiment, the suitability of the pH sensor was further demonstrated and the feasibility of the cross-linking strategy was proven.

3.4. Multistimuli Responsiveness: Angle-Dependency and Mechanochromism. As described in the introduction, the reflected color of CSP-based opal films usually depends on the angle of incident light (goniochromism) and changes with mechanical deformation (mechanochromism). In addition to the already demonstrated pH-response, this would render the investigated CSP multistimuli-responsive materials. The gonio- and mechanochromic behavior of opal films made from both synthesized CSP batches is depicted in Figure 6. Since both the 4VP-CSP and MAA-CSP showed very similar behavior, they are discussed together in this chapter.

Angle-dependent photographs of a 4VP-CSP and MAA-CSP opal film are presented in Figures 6a,b, respectively. Both opal films showed strong goniochromic behavior. At steeper viewing angles of 30–45°, the color appeared violet-blue and continuously shifted to turquoise-green at less acute angles. This observation was in qualitative accordance with Bragg's law

K

<https://doi.org/10.1021/acsami.3c17974>
ACS Appl. Mater. Interfaces XXXX, XXX, XXX–XXX

of diffraction, which predicts an increasing reflected wavelength upon angle increase. Bragg's law was also used to calculate the theoretical reflected peak wavelengths at different angles (Tables S3 and S5). Results are depicted as dashed lines in Figures 6c,d for 4VP-CSP and MAA-CSP, respectively. The associated measurement points, as determined by reflection spectroscopy, are represented by triangles. For both batches, measured peak wavelengths matched the expected course with small standard deviations of 7 and 5 nm for 4VP-CSP and MAA-CSP, respectively. The good accordance with Bragg's law in combination with the distinct visual color change proved the strong goniochromic behavior of the opal films.

Strain-dependent photographs of rectangular pieces cut from 4VP-CSP- and MAA-CSP-based films are presented in Figures 6e,f, respectively. Both specimens showed strong mechanochromic behavior, which could be concluded from the observed blue-shift at increasing strain ϵ . Since the CSP feature an elastomeric shell, the films could be reversibly drawn at room temperature to strains of up to 30%, accompanied by a hypsochromic color change from the initial green turquoise to deep blue. When the test specimens were allowed to relax to their original state, the original color and reflection intensity were fully recovered. This observation is consistent with previous reports, stating that the mechanochromic response of cross-linked opal films is fully reversible. The embedded PS cores are known to reassemble with almost identical lattice spacing inside the soft matrix after mechanical deformation, due to the covalent interparticular cross-linking of particle shells.^{17,32,39} The mechanochromic properties in a strain range from 0 to 30% are also demonstrated in a [Supplementary Video](#) that was taken during tensile testing.

The visually observed mechanochromism can be correlated with Bragg's law, as explained in the following. The distance between individual CSP horizontal to the stretching direction increases under strain, resulting in a decrease in the lattice constant along the vertical direction. Bragg's law predicts a decrease in reflected wavelength with a decreasing lattice constant, leading to the observed blue-shift at increasing strain. Assuming an affine lattice deformation, Ruhl and Hellmann proposed a simple model for the strain dependency of the reflected peak wavelength $\lambda(\epsilon)$ according to eq 3.⁷⁰

$$\lambda(\epsilon) = \frac{\lambda(0\%)}{1 + 0.5\epsilon} \quad (3)$$

Using eq 3, the theoretical reflected peak wavelengths at different strains were calculated (Tables S3 and S5). Results are depicted as semicolon lines in Figures 6c,d for 4VP-CSP and MAA-CSP, respectively. The associated measurement points, as determined by reflection spectroscopy, are indicated by circles. In both cases, measured peak wavelengths matched the calculated values with small standard deviations of 7 and 8 nm for the 4VP-CSP and the MAA-CSP, respectively. Given the high conformity with the theoretical color change and visible blue-shift, a pronounced mechanochromic behavior was proven.

In summary of this section, it was shown that the materials exhibit distinct goniochromic and mechanochromic behavior. In combination with the previously investigated pH-responsiveness, both systems investigated herein are simultaneously responsive to three stimuli. This multistimuli-responsiveness not only broadens application potentials in the field of smart sensing and monitoring but also facilitates advanced anticounterfeiting applications: while angle-depend-

ent colors, watermarks, etc. alone are widely used as security labels, they can be easily duplicated nowadays. The system developed herein resembles a three-level security system and cannot be replicated without precise knowledge about the underlying chemistry. A direct benefit of goniochromism and mechanochromism as authentication features is the easy accessibility, turning or stretching by hand is sufficient to trigger the color change.

4. CONCLUSIONS

In conclusion, we presented a convenient synthesis and processing route for the preparation of pH-responsive and mechanochromic opal films with an iridescent structural color. The functional comonomers 4VP and MAA were incorporated during particle synthesis via emulsion polymerization in starved-feed mode, leading to pH-dependent swelling properties. Besides the pH-responsiveness of the functional comonomers, their suitability for emulsion polymerization and compatibility with BuA as a bulk monomer were decisive for successful synthesis. Opal films were prepared by application of the melt-shear organization technique, during which the particles self-assembled into a highly ordered colloidal photonic crystal. Subsequently, a tailored UV-mediated cross-linking strategy was applied to achieve reversibility of the stimuli-response and to prevent an excessive red-shift of the structural color beyond the visible range. The herein investigated CSP and thereof produced opal films are promising candidates for a plethora of application fields. The combination of pH-responsiveness with goniochromism and mechanochromism makes the materials feasible alternatives for unforgeable security devices as well as advanced sensing, monitoring, and displaying applications. Compared to common anticounterfeiting materials or pH sensors, the films are advantageous foremost due to the inherent sustainability of structural color materials, in terms of their ecofriendliness and longevity. Moreover, the distinct visual response is directly recognizable with a quick response time and without (electronic) signal conversion, while the excellent reversibility allows for material- and cost-effective reusability. Compared to previously reported pH-responsive structural color materials, the powerful melt-shear processing technique enables large-scale production of self-supporting films without a dispersion medium or solvent, which has not been possible before, and stands out for its scalability and suitability for industrial production of stimuli-responsive structural color materials.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.3c17974>.

TEM images of the core particles; zeta potential titrations of the 4VP-CSP and MAA-CSP; tensile tests of films based on the 4VP-CSP and the MAA-CSP; SEM images of films based on the 4VP-CSP and MAA-CSP, together with an associated processing scheme; photographs of the pH-responsive swelling of 4VP-CSP-based films in alkaline media and MAA-CSP-based films in acidic media; calculations of the P4VP-content in the 4VP-CSP; calculations of the effective refractive indices of the 4VP-CSP and MAA-CSP; and calculations of the expected reflection peaks of the 4VP-CSP and MAA-CSP under different angles and strains (PDF)

L

<https://doi.org/10.1021/acsami.3c17974>
ACS Appl. Mater. Interfaces XXXX, XXX, XXX–XXX

Mechanochromic properties in a strain range from 0 to 30% (MP4)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Markus Gallei – Polymer Chemistry, Saarland University, Saarbrücken 66123, Germany; Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, Saarbrücken 66123, Germany; orcid.org/0000-0002-3740-5197; Email: markus.gallei@uni-saarland.de

Authors

Lukas Siegwardt – Polymer Chemistry, Saarland University, Saarbrücken 66123, Germany
Victoria Glößner – Polymer Chemistry, Saarland University, Saarbrücken 66123, Germany
Anna Boehm – Polymer Chemistry, Saarland University, Saarbrücken 66123, Germany
Marc Schneider – Department of Pharmacy, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology, Saarland University, Saarbrücken 66123, Germany

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/acsami.3c17974>

Author Contributions

The manuscript was written through the contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the group of Prof. Dr. Volker Presser at Leibniz Institute for New Materials (INM, Saarbrücken) and Sebastian Heinz for SEM experiments. The authors thank Florian Frieß and Regina Leiner for TEM experiments. The authors acknowledge the support of Georg Hemkemeier concerning polymer syntheses. The authors thank Armin Novak for particle titration.

REFERENCES

- (1) Li, M.; Lyu, Q.; Peng, B.; Chen, X.; Zhang, L.; Zhu, J. Bioinspired Colloidal Photonic Composites: Fabrications and Emerging Applications. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, No. e2110488.
- (2) Vatankeh-Varnosfaderani, M.; Keith, A. N.; Cong, Y.; Liang, H.; Rosenthal, M.; Sztucki, M.; Clair, C.; Magonov, S.; Ivanov, D. A.; Dobrynin, A. V.; Sheiko, S. S. Chameleon-like Elastomers with Molecularly encoded Strain-Adaptive Stiffening and Coloration. *Science* **2018**, *359* (6383), 1509–1513.
- (3) Hou, X.; Li, F.; Song, Y.; Li, M. Recent Progress in Responsive Structural Color. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13* (13), 2885–2900.
- (4) Dumanli, A. G.; Savin, T. Recent Advances in the Biomimicry of Structural Colours. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (24), 6698–6724.
- (5) Isapour, G.; Lattuada, M. Multiresponsive Photonic Microspheres Formed by Hierarchical Assembly of Colloidal Nanogels for Colorimetric Sensors. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (4), 3389–3396.
- (6) Qi, Y.; Zhang, S. Recent Advances in Multifunctional Shape Memory Photonic Crystals and Practical Applications. *Nano Res.* **2024**, *17*, 79.
- (7) Cai, Z.; Li, Z.; Ravaine, S.; He, M.; Song, Y.; Yin, Y.; Zheng, H.; Teng, J.; Zhang, A. From Colloidal Particles to Photonic Crystals: Advances in Self-Assembly and their emerging Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (10), 5898–5951.

- (8) Wei, J.; Aeby, X.; Nyström, G. Printed Structurally Colored Cellulose Sensors and Displays. *Adv. Mater. Technol.* **2023**, *8* (1), 2200897 DOI: [10.1002/admt.202200897](https://doi.org/10.1002/admt.202200897).
- (9) Hong, W.; Yuan, Z.; Chen, X. Structural Color Materials for Optical Anticounterfeiting. *Small* **2020**, *16* (16), No. e1907626.
- (10) Wang, W.; Zhou, Y.; Yang, L.; Yang, X.; Yao, Y.; Meng, Y.; Tang, B. Stimulus-Responsive Photonic Crystals for Advanced Security. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (40), 2204744 DOI: [10.1002/adfm.202204744](https://doi.org/10.1002/adfm.202204744).
- (11) Ding, T.; Cao, G.; Schäfer, C. G.; Zhao, Q.; Gallei, M.; Smoukov, S. K.; Baumberg, J. J. Revealing Invisible Photonic Inscriptions: Images from Strain. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (24), 13497–13502.
- (12) Wang, Z.; Meng, F.; Zhang, S.; Meng, Y.; Wu, S.; Tang, B. Robust, Portable, and Specific Water-Response Silk Film with Noniridescent Pattern Encryption for Information Security. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (50), 56413–56423.
- (13) Isapour, G.; Lattuada, M. Bioinspired Stimuli-Responsive Color-Changing Systems. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (19), No. e1707069.
- (14) Schertel, L.; Magkiriadou, S.; Yazhgur, P.; Demirörs, A. Manufacturing Large-scale Materials with Structural Color. *Chimia* **2022**, *76* (10), 833.
- (15) Finlayson, C. E.; Baumberg, J. J. Generating Bulk-Scale Ordered Optical Materials Using Shear-Assembly in Viscoelastic Media. *Materials* **2017**, *10* (7), 688.
- (16) Siegwardt, L.; Gallei, M. Complex 3D-Printed Mechanochromic Materials with Iridescent Structural Colors Based on Core-Shell Particles. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33* (15), 2213099 DOI: [10.1002/adfm.202213099](https://doi.org/10.1002/adfm.202213099).
- (17) Gallei, M. Functional Polymer Opals and Porous Materials by Shear-Induced Assembly of Tailor-Made Particles. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39* (4), 1700648.
- (18) Manoharan, V. N.; Stephenson, A. B. A Field Guide to Angle-Independent Structural Color. *Phys. Today* **2021**, *74* (1), 62–63.
- (19) Schäfer, C. G.; Winter, T.; Heidt, S.; Dietz, C.; Ding, T.; Baumberg, J. J.; Gallei, M. Smart Polymer Inverse-Opal Photonic Crystal Films by Melt-Shear Organization for Hybrid Core-Shell Architectures. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (10), 2204–2214.
- (20) Schländer, A. M.; Gallei, M. Temperature-Induced Coloration and Interface Shell Cross-Linking for the Preparation of Polymer-Based Opal Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (47), 44764–44773.
- (21) Schäfer, C. G.; Vowinkel, S.; Hellmann, G. P.; Herdt, T.; Contiu, C.; Schneider, J. J.; Gallei, M. A Polymer Based and Template-Directed Approach towards Functional Multidimensional Micro-Structured Organic/Inorganic Hybrid Materials. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (37), 7960.
- (22) Boehm, A. K.; Ionescu, E.; Koch, M.; Gallei, M. Combining Soft Polysilazanes with Melt-Shear Organization of Core-Shell Particles: On the Road to Polymer-Templated Porous Ceramics. *Molecules* **2019**, *24* (19), 3553.
- (23) Boehm, A. K.; Husmann, S.; Besch, M.; Janka, O.; Presser, V.; Gallei, M. Porous Mixed-Metal Oxide Li-Ion Battery Electrodes by Shear-Induced Co-assembly of Precursors and Tailored Polymer Particles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (51), 61166–61179.
- (24) Zhao, Q.; Finlayson, C. E.; Snowsall, D. R.; Haines, A.; Schäfer, C. G.; Spahn, P.; Hellmann, G. P.; Petukhov, A. V.; Herrmann, L.; Burdet, P.; Midgley, P. A.; Butler, S.; Mackley, M.; Guo, Q.; Baumberg, J. J. Large-scale Ordering of Nanoparticles Using Viscoelastic Shear Processing. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11661.
- (25) Siegwardt, L.; Gallei, M. Overcoming thermal instability of polymeric Core-Shell-Particles: Advanced Processing Options for the Preparation of Stimuli-Responsive Structural Color Materials. *J. Chem. Eng.* **2024**, *480*, No. 148168.
- (26) Sanders, J. V. Colour of Precious Opal. *Nature* **1964**, *204* (4964), 1151–1153.
- (27) von Freymann, G.; Kitaev, V.; Lotsch, B. V.; Ozin, G. A. Bottom-up Assembly of Photonic Crystals. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (7), 2528–2554.

M

<https://doi.org/10.1021/acsami.3c17974>
 ACS Appl. Mater. Interfaces XXXX, XXX, XXX–XXX

- (28) Gonzalez-Urbina, L.; Baert, K.; Kolaric, B.; Perez-Moreno, J.; Clays, K. Linear and Nonlinear Optical Properties of Colloidal Photonic Crystals. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2268–2285.
- (29) Spahn, P.; Finlayson, C. E.; Etah, W. M.; Snoswell, D. R. E.; Baumberg, J. J.; Hellmann, G. P. Modification of the Refractive-Index Contrast in Polymer Opal Films. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (24), 8893.
- (30) Schäfer, C. G.; Viel, B.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M.; Gallei, M. Thermo-Cross-Linked Elastomeric Opal Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (21), 10623–10632.
- (31) Schäfer, C. G.; Lederle, C.; Zentel, K.; Stühn, B.; Gallei, M. Utilizing Stretch-Tunable Thermochromic Elastomeric Opal Films as Novel Reversible Switchable Photonic Materials. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35* (21), 1852–1860.
- (32) Schäfer, C. G.; Smolin, D. A.; Hellmann, G. P.; Gallei, M. Fully Reversible Shape Transition of Soft Spheres in Elastomeric Polymer Opal Films. *Langmuir* **2013**, *29* (36), 11275–11283.
- (33) Viel, B.; Ruhl, T.; Hellmann, G. P. Reversible Deformation of Opal Elastomers. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (23), 5673–5679.
- (34) Winter, T.; Bitsch, M.; Müller, F.; Voskian, S.; Hatton, T. A.; Jacobs, K.; Presser, V.; Gallei, M. Redox-Responsive 2-Aminoanthraquinone Core–Shell Particles for Structural Colors and Carbon Capture. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3* (9), 4651–4660.
- (35) Winter, T.; Su, X.; Hatton, T. A.; Gallei, M. Ferrocene-Containing Inverse Opals by Melt-Shear Organization of Core/Shell Particles. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39* (22), No. e1800428.
- (36) Scheid, D.; Lederle, C.; Vowinkel, S.; Schäfer, C. G.; Stühn, B.; Gallei, M. Redox- and Mechanochromic Response of Metallopolymer-Based Elastomeric Colloidal Crystal Films. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (14), 2583.
- (37) Scheid, D.; Stock, D.; Winter, T.; Gutmann, T.; Dietz, C.; Gallei, M. The Pivotal Step of Nanoparticle Functionalization for the Preparation of Functional and Magnetic Hybrid Opal Films. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (11), 2187–2196.
- (38) Schäfer, C. G.; Biesalski, M.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M.; Gallei, M. Paper-Supported Elastomeric Opal Films for Enhanced and Reversible Solvatochromic Response. *J. Nanophotonics* **2013**, *7* (1), No. 070599.
- (39) Schäfer, C. G.; Gallei, M.; Zahn, J. T.; Engelhardt, J.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M. Reversible Light-, Thermo-, and Mechano-Responsive Elastomeric Polymer Opal Films. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (11), 2309–2318.
- (40) Bitsch, M.; Boehm, A. K.; Grandjean, A.; Jung, G.; Gallei, M. Embedding Photoacids into Polymer Opal Structures: Synergistic Effects on Optical and Stimuli-Responsive Features. *Molecules* **2021**, *26* (23), 7350.
- (41) Kocak, G.; Tuncer, C.; Bütün, V. pH-Responsive Polymers. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (1), 144–176.
- (42) Chen, J. K.; Chang, C. J. Fabrications and Applications of Stimulus-Responsive Polymer Films and Patterns on Surfaces: A Review. *Materials (Basel)* **2014**, *7* (2), 805–875.
- (43) Franck-Lacaze, L.; Siatat, P.; Huguet, P. Determination of the pKa of Poly (4-vinylpyridine)-Based Weak Anion Exchange Membranes for the Investigation of the Side Proton Leakage. *J. Membr. Sci.* **2009**, *326* (2), 650–658.
- (44) Ferruti, P.; Barbucci, R. Linear Amino Polymers: Synthesis, Protonation and Complex Formation. In *Polymerization Reactions*, 1984; Springer Berlin Heidelberg: pp 55–92.
- (45) Zhao, C.; Nie, S.; Tang, M.; Sun, S. Polymeric pH-Sensitive Membranes - A Review. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (11), 1499–1520.
- (46) Chern, C. S. Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31* (5), 443–486.
- (47) Lovell, P. A.; Schork, F. J. Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules* **2020**, *21* (11), 4396–4441.
- (48) Ofridam, F.; Tarhini, M.; Lebaz, N.; Gagnière, É.; Mangin, D.; Elaissari, A. pH-Sensitive Polymers: Classification and some fine Potential Applications. *Polym. Adv. Technol.* **2021**, *32* (4), 1455–1484.
- (49) Huang, Y.; Zhou, J.; Su, B.; Shi, L.; Wang, J.; Chen, S.; Wang, L.; Zi, J.; Song, Y.; Jiang, L. Colloidal Photonic Crystals with narrow Stopbands assembled from Low-Adhesive Superhydrophobic Substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (41), 17053–17058.
- (50) Wang, J.; Sun, Y.; Jia, P.; Su, J.; Zhang, X.; Wu, N.; Yu, H.; Song, Y.; Zhou, J. Wearable Nanocomposite Hydrogel Temperature Sensor based on Thermally-Switchable and Mechanical-Deformation-Insensitive Structural Colors. *Chem. Eng. J.* **2023**, *476*, No. 146602.
- (51) He, X.; Gu, Y.; Yu, B.; Liu, Z.; Zhu, K.; Wu, N.; Zhao, X.; Wei, Y.; Zhou, J.; Song, Y. Multi-Mode Structural-Color Anti-Counterfeiting Labels based on Physically Unclonable Amorphous Photonic Structures with convenient Artificial Intelligence Authentication. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (45), 14069–14074.
- (52) Li, Y.; Mao, Y.; Wang, J.; Liu, Z.; Jia, P.; Wu, N.; Yu, H.; Wang, J.; Song, Y.; Zhou, J. Cracking enabled Unclonability in Colloidal Crystal Patterns Authenticated with Computer Vision. *Nanoscale* **2022**, *14* (24), 8833–8841.
- (53) Fenzl, C.; Hirsch, T.; Wolfbeis, O. S. Photonic Crystals for Chemical Sensing and Biosensing. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, *53* (13), 3318–3335.
- (54) Ge, J.; Yin, Y. Responsive Photonic Crystals. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50* (7), 1492–1522.
- (55) Islam, M. R.; Lu, Z.; Li, X.; Sarker, A. K.; Hu, L.; Choi, P.; Li, X.; Hakobyan, N.; Serpe, M. J. Responsive Polymers for Analytical Applications: A Review. *Anal. Chim. Acta* **2013**, *789*, 17–32.
- (56) Pursiainen, O. L. J.; Baumberg, J. J.; Winkler, H.; Viel, B.; Spahn, P.; Ruhl, T. Shear-Induced Organization in Flexible Polymer Opals. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (8), 1484–1487.
- (57) Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. *Polymer Handbook*; John Wiley & Sons, 1999.
- (58) Katritzky, A. R.; Sild, S.; Karelson, M. Correlation and Prediction of the Refractive Indices of Polymers by QSPR. *J. Chem. Inf. Comput.* **1998**, *38* (6), 1171–1176.
- (59) Xu, J.; Chen, B.; Zhang, Q.; Guo, B. Prediction of Refractive Indices of Linear Polymers by a Four-Descriptor QSPR Model. *Polymer* **2004**, *45* (26), 8651–8659.
- (60) Pursiainen, O. L. J.; Baumberg, J. J.; Winkler, H.; Viel, B.; Spahn, P.; Ruhl, T. Nanoparticle-tuned Structural Color from Polymer Opals. *Opt. Express* **2007**, *15* (15), 9553–9561.
- (61) Wunderlich, B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*; Springer Berlin, 2005.
- (62) Hiemenz, P. C.; Lodge, T. P. *Polymer chemistry*; CRC Press Boca Raton, 2007.
- (63) Siegel, R. A.; Firestone, B. A. pH-Dependent Equilibrium Swelling Properties of Hydrophobic Polyelectrolyte Copolymer Gels. *Macromolecules* **1988**, *21* (11), 3254–3259.
- (64) De, S. K.; Aluru, N. R.; Johnson, B.; Crone, W. C.; Beebe, D. J.; Moore, J. Equilibrium Swelling and Kinetics of pH-Responsive Hydrogels: Models, Experiments, and Simulations. *J. Microelectromech. Syst.* **2002**, *11* (5), 544–555.
- (65) Rodriguez, B.; Wolfe, M.; Fryd, M. Nonuniform Swelling of Alkali Swellable Microgels. *Macromolecules* **1994**, *27* (22), 6642–6647.
- (66) Schertel, L.; Siedentop, L.; Meijer, J. M.; Keim, P.; Aegerter, C. M.; Aubry, G. J.; Maret, G. The Structural Colors of Photonic Glasses. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7* (15), 1900442 DOI: 10.1002/adom.201900442.
- (67) Schoener, C. A.; Hutson, H. N.; Peppas, N. A. pH-Responsive Hydrogels with Dispersed Hydrophobic Nanoparticles for the Delivery of Hydrophobic Therapeutic Agents. *Polym. Int.* **2012**, *61* (6), 874–879.
- (68) Foss, A. C.; Goto, T.; Morishita, M.; Peppas, N. A. Development of Acrylic-Based Copolymers for Oral Insulin Delivery. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2004**, *57* (2), 163–169.
- (69) Liu, L.; Du, P.; Zhao, X.; Zeng, J.; Liu, P. Independent Temperature and pH Dual-Stimuli Responsive Yolk/Shell Polymer Microspheres for Controlled Release: Structural Effect. *Eur. Polym. J.* **2015**, *69*, 540–551.
- (70) Ruhl, T.; Hellmann, G. P. Colloidal Crystals in Latex Films: Rubbery Opals. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202* (18), 3502–3505.

4.2 Cellulose als Additiv für Kern-Schale-Partikel

Structural Colors Derived from the Combination of Core-Shell Particles with Cellulose

Regina Leiner, Lukas Siegwardt, Catarina Ribeiro, Jonas Dörr, Christian Dietz, Robert W. Stark, Markus Gallei

Veröffentlicht in *Advanced Photonics Research*

Online-Version und Supporting Information: <https://doi.org/10.1002/adpr.202400091>

Verwendet mit Genehmigung, Copyright © 2024 John Wiley and Sons.

Der Eigenanteil an dieser Publikation beträgt 30%

| | |
|-------------------|---|
| Regina Leiner: | Konzeptentwicklung, Methodik, Synthese, Materialverarbeitung, Analytik, Visualisierung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation |
| Lukas Siegwardt: | Methodik, Materialverarbeitung, Analytik, Überarbeitung der Publikation |
| Catarina Ribeiro: | Methodik, Analytik, Visualisierung, Überarbeitung der Publikation |
| Jonas Dörr: | Methodik, Synthese, Überarbeitung der Publikation |
| Christian Dietz: | Methodik, Analytik, Visualisierung, Überarbeitung der Publikation |
| Robert W. Stark: | Projektleitung und -mittelakquisition, Methodik, Überarbeitung der Publikation |
| Markus Gallei: | Projektleitung und -mittelakquisition, Konzeptentwicklung, Visualisierung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation |

In dieser Arbeit wurde Cellulose als funktionales Additiv in CSP-basierten Materialien untersucht. Als Ausgangsmaterial mussten geeignete Partikel synthetisiert werden. Dazu wurden etablierte Verfahrenstechniken zur schrittweisen Emulsionspolymerisation von CSP im *starved-feed* Modus angewendet. Zuerst erfolgte die Synthese der vernetzten PS-Kerne. Die weiche Schale wurde anschließend über Pfropfanker kovalent an die Kernpartikel angebunden. Zur Synthese der ersten beiden Partikelchargen wurde PEA als Schalenpolymer verwendet, für eine dritte und vierte Charge hingegen P(EA-co-HEMA). Die Wahl von PHEMA als Copolymer begründete sich durch potenzielle Wechselwirkungen der polaren Hydroxygruppen mit der additivierten Cellulose.

Um den Einfluss auf die Selbstanordnung von CSP zu untersuchen, wurden die Partikelemulsionen mit Cellulosefasern versetzt. Durch Trocknung der Dispersionen wurden Komposite mit 5-50 wt%

Cellulose erhalten. Dabei arrangierten sich die CSP in einer hexagonal geordneten Struktur auf den Fasern. Mikroskopische Adhäsionsmessungen zwischen CSP und Cellulose bewiesen eine hohe Affinität und Kompatibilität der beiden Komponenten. Darüber hinaus konnten Indikationen für Wechselwirkungen der Cellulosefasern mit den HEMA-Funktionalitäten gewonnen werden.

In einem zweiten Verfahren wurden bis zu 10 wt% mikrokristalline Cellulose (MCC) durch Extrusion in der lyophilisierten Partikelmasse dispergiert. Anschließend wurden die additivierten CSP durch Anwendung des Schmelze-Scher Verfahrens zu Opalfilmen verpresst. Durch Funktionalisierung der MCC mit einem Fluoreszenzfarbstoff konnte die homogene Verteilung in den Opalfilmen optisch nachgewiesen werden. Die Strukturfarbe der Filme wurde durch die Inkorporation der MCC nicht beeinflusst; die Selbstanordnung der Kerne wurde demnach nicht gestört.

Unter sichtbarem Licht zeigten die Opalfilme eine türkis-grüne Mischfarbe aus der gelben Fluoreszenz und der blauen Strukturfarbe. Unter UV-Licht dominierte hingegen die Fluoreszenzfarbe. Neben der charakteristischen Winkelabhängigkeit und der intrinsischen Mechanochromie der Opalfilme boten diese fluoreszenten Eigenschaften zusätzliche Möglichkeiten zur reversiblen Farbänderung der Kompositmaterialien.

Durch die Additivierung mit MCC konnten auch die Oberflächeneigenschaften beeinflusst werden. Mit zunehmendem Gehalt an Cellulose wurde eine zunehmende Hydrophilie detektiert. Dies ermöglichte eine gezielte Einstellung der Benetzungseigenschaften. Darüber hinaus zeigten die Komposite überlegene mechanische Eigenschaften, da Cellulose als verstärkender Füllstoff fungierte. Beispielsweise konnte die Zugfestigkeit der CSP durch Zugabe von 10 wt% MCC um mehr als 60% erhöht werden.

Mit dieser Studie konnte die Eignung von Cellulose als vielversprechendes Additiv für CSP nachgewiesen werden, insbesondere zur Herstellung kompositärer Opalfilme. Die Anordnung der Partikel in eine kolloidal-kristalline Struktur wurde durch die Additivierung nicht gestört. So konnten die vorteilhaften optischen Eigenschaften CSP-basierter Materialien erhalten und funktional ergänzt werden, bei gleichzeitiger Optimierung anderer anwendungsrelevanter Materialeigenschaften.

Structural Colors Derived from the Combination of Core–Shell Particles with Cellulose

Regina Leiner, Lukas Siegardt, Catarina Ribeiro, Jonas Dörr, Christian Dietz, Robert W. Stark, and Markus Gallei*

Combining cellulose-based components with functional materials is highly interesting in various research fields due to the improved strength and stiffness of the materials combined with their low weight. Herein, the mechanical properties of opal films are improved by incorporating cellulose fibers and microcrystalline cellulose. This is evidenced by the increase in tensile strength of 162.8% after adding 10 wt% of microcrystalline cellulose. For this purpose, core–shell particles with a rigid, crosslinked polystyrene core and a soft shell of poly(ethyl acrylate) and poly(ethyl acrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) are synthesized via starved-feed emulsion polymerization. The synthesized particles' well-defined shape, morphology, and thermal properties are analyzed using transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, and differential scanning calorimetry measurements. Free-standing mechanochromic opal films with incorporated cellulose and structural colors are obtained after processing the core–shell particles with cellulose via extrusion and the melt-shear organization technique. The homogeneous distribution of the cellulose within the composite material is investigated using fluorescent-labeled cellulose. The opal film's angle-dependent structural color is demonstrated using reflection spectroscopy.

Mostly as nanocrystals, cellulose is used in a plethora of research in the field of optical material due to the self-assembly of the helicoidal structures or periodically layered structures leading to a structural color.^[1–4] It also features outstanding mechanical, thermal, and wetting properties, depending on the size and the natural resource used to produce the cellulose. Using cellulose to prepare environmentally friendly, functional materials and taking advantage of its intriguing properties is of high interest within the scientific community. Essential features of functional optical materials are the interaction of light with the underlying structures and segments. In the past, researchers were inspired by the optical properties derived from the already-mentioned structural colors found in nature. Famous examples are provided by the morpho butterfly^[5] or the opal gemstone.^[6] The bright reflection effect of these structural colors occurs due to light interference with periodically arranged

1. Introduction

Cellulose is a renewable and biodegradable biopolymer with excellent availability on Earth due to its abundance in biomass.

microstructures, making dye molecules obsolete. Examples of optical materials that mimic the natural structural color are a broad field of research.^[7–9] The most convenient routes to design structurally colored materials based on polymers are drying processes from dispersions of nanoparticles. The hard spheres are arranged on a flat substrate to build colloidal crystals.^[10] To avoid crack formations, combinations with sol–gel chemistry are known for synthesizing particle-based polymer films.^[11,12] Other examples of opal film formation are the organization techniques focusing on core–shell particles (CSPs).^[13,14] The particles feature an elastomeric, and therefore soft shell, which can be pressed through the melt-shear technique at elevated temperatures, allowing the shell to flow, forming a continuous matrix around the core particles. As a rigid core material is used, the core particles do not deform during the processing and arrange due to the shear forces into a colloidal crystal lattice. Due to the periodicity in the arrangement of the particles, a structural color of the processed film is obtained if the core and the surrounding shell material possess different refractive indices.^[9,15–17] Following the Bragg–Snell law, the reflected wavelength depends not only on the effective refractive index and the lattice constant of the colloidal crystal but also on the angle of the incident light. This leads to an angle dependency of the reflected color. The mentioned lattice constant is, in the case of a material

R. Leiner, L. Siegardt, J. Dörr, M. Gallei
Polymer Chemistry
Saarland University
Campus C4 2, Saarbrücken 66123, Germany
E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de

C. Ribeiro, C. Dietz, R. W. Stark
Physics of Surfaces, Institute of Materials Science
Technical University of Darmstadt
Peter-Grünberg-Straße 2, Darmstadt 64287, Germany

M. Gallei
Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability
Saarland University
Campus C4 2, Saarbrücken 66123, Germany

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/adpr.202400091>.

© 2024 The Author(s). Advanced Photonics Research published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/adpr.202400091

made of CSPs, correlated to the particle diameter as it determines the distance between each particle. Under the influence of, for instance, mechanical deformation, this lattice constant changes due to the softening behavior of the shell material and the so-induced displacement of the particles. These changes in the microstructure while maintaining periodicity lead to a mechanochromic color change, rendering the material attractive for smart sensors.^[9,18,19]

It is possible to use reinforcement agents as an additive to further improve the aim for the desired thermal and mechanical properties of polymer-based opal materials. For instance, nanocellulose is widely used as an additive in nanocomposites.^[20,21] Also, examples of the incorporation of microcrystalline cellulose (MCC) as a reinforcement agent are widely discussed in the literature, for instance, in rubber compounds, with PLA as the matrix or to obtain superabsorbent polymers.^[22–24] Besides the effects on the tensile strength, the glass transition temperature, and the rheology,^[25,26] the wetting behavior of a compound is also influenced by the addition of the polar cellulose polymer.^[27]

Within the present study, the advantage of cellulose and its influence on the mechanical and thermal properties^[20] is used in the fabrication of cellulose-incorporated opal films. For this purpose, tailor-made CSPs containing polystyrene (PS) as cores and poly(ethyl acrylate) (PEA) and poly(ethyl acrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) (PEA-co-PHEMA) as shell material are synthesized via emulsion polymerization. To obtain a polymer opal film, melt-shear processing is applied, leading to a mechanochromic structural color of the free-standing film as the particles arrange into a colloidal crystal. Cellulose fibers and modified cellulose microcrystals are used as additives during the formation of the opal films to investigate the effect of the cellulose on the tailored CSP-based films. After processing, the obtained opal films are analyzed to determine the influence of the incorporated cellulose on the optical properties, the wetting behavior, and the mechanical stability.

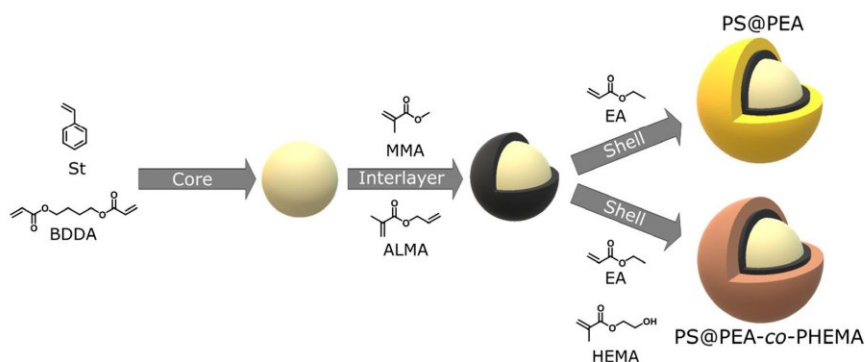
2. Polymer Synthesis and Characterization

In this study, cellulose-incorporated opal films were produced by applying the melt-shear process of core–interlayer–shell particles

(CSPs) mixed with cellulose. The CSPs were fabricated via starved-feed emulsion polymerization according to previous works with varying defined sizes to obtain different structural colors due to the difference in the distance between the core particles within the colloidal crystal structure.^[9,15,16] Onto the surface of the rigid polystyrene (PS) cores, crosslinked with butanediol diacrylate (BDDA), an interlayer consisting of poly(methyl methacrylate-co-allyl methacrylate) (PMMA-co-PALMA) was polymerized. Two variations of CSPs were synthesized, with the first batch using poly(ethyl acrylate) (PEA) as the outer shell. Those CSPs are labeled PS@PEA. In the second batch synthesis, an outer shell of the copolymer poly(ethyl acrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) (PEA-co-PHEMA) was chosen for reasons of possible interactions between the particles and the later added cellulose, resulting in the particles PS@PEA-co-PHEMA. **Scheme 1** shows the preparation route of the crosslinked PS particles and both variations of CSPs.

The core particles, consisting of polystyrene cross-linked with BDDA, were first prepared via starved-feed emulsion polymerization to synthesize the CSPs. The final synthesized particle batch PS-1 featured a hydrodynamic diameter of 185 ± 11 nm, measured via dynamic light scattering (DLS). The size of the particles was also empirically determined via transmission electron microscopy (TEM) measurements, leading to an average size of 164 ± 10 nm (**Figure 1a**).

Two batches of PS particles, PS-1 and PS-2 (cf. Figure S1 in the Supporting Information for further analytical data), were used as core material for polymerizing an interlayer and the outer shell, composed of pure PEA (PS@PEA). Via DLS measurements of the samples, the size evolution of the particles PS-1 after each emulsion polymerization step was visualized, as shown in Figure 1a. Comparing the hydrodynamic diameter of the synthesized CSP PS@PEA-1 of 244 ± 12 nm with the initially used PS-1 cores (185 ± 11 nm), the final CSPs contain an outer shell with a volume fraction of 56 vol%. TEM images show the uniformity of the particles after polymerization of the shell concerning the shape and the dispersity (**Figure 1c**). The diameter of the CSPs in the dried state is 193 ± 12 nm. Compared with the TEM results of the core particles of 164 ± 10 nm, this corresponds to a volume fraction of 39% shell. The glass transition temperature of the PS



Scheme 1. Synthesis of CSPs using crosslinked polystyrene (with butanediol diacrylate) as core material, PMMA-co-PALMA as interlayer, and PEA (top strategy) or PEA-co-PHEMA (bottom strategy) as the outer shell.

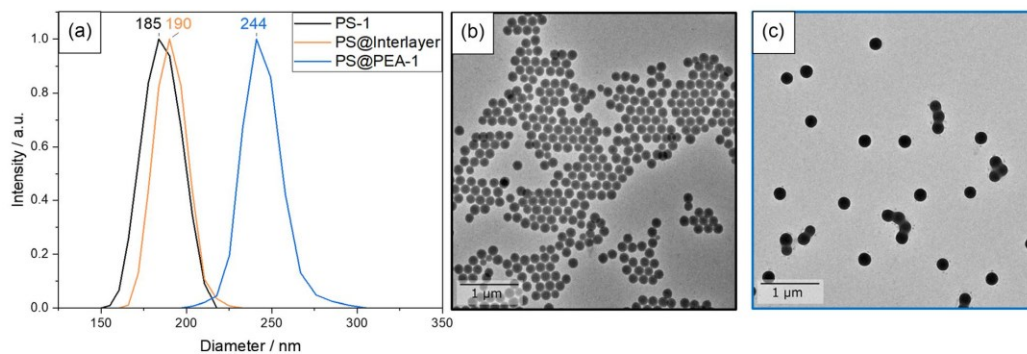


Figure 1. Analyses of the PS@PEA-1 particles. a) DLS measurements of diluted samples after different reaction steps. b) TEM images of the PS-1 cores c) and the PS@PEA-1 CSPs.

Table 1. Overview of the sizes of the synthesized CSPs.

| | Core diameter [nm] | | CSP diameter [nm] | | Core ratio [vol%] | |
|-------------------|--------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|-----|
| | DLS | TEM | DLS | TEM | DLS | TEM |
| PS@PEA-1 | 185 ± 11 | 164 ± 10 | 244 ± 12 | 193 ± 12 | 44 | 61 |
| PS@PEA-2 | 177 ± 10 | 106 ± 11 | 201 ± 10 | 156 ± 13 | 68 | 31 |
| PS@PEA-co-PHEMA-1 | 205 ± 13 | 183 ± 18 | 235 ± 13 | 233 ± 11 | 66 | 48 |
| PS@PEA-co-PHEMA-2 | 179 ± 13 | 157 ± 4 | 283 ± 25 | 223 ± 38 | 25 | 35 |

core is visible at 114 °C via differential scanning calorimetry (DSC), whereas the shell material shows a T_g of -8 °C (Figure S2). Parallel to this synthesis, a second batch of PS@PEA CSPs was synthesized using PS-2. The sizes of both particle batches were investigated via DLS and TEM (cf. Figure 1 and Figure S1 in the Supporting Information). Their respective calculated amount of the core is given in Table 1.

Comparable to the synthesis of the CSPs featuring a shell of pure PEA, other batches of particles were synthesized, using not only ethyl acrylate but also 3 wt% of hydroxyethyl methacrylate (HEMA) as comonomer for the outer shell. The choice of PHEMA as a shell copolymer increased possible interactions with cellulose fibers^[28,29] for the intended subsequent introduction into the particle-based film. Equally to the CSPs of PS@PEA, two different batches were synthesized, using PS-3 and PS-4 as core material (Figure S3 and S4 in the Supporting Information). The sizes and compositions of the different synthesized core particles and the corresponding CSPs are compiled in Table 1.

3. Self-Assembly of Cellulose-Based Materials During Opal Film Formation

3.1. Combining the CSPs with Cellulose Fibers in the Dried State

To investigate the self-assembly of the CSPs in the presence of the cellulose fibers in the dried state, two batches of CSPs were used. The PS@PEA-2 emulsion with a solid content of 11% was

mixed with different amounts of the cellulose fiber suspension with a concentration of 6 g L^{-1} , followed by the evaporation of the dispersion medium to obtain composites with a cellulose content of 5 and 50 wt%. The resulting dried mixtures were analyzed via SEM to visualize the distribution of the particles within the cellulose-based materials. The prepared composite materials were compared to the materials derived by the emulsion of CSPs containing a shell with PHEMA (PS@PEA-co-PHEMA-1), as shown in Figure 2. An image of the pure cellulose fibers in the absence of particles is shown in Figure S5 in the Supporting Information.

The scanning electron microscopy (SEM) images of the CSPs without cellulose fibers show that the particles self-assembled into hexagonally arranged layers. The CSPs containing PEA and PEA-co-PHEMA as the shell materials showed differences in the surface morphology of the particles under the electron beam. The particles containing only PEA in the outer shell were distinguishable from one another due to the sharper outlines of the monodisperse particles. PHEMA as a copolymer in the shell led to more indistinct outlines as the CSPs softened faster under the electron beam than the PEA particles. As 5 wt% cellulose fibers were added to the particles, the CSPs were arranged on the surface of the cellulose fibers rather than drying separately from the fibers. It is possible that the particles could adhere to the fiber surface due to the coarse surface structure of the fibers. Increasing the number of cellulose fibers to 50 wt%, the hexagonal assembly of the particles onto the cellulose fibers was still present even at this high cellulose fiber content. To further demonstrate the arrangement of the PEA-co-PHEMA particles at the cellulose fibers, the fibers were immersed into the

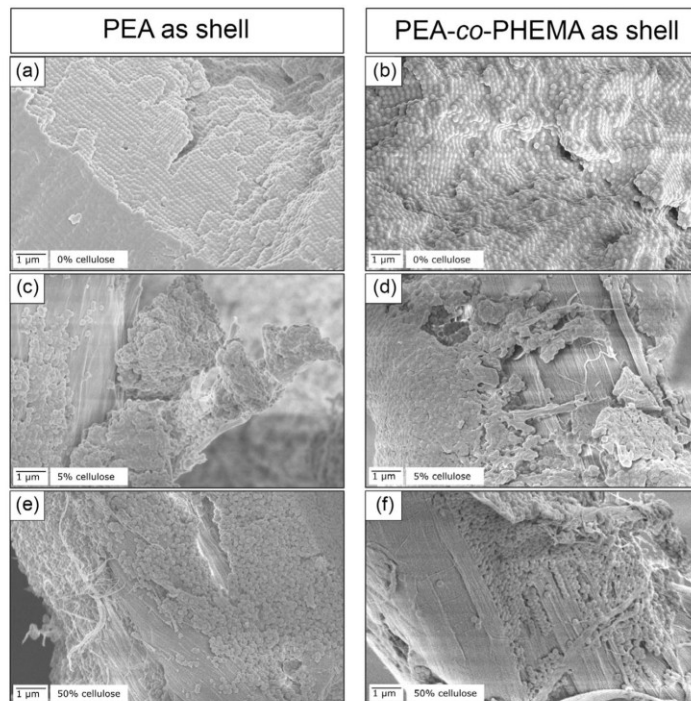


Figure 2. SEM images of the CSPs with PEA (left) and PEA-co-PHEMA (right) as shell material mixed with varying content of cellulose fibers (a, b: 0 wt%, c, d: 5 wt%, e, f: 50 wt%).

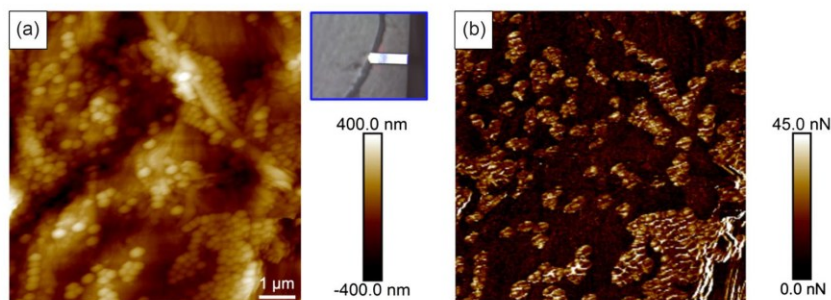


Figure 3. a) AFM topography image of PEA-co-PHEMA particles adsorbed on a single cotton linter cellulose fiber. b) Corresponding adhesion image in which particles stand out from the fiber. The inset (blue framed optical image) shows the measurement position where the AFM image was taken.

particle solution by drop casting (see Experimental Section). **Figure 3** shows an atomic force microscopy (AFM) image taken in the middle of the fiber after drying the dispersion of the PEA-co-PHEMA shell particles. The topographic image (Figure 3a) exhibited a homogeneous distribution of particles within the arbitrarily selected area comprising agglomerates at the amorphous regions of the cellulose fiber. The corresponding adhesion image (Figure 3b) clearly showed distinct adhesion values for the

PEA-co-PHEMA particles compared to the adhesion values for the cellulose fiber. The dense distribution of the adhered particles showed their affinity to the fibers, similar to the results in Figure 2. However, a distinct influence of the hydroxy moieties close to the cellulose fiber surface cannot be accentuated here, as surface roughness and residual polar moieties from the initiator stemming from the emulsion polymerization might also play a crucial role. In the following and for the investigation of the

optical properties, the PEA- and PEA-co-PHEMA-containing core-shell particles are not distinguished, as neither the order at the fibers' surfaces nor the refractive index of the different polymethacrylates were different.

In conclusion to the SEM and AFM studies, the adhesion and hexagonal arrangement of the CSPs onto the fibers featured a specific interaction of the particle shell to the fibers' surface. Even at a high content of cellulose fibers of 50 wt%, the assembly of the particles was observed.

3.2. Opal Film Formation in the Presence of Microcrystalline Cellulose

To investigate the combination of MCC with polymer opal materials similarly, the CSPs were extruded, and the extruder strands were further processed applying the melt-shear organization method. A simplified scheme of this process is shown in Figure S6. MCC was added during extrusion to incorporate cellulose into these films to guarantee a homogeneous distribution within the material. To visualize the cellulose microcrystals and their distribution inside the material, they were covalently modified with the fluorescent label fluorescein by following the synthetic route shown in Figure 4a. Inspired by the previously reported functionalization of porous polymer microparticles containing primary hydroxyl groups,^[30] an adapted protocol was applied to introduce fluorescein as its isothiocyanate derivative by addition reaction to the free hydroxyl groups of the cellulose. The reaction occurred in dimethylacetamide (DMAC) as the appropriate suspension agent for the cellulose and pyridine as the basic suspension medium (see Experimental Section).

After 20 h of stirring at ambient temperature, the yellow-colored product was precipitated and washed with EtOH until the fluorescence of the washing solvent under UV light disappeared. The dried product was analyzed via attenuated total reflection Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy. The corresponding spectrum, shown in Figure 4b, gives the typical signals for cellulose, containing the OH stretching mode at 3100–3550 cm^{-1} , the C–H stretching at 2899 cm^{-1} , and the O–H signal of absorbed water at 1642 cm^{-1} . The signal at 1430 cm^{-1} corresponds to the CH_2 symmetric bending, and at 1373 cm^{-1} , the C–H bending is visible. The C–O–C stretching mode of the ring corresponds to the signal at 1032 cm^{-1} , the signal at 898 cm^{-1} belongs to the C–O–C β -glycosidic linkage, and at 664 cm^{-1} , the O–H vibrations are visible. The absence of an isothiocyanate vibration led to the assumption of successful functionalization and complete removal of the residual isothiocyanate.

Through the functionalization of the MCC with fluorescein, the homogeneous distribution of the cellulose within the CSP films could be proven via analysis of the reflected color of the processed films. After adding 5 wt% of the fluorescein-functionalized MCC, the processed film homogeneously featured a yellow color all over the film stemming from the fluorescent dye, as can be concluded from the photograph in Figure 5. Permitting transmission effects through the film, for example, with the help of a white background, the cellulose-CSP film showed a yellow color compared to the white film, where no cellulose was incorporated (Figure 5a). Suppressing transmission through a black surface, the blue structural color at a wavelength of 488 nm from the periodically arranged CSPs in the pure opal film was apparent in both opal films (Figure 5b,c). While applying

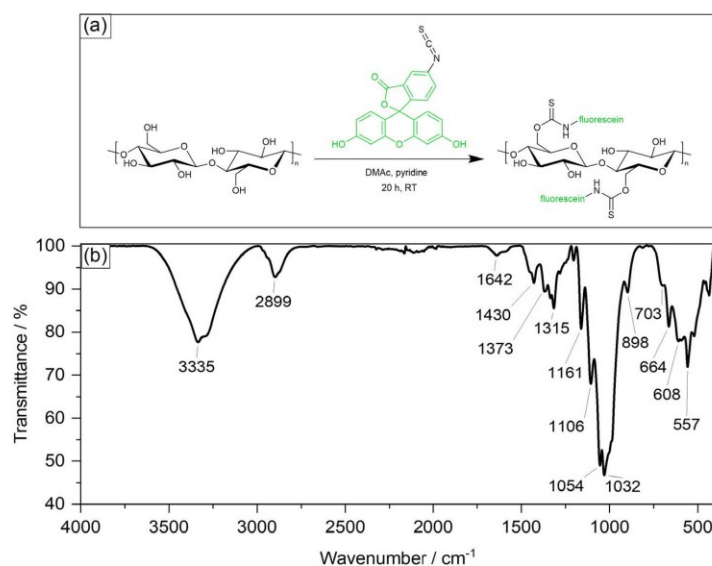


Figure 4. a) Reaction scheme of the functionalization of MCC with fluorescein (marked green) using fluorescein isothiocyanate and b) corresponding ATR-FTIR spectrum of the product.

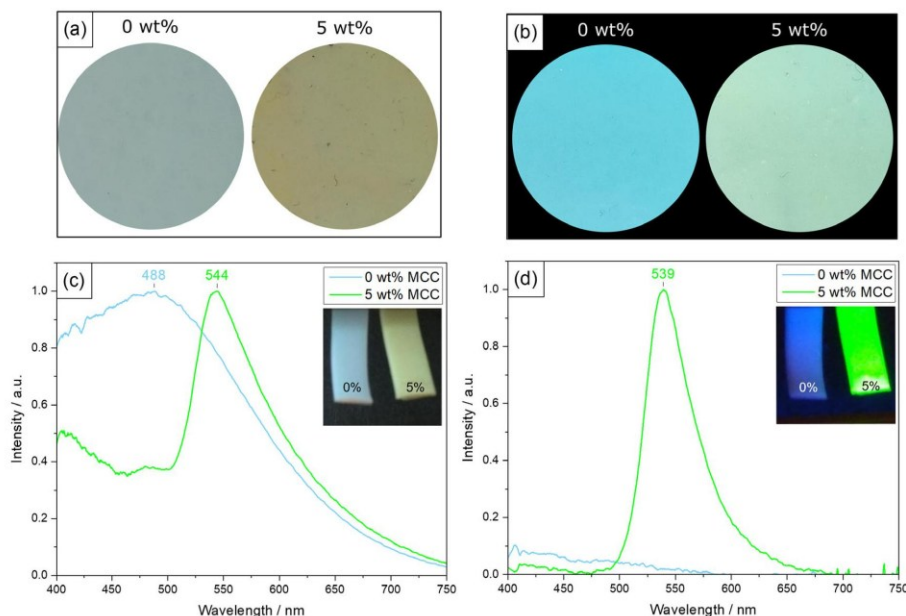


Figure 5. Opal films of PS@PEA-co-PHEMA-2 with incorporated fluorescent MCC using a) a white and b) a black background for different optical effects. c) Normalized reflection spectra under visible light and d) under UV light at 366 nm.

UV irradiation, the functionalized MCC's bright fluorescence at 539 nm was visible (Figure 5d). As the core particles consisted of polystyrene, a weak fluorescent response of the pure polymer material in the blue region was also present. In conclusion, incorporating MCC into the polymer opal films through extrusion led to a homogenous distribution of cellulose within the matrix.

The CSPs containing PEA as the outer shell polymer were mixed with 5.0, 7.5, and 10 wt% of functionalized MCC during extrusion. An amount of 0.03 wt% of carbon black, known to improve the opal structural color of the film, was also added during extrusion.^[31,32] Photographs of the opal films after the applied melt-shear process are depicted in Figure 6a. Contact angle measurements of the processed films displayed decreased contact angle at increasing cellulose content (Figure S7). The increase in hydrophilicity indicated the successful incorporation of the MCC and the influence of the cellulose microcrystals on the wetting behavior of the composite. Comparing the optical properties of the composites with different contents of MCC to the pure polymer film, the structural colors were similar, even after adding 10 wt% of the yellow, fluorescein-modified cellulose. This led to the conclusion that the cellulose was well distributed inside the opal films so that the colloidal crystal structure of the CSPs was not negatively affected. The structural color of the films was further analyzed by measuring the reflection spectra at visible light to prove the angle dependency of the reflective colors. Varying the position of the light source led to the expected blueshift in the emission of these samples, as shown in Figure 6b,c and the Supporting Information (Figure S8). Analyzing the

signals at an angle of the incident light of 50° onto the films containing the fluorescent-labeled MCC, a second peak at 530 nm became visible, corresponding to the emission maxima of the dye.^[33] From these results, it was concluded that the yellow color induced by the addition of the MCC did not interfere with the structural color of the polymer opal film, as carbon black was used.

The structural color also changed after applying mechanical stress to the films. By applying stress, the soft polymer representing the shell material flowed around the rigid cores, rearranging the particles. Due to the Bragg-Snell law, the new distance between the cores led to the structural color change.^[9,34] This mechanochromic behavior of the cellulose-incorporated composites was visible during tensile strength measurements. As shown in Figure 7a, the color of the pure polymer film shifted from a turquoise color to dark blue at increasing elongation ϵ . The sample with 10 wt% incorporated cellulose showed the same blueshift (Figure 7b). The tensile strength measurements exhibited a higher tensile strength of the material with an increasing content of the MCC (Figure 7c). It can, therefore, be concluded that the addition of MCC led to a reinforcement of the composite material. Besides the evaluation of the tensile strength, the elongation behavior of the composites was investigated. As shown in Figure 7c, the elongation of the samples until breakage decreased with an increasing MCC content.

In conclusion, the homogeneous distribution of the MCC influenced the mechanical properties in terms of a higher tensile strength and a decreasing stretching capability.

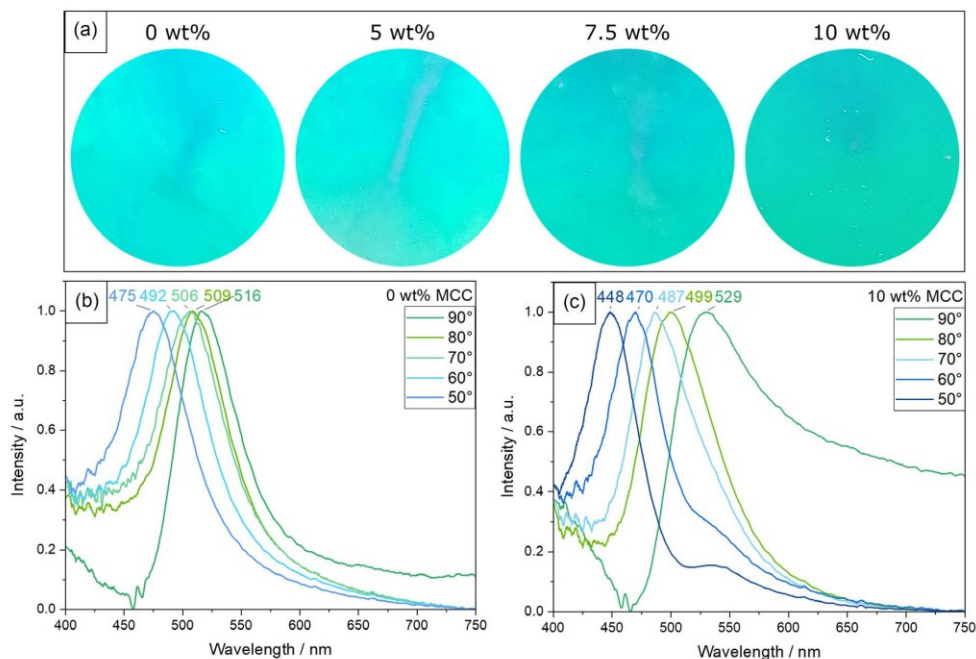


Figure 6. a) Photographs and b,c) normalized angle-dependent reflection spectra of the opal films prepared from PS@PEA-1 CSPs with different amounts of MCC.

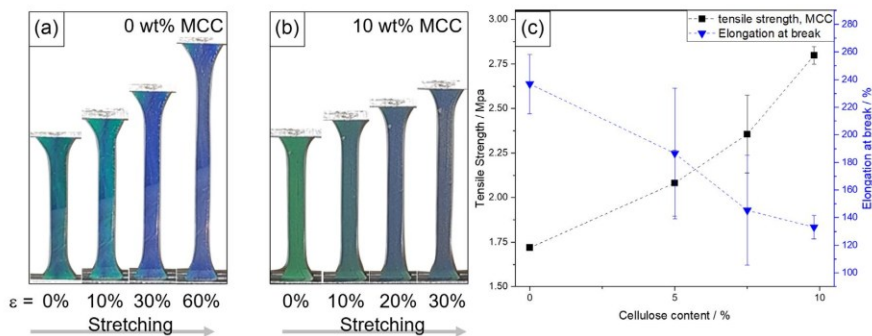


Figure 7. Tensile strength tests of the composites of PS@PEA-1 with incorporated MCC. a) Color change during elongation of the samples with 0 wt% MCC and b) with 10 wt% MCC. c) Influence of the content of MCC on the tensile strength and the elongation at break.

4. Conclusion

Core-shell nanoparticles with PS as the core material and either PEA or PEA-co-PHEMA as the outer shell materials were synthesized using starved-feed emulsion polymerization. Via SEM imaging and AFM measurements, the arrangement of the particles in the presence of cellulose fibers in a dry state was displayed, concluding that the particles self-assembled and were

well-ordered onto the fibers. The CSPs were processed by applying the melt-shear organization technique to produce free-standing opal films. Fluorescent-labeled MCC was successfully prepared and incorporated into the opal materials via extrusion. From investigations of these hybrid cellulose–opal films, a homogeneous distribution of the MCC could be proven. Moreover, by incorporating MCC, the mechanical properties were enhanced, as depicted by the increased tensile strength of 162.8% as

10 wt% of the MCC was incorporated. During the tensile strength tests, the mechanochromic behavior of the composites was displayed. Even the composites with a high cellulose content of 10 wt% exhibited an angle-dependent structural color. Consequently, the nanoparticles maintained the periodic arrangement as a colloidal crystal without being restricted by incorporating the larger cellulose microcrystals, which would lead to a loss of structural color. The results show that cellulose acts as a reinforcement agent while maintaining the structural color and mechanochromic behavior of polymer opal films. Combining cellulose with opaline structurally colored materials will pave the way for new anticounterfeiting materials with improved stability and wettability in different fields of optical sensors.

5. Experimental Section

Characterization: DLS was measured using a Zetasizer Nano ZS90 (Malvern, UK) equipped with a 4 mW, 633 nm HeNe laser at 25 °C. Size determination was performed at an angle of 90° with a fivefold determination of 15 runs using polystyrene cuvettes. Automated data acquisition in 300 size classes and peak determination was done using Zetasizer Nano software. The intensities were normalized to the highest signal in each measurement. For TEM imaging, the diluted polymer dispersions were drop cast on a carbon-coated copper grid. The dispersion medium evaporated at ambient conditions for at least 12 h. The TEM experiments were carried out using a JEOL JEM-2100 LaB6 electron microscope (JEOL Ltd. Tokyo, Japan) at a nominal acceleration voltage of 200 kV with a Gatan Orius SC100 CCD camera in bright-field mode. The particle sizes were analyzed using the software ImageJ. For SEM, the particle samples were mounted on an Al stud using carbon tape and coated with 6 nm platinum using an Automatic Turbo Coater PLASMATOOL 125 SIN 2020_131 from Ingenieurbüro Peter Liebscher. The measurements were carried out on a Zeiss Gemini500 Sigma VP device using the software SmartSEM Version 6.07, with accelerating voltages between 2 and 4 kV. DSC was carried out with a Netzsch 214 Polyma with a heating rate of 10 K min⁻¹ and a sample mass of 5.0 mg. Each glass transition temperature was determined using Netzsch Proteus software. Tensile tests were performed using a Zwick/Roell universal testing machine with a testing speed of 1.0 mm s⁻¹. Data was obtained using testXpert II. Reflection spectra were recorded using an Ocean Optics fiber FLAME vis/NIR fiber spectrometer USB2000, combined with an Ocean Optics deuterium/tungsten halogen lamp DT mini 2. All spectra were recorded in reflection mode. Peak wavelengths were determined using OceanView software. Reflection intensities were normalized to the highest value in each measurement series after smoothing the curves every 40 points for better visualization. For angle-dependent measurements, the spectrometer was operated in θ - 2θ mode. An angle of $\theta = 90^\circ$ refers to normal incidence. FTIR spectra were acquired on an ATR-FTIR (diamond ATR) instrument (Bruker Alpha II) in the 400–4000 cm⁻¹ range with a resolution of 4 cm⁻¹. Contact angle measurements were performed using a Hamilton syringe 100 μ L in a syringe pump by kdScientific adjusted to 10 μ L and a custom xyz positioning table. Photographs were collected using a Nikon D54000 and digiCamControl 2.1.2.0, open drop 3.3.1 was used for evaluation. For AFM, a single cotton linter fiber was pulled out of a paper mesh with a pair of tweezers and fixed on a glass substrate with nail polish at its ends. The stock solution containing the PEA-co-PHEMA particles was diluted 1:100 with deionized water. Subsequently, 10 μ L of the diluted solution was drop cast onto the prepared fiber. Once the solution dried at room temperature, AFM analysis was performed using a Dimension Icon atomic force microscope (Bruker AXS, Santa Barbara, CA) in the PeakForce tapping mode. An NSC35 cantilever (μ Masch, Sofia, Bulgaria) with a force constant of $k = 16.1 \text{ N m}^{-1}$ calibrated by the thermal noise method^[33] was used. Images were taken at a tip velocity of 8 $\mu\text{m s}^{-1}$

at a constant peak force of 40 nN and an excitation frequency of 2 kHz (100 nm oscillation amplitude).

Reagents: Styrene (St, 99%) and hydroxyethyl methacrylate (HEMA, 97%) were purchased from Fisher Scientific. Butanedioldiacrylate (BDDA, 90%), methylmethacrylate (MMA, 99%), and ethylacrylate (EA, 99.5%) were purchased from Sigma-Aldrich. Allyl methacrylate (ALMA, 98%) was purchased from TCI. Before emulsion polymerization, stabilizing agents were removed from the monomers by passing them through a basic alumina column (50–200 μm , Acros Organics). Potassium hydroxide flakes (KOH, 90% reagent grade), sodium disulfite (NaDS, analysis grade), sodium persulfate (NaPS, $\geq 98\%$), and sodium dodecyl sulfate (SDS, $\geq 98.5\%$) were purchased from Sigma-Aldrich. Dowfax2A1 was purchased from EZkem. Carbon black (Channel Type Black 4) was obtained from Evonik. Cellulose linters fibers were used in aqueous suspension with a concentration of 6 g L⁻¹. As MCC, Avicel PH-101 from Fluka was used. 4-Fluorophenyl isocyanate (99%) was purchased from Sigma Aldrich.

Exemplary Synthesis of Crosslinked Polystyrene Particles: Crosslinked polystyrene core particles were synthesized in a 250 mL double-walled reactor equipped with a reflux condenser and a stirrer under a nitrogen atmosphere at 75 °C. The vessel was filled with a monomer emulsion of 1.53 g St, 0.17 g BDDA, 0.09 g SDS, and 120 g deionized water. While stirring at 300 rpm, the polymerization was subsequently initiated with 0.03 g NaDS and 0.22 g NaPS. After a reaction time of 8 min, a monomer emulsion (ME0) containing 28.20 g St, 2.82 g BDDA, 0.09 g SDS, 0.16 g KOH, 0.09 g Dowfax2A1, and 36 g deionized water was added continuously with a flow rate of 1.0 mL min⁻¹, using a rotary piston pump (Ismatec reglo-CPF digital, RH00). After adding the ME0, the reaction was stirred for 30 min. Further batches of crosslinked PS particles were synthesized with minor adjustments. More detailed information about these syntheses can be found in the Supporting Information.

Exemplary Polymerization of the Interlayer and the Outer Shell: For the starved-feed emulsion polymerization of the core-interlayer-shell particles containing only PEA in the outer shell, the above-described crosslinked PS particles were used as core material. The particle emulsion was diluted to a solid content of 8.00 wt%. 294 g of the diluted core particle emulsion was filled in a 1 L double-walled reactor equipped with a reflux condenser and a stirrer under nitrogen atmosphere at 85 °C. While stirring at 200 rpm, the emulsion polymerization was initiated by adding 0.09 g NaDS and 0.52 g NaPS. After a reaction time of 15 min, a monomer emulsion (ME1) containing 5.05 g MMA, 0.56 g ALMA, 0.10 g Dowfax2A1, 0.05 g SDS, and 22.66 g deionized water was continuously added with a constant flow rate of 1.5 mL min⁻¹ using a rotary piston pump. After adding ME1 and an additional 15 min, the emulsion polymerization was reinitiated by adding 0.08 g NaPS and continuously stirred for another 10 min. Afterward, a second monomer emulsion (ME2) containing 0.26 g SDS, 0.21 g Dowfax2A1, 0.36 g KOH, and 85.12 g deionized water was prepared. For synthesizing CSPs with PEA in the outer shell, 65.19 g EA was added as monomers to the ME2. While preparing the CSPs with PEA-co-PHEMA as the shell, a mixture of 3 wt% HEMA and 97 wt% EA was used as monomer in ME2. The monomer emulsion was continuously added to the reinitiated particles with a flow rate of 1.5 mL min⁻¹ using a rotary piston pump. After adding ME2, the reaction mixture was kept at a constant temperature and stirred for an additional hour. Further batches of equivalent core-interlayer-shell particles were synthesized following the described route with minor adjustments. More detailed information can be found in Table S1 in the Supporting Information.

Functionalization of Microcrystalline Cellulose (MCC): The functionalization of MCC with fluorescein isothiocyanate occurred inspired by an already published method.^[30] Here, predried MCC (1.00 g, 1.0 eq.) was suspended in DMAc (20 mL) and pyridine (5 mL). Fluorescein isothiocyanate (5.0 mg, 0.01 eq. per AGU) was added, and the reaction mixture was stirred for 20 h at room temperature and precipitated by dropwise addition to vigorously stirred EtOH (150 mL). The resulting suspension was filtered, and the residue was washed with EtOH until no more fluorescent emission was visible in the washing solvent under UV light. After drying at 40 °C under reduced pressure for 24 h, the product was obtained as a light-yellow solid.

Processing: Compounds with cellulose fibers were fabricated by mixing the CSP emulsion with the cellulose suspension and evaporating the water at ambient temperature. To obtain opal material with structural color, the CSPs were freeze dried and mixed with 0.03 wt% carbon black (Evonik Channel Type Black 4, particle size <45 μm) before being extruded at 90 °C and 25 rpm (Thermo Scientific HAAKE MiniLab 3 Micro-Compounder). The incorporation of MCC occurred during the extrusion of the freeze-dried particles. For opal film formation, the extruded samples were covered between two polyethylene terephthalate (PET) foils and inserted into a Collin laboratory press P200 P/M (Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Germany) and pressed at 95 °C and with a pressure of 10 bar for 3 min.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank the group of Prof. Dr. Volker Presser at Leibniz Institute for New Materials (INM, Saarbrücken) and Jens Pieschel for scanning electron microscopy experiments. The authors acknowledge the support of Michel Böhmert and Kathrin Kolling concerning polymer syntheses and Sascha Verwaayen for supporting reflection spectra measurements. The authors thank Sebastian Pusse and Marcus Koch (INM, Saarbrücken) for supporting the transmission electron microscopy measurements and also Prof. M. Biesalski and his group (Department of Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry, TU Darmstadt) for the donation of the cellulose fiber suspensions.

Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Author Contributions

Regina Leiner: Conceptualization (lead); Data curation (lead); Formal analysis (lead); Investigation (lead); Methodology (lead); Validation (lead); Visualization (lead); Writing—original draft (lead); Writing—review and editing (lead). Lukas Siegwardt: Data curation (equal); Formal analysis (equal); Investigation (equal); Methodology (equal); Validation (equal). Catarina Ribeiro: Data curation (supporting); Formal analysis (supporting); Methodology (equal); Validation (supporting). Jonas Dörr: Data curation (supporting); Formal analysis (equal); Investigation (supporting); Methodology (supporting); Validation (equal); Writing—review and editing (supporting). Christian Dietz: Data curation (equal); Formal analysis (equal); Investigation (equal); Methodology (equal); Validation (equal); Visualization (supporting); Writing—review and editing (supporting). Robert W. Stark: Funding acquisition (equal); Methodology (supporting); Project administration (supporting); Resources (supporting); Software (supporting); Supervision (supporting); Writing—review and editing (supporting). Markus Gallei: Conceptualization (lead); Data curation (equal); Funding acquisition (lead); Investigation (equal); Project administration (lead); Resources (lead); Software (lead); Supervision (lead); Validation (lead); Visualization (equal); Writing—original draft (lead); Writing—review and editing (lead).

Data Availability Statement

Research data are not shared.

Keywords

bio-based composites, cellulose, core-shell particles, emulsion polymerizations, nanocomposites, nanoparticles structural colors

Received: May 23, 2024

Revised: June 22, 2024

Published online:

- [1] A. R. Quelhas, A. C. Trindade, *Crystals* **2023**, *13*, 1010.
- [2] R. M. Parker, T. G. Parton, C. L. C. Chan, M. M. Bay, B. Frka-Petesic, S. Vignolini, *Acc. Mater. Res.* **2023**, *4*, 522.
- [3] B. Frka-Petesic, T. G. Parton, C. Honorato-Rios, A. Narkevicius, K. Ballu, Q. Shen, Z. Lu, Y. Ogawa, J. S. Haataja, B. E. Droguet, R. M. Parker, S. Vignolini, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 12595.
- [4] R. M. Parker, T. H. Zhao, B. Frka-Petesic, S. Vignolini, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3378.
- [5] S. Yoshioka, S. Kinoshita, *Proc. R. Soc. B Biol. Sci.* **2006**, *273*, 129.
- [6] J. V. Sanders, *Nature* **1964**, *204*, 1151.
- [7] C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stuhn, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1852.
- [8] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583.
- [9] C. G. Schäfer, B. Viel, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 10623.
- [10] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2132.
- [11] B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K. H. Sandhage, J. Aizenberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107*, 10354.
- [12] Y. Vasquez, M. Kolle, L. Mishchenko, B. D. Hatton, J. Aizenberg, *ACS Photonics* **2014**, *1*, 53.
- [13] M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700648.
- [14] Q. Zhao, C. E. Finlayson, D. R. Snoswell, A. Haines, C. Schäfer, P. Spahn, G. P. Hellmann, A. V. Petukhov, L. Herrmann, P. Burdet, P. A. Midgley, S. Butler, M. Mackley, Q. Guo, J. J. Baumberg, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11661.
- [15] L. Siegwardt, M. Gallei, *Chem. Eng. J.* **2024**, *480*, 148168.
- [16] L. Siegwardt, M. Gallei, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2213099.
- [17] M. Bitsch, A. K. Boehm, A. Grandjean, G. Jung, M. Gallei, *Molecules* **2021**, *26*, 7350.
- [18] C. G. Schäfer, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, *J. Nanophotonics* **2013**, *7*, 070599.
- [19] C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann, M. Rehahn, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309.
- [20] F. Fahma, I. Febiyanti, N. Lisdayana, I. W. Arnata, D. Sartika, *Arch. Mater. Sci. Eng.* **2021**, *2*, 49.
- [21] A. Dufresne, *Mater. Today* **2013**, *16*, 220.
- [22] S. K. Bhattacharyya, B. S. Parmar, A. Chakraborty, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, A. Bandyopadhyay, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 10649.
- [23] A. P. Mathew, K. Oksman, M. Sain, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 2014.
- [24] T. Dumkor, S. Poompradub, *Int. J. Biol. Macromol.* **2023**, *233*, 123556.
- [25] S. Mohan Bhasney, A. Kumar, V. Katiyar, *Comp. Part B: Eng.* **2020**, *184*, 107717.
- [26] D. Krapez Tomec, M. Schoflinger, J. Lesslhuber, U. Gridisar Centa, J. Zigon, M. Kariz, *Polymers* **2024**, *16*, 836.
- [27] M. C. Popescu, B. I. Dogaru, C. M. Popescu, *Mater. Design* **2017**, *132*, 170.
- [28] M. Plank, F. Hartmann, B. Kuttich, T. Kraus, M. Gallei, *Eur. Polym. J.* **2020**, *141*, 110059.

- [29] L. Gemmer, Q. Hu, B.-J. Niebuur, T. Kraus, B. N. Balzer, M. Gallei, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 4028.
- [30] D. Schmitt, S. M. Abdel-Hafez, M. Tummeley, V. Schünemann, M. Schneider, V. Presser, M. Gallei, *Macromolecules* **2023**, *56*, 7086.
- [31] O. L. Pursiainen, J. J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn, T. Ruhl, *Opt. Express* **2007**, *15*, 9553.
- [32] L. Siegwardt, V. Glößner, A. Boehm, M. Schneider, M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interface* **2024**, *16*, 10722.
- [33] M. M. Martin, L. Lindqvist, *J. Lumin.* **1975**, *10*, 381.
- [34] T. Ding, G. Cao, C. G. Schäfer, Q. Zhao, M. Gallei, S. K. Smoukov, J. J. Baumberg, *ACS Appl. Mater. Interface* **2015**, *7*, 13497.
- [35] H. J. Butt, M. Jaschke, *Nanotechnology* **1995**, *6*, 1.

4.3 Temperaturstabilität von Kern-Schale-Partikeln

Overcoming thermal instability of polymeric Core-Shell-Particles: Advanced processing options for the preparation of Stimuli-Responsive structural color materials

Lukas Siegwardt, Markus Gallei

Veröffentlicht in *Chemical Engineering Journal*

Online-Version und Supporting Information: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148168>

Verwendet mit Genehmigung, Copyright © 2024 Elsevier.

Der Eigenanteil an dieser Publikation beträgt 75%

Lukas Siegwardt: Konzeptentwicklung, Methodik, Synthese, Materialverarbeitung, Analytik, Visualisierung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

Markus Gallei: Projektleitung und -mittelakquisition, Konzeptentwicklung, Methodik, Visualisierung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

Diese Studie umfasste Untersuchungen und Optimierungen zur thermischen Beständigkeit von CSP. Zuerst wurden CSP mit literaturbekannter Partikelarchitektur hergestellt. Diese *state-of-the-art* Partikel konnten nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich verarbeitet werden. Oberhalb von 180 °C wurde eine Versprödung beobachtet, die mit einem Verlust der Verarbeitbarkeit einherging. Für literaturbekannte Methoden ist diese Instabilität kaum relevant, da typische Verarbeitungstemperaturen für Schmelze-Scheren, EIRS und BIOS niedriger sind. Für andere polymerübliche Methoden, wie Spritzguss und insbesondere additive Fertigung, werden allerdings höhere Temperaturen benötigt, um eine ausreichend niedrige Verarbeitungsviskosität zu erzielen. Daher sollten in dieser Arbeit CSP mit verbesserter Temperaturstabilität entwickelt werden.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde die zugrundeliegende Ursache der Instabilität in Form einer Struktur-Wirkungs-Beziehung ermittelt. Es wurde gezeigt, dass während der literaturüblichen Synthese der Partikelschale nicht alle ALMA-Pfropfanker in der Zwischenschale abreagieren. Unter erhöhten Verarbeitungstemperaturen sorgen diese reaktiven Doppelbindungen für eine kovalente Nachvernetzung interpartikulärer Schalenpolymere, was zu einem Verlust der viskosen Fließfähigkeit führt. Unter Sauerstoffausschluss wurde eine langsamere und weniger ausgeprägte Vernetzung beobachtet. Es wurde daher postuliert, dass die Reaktion einem radikalischen Mechanismus mit Sauerstoff-Diradikalen als Initiator folgt.

Ausgehend von dieser Theorie wurden drei Lösungsansätze entwickelt. Im ersten Schritt wurde das Kern-zu-Schale-Verhältnis optimiert. Durch Zugabe einer höheren Menge an schalenformender Monomeremulsion sollten alle Pfpfanker während der Partikelsynthese abgesättigt werden. Tatsächlich konnte das Ausmaß der thermischen Vernetzungsreaktion reduziert werden, indem der Kernanteil von den üblichen 50 vol% auf 40-45 vol% reduziert wurde. Durch die Verwendung noch geringerer Kernanteile konnte die Vernetzung nahezu vollständig unterdrückt werden. Allerdings wurde damit auch die Selbstanordnung der Kerne durch die übermäßige Präsenz ungepfropfter Schalenpolymerketten gestört, wodurch die Qualität der Strukturfarbe unverhältnismäßig stark abnahm.

In einem zweiten Ansatz wurde der Gehalt an ALMA in der Zwischenschale optimiert. Analog zur ersten Strategie, sollte damit die Zahl an unverbrauchten Pfpfankern nach der Partikelsynthese reduziert werden. Gleichzeitig mussten allerdings ausreichend reaktive Doppelbindungen eingeführt werden, um die Schalenpolymere möglichst quantitativ aufzupfropfen und kovalent an die Kerne anzubinden. Gegenüber den literaturtypischen 10 wt% führte ein optimierter ALMA-Gehalt von 5 wt% zu einer Verbesserung der thermischen Stabilität.

Die ersten beiden Lösungsansätze zielten darauf ab, die Vernetzungsreaktion durch Eliminierung reaktiver Funktionalitäten einzudämmen. Im Zuge einer dritten Strategie wurden verschiedene kommerzielle Thermostabilisatoren zugegeben. Damit sollten initiierende Sauerstoff-Diradikale abgefangen werden. Tatsächlich konnte die Vernetzung durch den Zusatz geringer Mengen primärer Antioxidationsmittel bedeutend verlangsamt werden, woraus eine höhere thermische Beständigkeit resultierte.

Abschließend wurden alle drei Lösungsansätze kombiniert. Die derartig optimierten CSP konnten bei Temperaturen von bis zu 250 °C verarbeitet werden, u.a. zu Opalfilmen mit brillanten und winkelabhängigen Strukturfarben. Unter Zugdehnungen von $\varepsilon \leq 25\%$ wurde ein quasi-elastisches Materialverhalten mit ausgeprägter Mechanochromie beobachtet. Zusammenfassend wurden damit die charakteristischen optischen Eigenschaften von literaturbekannten CSP konserviert, während der Bereich applizierbarer Verarbeitungstemperaturen erweitert wurde. Dies kann für bereits etablierte Fertigungstechniken vorteilhaft sein, etwa um den Durchsatz pro Zeit zu steigern. Perspektivisch wird allerdings auch die Anwendung neuer Methoden ermöglicht. Dazu zählen u.a. 3D Druckverfahren, wie sie in den beiden folgenden Studien entwickelt wurden – basierend auf der optimierten Temperaturstabilität als imperativer Grundlage.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

 journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej


Overcoming thermal instability of polymeric Core-Shell-Particles: Advanced processing options for the preparation of Stimuli-Responsive structural color materials

 Lukas Siegwart^a, Markus Gallei^{a,b,*}
^a Polymer Chemistry, Saarland University, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

^b Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

 Photonic Crystals
Stimuli-Responsive Polymers
Polymer Processing
Emulsion Polymerization
3D Printing
Self-Assembly

ABSTRACT

Core-shell particles (CSP) represent one of the most promising building blocks for the artificial production of stimuli-responsive materials with iridescent structural colors. Despite tremendous efforts in the past two decades, scalable processing options for CSP are overall rare and mostly limited to 2D structures in the form of films and foils. This work investigates why common large-scale polymer-processing techniques, such as injection molding or fused filament fabrication, are hardly applicable to state-of-the-art CSP: While rheological prerequisites are fulfilled, thermal stability is proven to be surprisingly poor. Temperature instability during processing is caused by a thermally induced cross-linking reaction of residual reactive moieties. This undesired cross-linking reaction can be efficiently suppressed via optimizations of the particle architecture, in terms of adjusting the core-to-shell ratio and number of grafting anchors. Thermal stability can be further increased upon incorporation of primary antioxidants. The theoretical framework and the feasibility of the developed solution strategies are verified by a variety of thermoanalytical methods, including differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, as well as rheological and mechanical measurements. Finally, advanced CSP are developed and demonstrated to be conveniently processable at elevated temperatures of up to 250 °C. These next-generation CSP formulations are advantageous for established processing techniques and may further pave the way for the design of new large-scale methods suitable for industrial use. Potential applications are smart sensors, advanced display technologies, or anti-counterfeiting materials.

1. Introduction

Fascinating structural colors are commonly found in natural organisms such as butterflies [1], peacocks [2], or chameleons [3]. In contrast to colors derived by pigments or dye, wherein organic molecules or transition metal ions absorb a defined range of wavelengths, structural coloration arises from the interference of visible light with periodic structures on the nanometer length scale. The vivid structural colors do not rely on toxic ingredients and are not prone to photobleaching [4–6]. This eco-friendliness and fade-resistance make them promising candidates for anti-counterfeiting materials [7,8], smart sensors [9,10], optical coatings [11,12], and display technologies [13–15].

Despite tremendous efforts in artificially reproducing structural color, today's large-scale production in terms of bulk material fabrication is rare, as recently reviewed by Zhang et al. [16,17] and other

authors [18–23]. As periodic structures at a length scale of a few hundred nanometers are required, the self-assembly of building blocks that are already at this length scale simplifies the fabrication process [13,24,25]. Self-assembly approaches are further advantageous because of their low-cost building materials, convenient fabrication processes, and ease of scaling up [13]. One of the most promising building blocks for colloidal self-assembly are core-shell particles (CSP). The advantages of CSP are the tailorable and scalable synthesis [26], as well as the tunable mechanical and rheological properties [27,28]. Furthermore, CSP-based materials do not suffer from internal multiple scattering and the reflected wavelength does not interfere with the resonances of individual particles [20,29].

CSP are usually prepared via stepwise starved-feed emulsion polymerization protocols [26]. Obtained pure organic or hybrid particles consist of a rigid core onto which a softer shell is grafted, providing a

* Corresponding author at: Polymer Chemistry, Universität des Saarlandes, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany.

E-mail address: markus.gallei@uni-saarland.de (M. Gallei).

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148168>

Received 12 October 2023; Received in revised form 6 December 2023; Accepted 17 December 2023

Available online 18 December 2023

1385-8947/© 2023 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

“gum-like” matrix [30]. Upon shearing at elevated temperatures during processing, the soft shell forms a coherent and viscous matrix around the non-deformable core particles, which self-assemble into long-range-ordered colloidal crystals. Thus, so-called *polymeric opals* are formed. For successful self-assembly, covalent grafting of the shell-polymer via a small interlayer between core and shell is mandatory to ensure the processing stability of CSP. Covalent linkages prevent detachment of the shell-polymer chains and phase separation of core and shell during particle processing [31–33]. The core particles often consist of cross-linked polystyrene, whereas the comparably soft shell usually consists of polyalkylacrylates [34–39]. Hybrid materials with inorganic cores [40,41] have also been exploited; as well as a variety of other shell materials, including sol – gel materials [42], metallopolymers [43,44], ceramic precursors [45–47], or biopolymers [48].

Due to periodical changes in the refractive index between core and shell, ordered CSP scatter light according to the Bragg-Snell-Law. The ordered structure is formed by the spherical core particles, surrounded by a continuous shell matrix. As the lattice constant in Bragg’s Law is proportional to the particle diameter D and particle diameters can be adjusted easily, all colors of the rainbow can be achieved. Another interesting feature of CSP-based materials are their mechanochromic features, as the lattice constant – and therefore the reflected wavelength – changes upon mechanical deformation. The reflected color also depends on the angle of incident light, leading to an iridescent visual appearance [38,49–51]. By incorporation of stimuli-responsive (co) polymers, CSP-based materials can respond to external triggers with a reversible visual change. Feasible stimuli comprise, e.g., pH-value [35,52], electric or magnetic fields [43,44,53–55], solvents [56,57], and temperature [34,39,54,56].

Several self-assembly strategies have been developed to produce ordered colloidal crystals from CSP, which has recently been reviewed by Xiong [48] and other authors [14,26,58,59]. Most of the commonly applied methods rely on a substrate and a dispersion medium, e.g., spin-coating [60,61] or drying techniques [58,62]. Free-standing opal films are accessible with the melt-shear organization technique [32,33,63]. Fiber- [64] and foil-extrusion [30,31] have been conducted over dimensions of several meters with industrial-grade techniques. Most recently, CSP have also been 3D printed with a custom-built 3D printing system by our group [27]. However, CSP have never been processed into 3D bulk structures with industrial-suitable methods. Early attempts to process the material via compression- or injection molding were only briefly mentioned, never upscaled and limited to very rough and non-complex geometric shapes with a low degree of resolution [65,66]. To the best of our knowledge, other common polymer processing techniques have not been reported. This includes e.g., profile extrusion, melt casting, rotational molding, blow molding or parison forming, embossing, or fused filament fabrication and other commercialized 3D printing techniques.

All the above-mentioned industrial manufacturing techniques require a top-down approach where a particular macroscopic shape is given to the material. This must be combined with the bottom-up self-assembly, leading to a structural color [20]. In principle, CSP meet the rheological prerequisites [67,68], as the soft shell leads to a polymer-melt-like flow behavior at elevated temperatures [30,69,70]. Additionally, any type of directional shearing during processing should lead to self-assembly of the particles, as the colloidal crystalline order is thermodynamically favored [26,30,33,69]. Despite this huge potential, as of today scalable processing options are limited to films and foils. No large-scale processing technique for structurally colored 3D bulk structures has been realized that would be cost-effective enough to allow their widespread use [30].

In this work we demonstrate reasons and solutions to these issues: For the first time, we systematically investigate the thermal stability of CSP, evidencing that it is surprisingly poor and not sufficient for common polymer processing techniques. A variety of possible solutions are presented, thus paving the way to a new generation of CSP suitable for

the mass manufacture of polymeric opals.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Styrene (S, 99 %) was purchased from Fisher Scientific. Butane-dioldiacrylate (BDDA, 90 %), methylmethacrylate (MMA, 99 %), and ethylacrylate (EA, 99.5 %) were purchased from Sigma-Aldrich. Allyl-methacrylate (ALMA, 98 %) was purchased from TCI. Before emulsion polymerization, radical inhibitors were removed from the monomers by passing them through a basic alumina column (50–200 μm , Acros Organics). Potassium hydroxide flakes (KOH, 90 % reagent grade), sodium disulfite (NaDS, analysis grade), sodium persulfate (NaPS, ≥ 98 %), and sodium dodecyl sulfate (SDS, ≥ 98.5 %) were purchased from Sigma-Aldrich. Dowfax2A1 was purchased from EZkem.

Carbon Black (Channel Type Black 4) was obtained from Evonik. BYK-MAX HS 4309 (HS4309) was obtained from BYK. Pentaerythritol-tetrakis(3-[3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl]propionate) (AO1010) was obtained from Nordmann-Rassmann under the tradename *Nor-antox1010*. Benzene-1,4-diol (Quinol, 99.5 %) was purchased from Acros Organics.

2.2. Instrumentation

Dynamic light scattering (DLS) measurements were performed with a Zetasizer ZS 90 by Malvern Instruments equipped with a 4 mW, 633 nm HeNe Laser. All measurements were carried out at 25 °C and an angle of 90° with a five-fold determination of an automatically determined number of runs (typically 10–20 runs per measurement). Automated data acquisition in 300 size classes was carried out using a cumulant fit. The hydrodynamic diameter D_{DLS} represents the z-average of this fit, with the polydispersity index (PDI) as width parameter.

For transmission electron microscopy (TEM) studies, a diluted polymer dispersion was drop-casted on a carbon-coated copper grid. The dispersion medium evaporated at ambient conditions for 24 h. TEM experiments were conducted using a JEOL JEM-2100 electron microscope at a nominal acceleration voltage of 200 kV with a Gatan Orius SC100 CCD camera in bright field mode. For the determination of mean particle diameters D_{TEM} , 25 particles per image were analyzed using the software ImageJ. The coefficient of variation was calculated as standard deviation divided by mean particle diameter and is indicated with \pm . Scanning electron microscopy (SEM) was carried out on a Zeiss Gemini500 Sigma VP device using the software SmartSEM Version 6.07, with accelerating voltages between 2 and 4 kV.

Temperature-dependent (heating rate: 5 K min^{-1}) and isothermal rheological properties were determined with an Anton Paar MCR501 oscillatory rheometer at a frequency of 1 Hz using a 25 mm plate-plate geometry. Temperature-dependent (heating rate: 5 K min^{-1}) and isothermal differential scanning calorimetry (DSC) were carried out with a Netzsch 214 F1 Polyma. DSC measurements for comparative analysis of glass transitions were conducted with a heating rate of 10 K min^{-1} , as described in the respective figure legends. Temperature-dependent (heating rate: 10 K min^{-1}) and isothermal thermogravimetric analyses (TGA) were performed with a Netzsch TG 209 F1 Libra system. The heat flow during TGA measurements was recorded with calculated dynamic temperature analysis (c-DTA by Netzsch). IR spectroscopy was conducted with a Bruker Alpha II spectrometer.

Tensile tests were performed using a Zwick/Roell universal testing machine with a testing speed of 1.0 mm s^{-1} and the software testXpert II. Shore-D Hardness was determined using a Sauter HBD 100–0 Durometer.

Reflection spectra were recorded using an Ocean Optics fiber FLAME vis/NIR spectrometer USB2000 in reflection mode, combined with an Ocean Optics deuterium/tungsten halogen lamp DT mini 2. All spectra were calibrated with a diffuse white reflectance standard by Thorlabs

(PMR10P1). Calibrated intensities were normalized with respect to the highest intensity in the respective measurement series.

2.3. Synthesis and processing

The following protocol was used to synthesize batch CSP1. Syntheses of the other batches mainly followed this protocol, with minor adjustments which are described in the main text and the [Supporting Information](#). A 5 L double-wall reactor under nitrogen atmosphere at 75 °C, equipped with a reflux condenser and a stirrer, was filled with a monomer emulsion (ME0) of 13.5 g S, 1.50 g BDDA, 0.812 g SDS, and 1050 g deionized water. While stirring at 250 rpm, the polymerization was initiated with 0.270 g NaDS and 1.95 g NaPS. After a reaction time of 10 min, a monomer emulsion (ME1) was added continuously with a flow rate of 2.7 mL min⁻¹, using a rotary piston pump (Ismatec reglo-CPF digital, RH00). ME1 contained 132 g S, 13.2 g BDDA, 0.433 g SDS, 0.752 g KOH, 0.414 g Dowfax2A1, and 169 g deionized water. After the complete addition of ME1, the reaction was kept at a constant temperature and stirred for 15 min. While stirring at 250 rpm, the polymerization was reinitiated by adding 1.00 g NaPS. After a reaction time of 15 min, a monomer emulsion (ME2) was continuously added with a constant flow rate of 5.0 mL min⁻¹. ME2 contained 17.8 g MMA, 1.78 g ALMA, 0.345 g Dowfax2A1, 0.174 g SDS, and 76.7 g deionized water. After the complete addition of ME2 and an additional 15 min, a monomer emulsion (ME3) was continuously added with a flow rate of 5.0 mL min⁻¹ using a rotary piston pump. ME3 contained 219 g EA, 0.862 g SDS, 0.696 g Dowfax2A1, 1.21 g KOH, and 286 g deionized water. After the complete addition of ME3, the reaction mixture was kept at a constant temperature and stirred for an additional hour.

After synthesis, the emulsified particles were freeze-dried. The dried particle mass was mixed with 0.03 wt% Carbon Black and optionally an antioxidant, as described in the main text. The mixture was extruded with a Thermo Scientific HAAKE MiniLab 3 Micro-Compounder. Opal films were produced with the melt-shear technique: A 2 g portion of the

extruded mass was covered with two polyethylene terephthalate (PET) foils (Mylar A75, DuPont) and inserted into a laboratory press (Collin P 300 E) for 3 min and 20 bar. Unless otherwise indicated, a temperature of 100 °C was used for extrusion and melt-shear processing. For 3D printing, the extruded mass was printed on a Saarpicom Delta UpSD 3D Printer, equipped with a 0.4 mm Nozzle. Slicing was performed with Simplify3D V4.1.2. Unless otherwise indicated, printing settings were used as described in a previously published slicing profile [27].

3. Results and discussion

3.1. Synthesis, Processing, and thermal instability of state-of-the-art particles

CSP have been synthesized by different groups from different disciplines [26,30,65,70,71]. Within this context, stimuli-responsiveness was implemented via copolymers in the shell material, and several types of additives were incorporated after synthesis. However, particle architecture and basic monomer composition were rarely altered. The common synthesis strategy to achieve this archetypal particle structure was also used in this work to synthesize the batch CSP1. Semi-continuous and stepwise emulsion polymerization was used for this purpose, as described in the following and illustrated in Fig. 1a.

In the first step, poly(styrene-co-butanedioldiacrylate) (P(S-co-BDDA)) core particles were synthesized. As given in Fig. 1b, the hydrodynamic diameter D_{DLS} of the core particles according to dynamic light scattering (DLS) was adjusted to 166 nm (PDI 0.039). BDDA was used as a chemical cross-linking reagent to avoid deformation of the core particles during subsequent processing. In the second step, an interlayer of approximately 3 nm (D_{DLS} = 169 nm; PDI 0.021), consisting of poly(methylmethacrylate-co-allylmethacrylate) (P(MMA-co-ALMA)) was introduced. As ALMA provides two different reactive sites, the soft polymer shell of polyethylacrylate (PEA) could be covalently anchored in the following step [72,73]. The final CSP were found to be

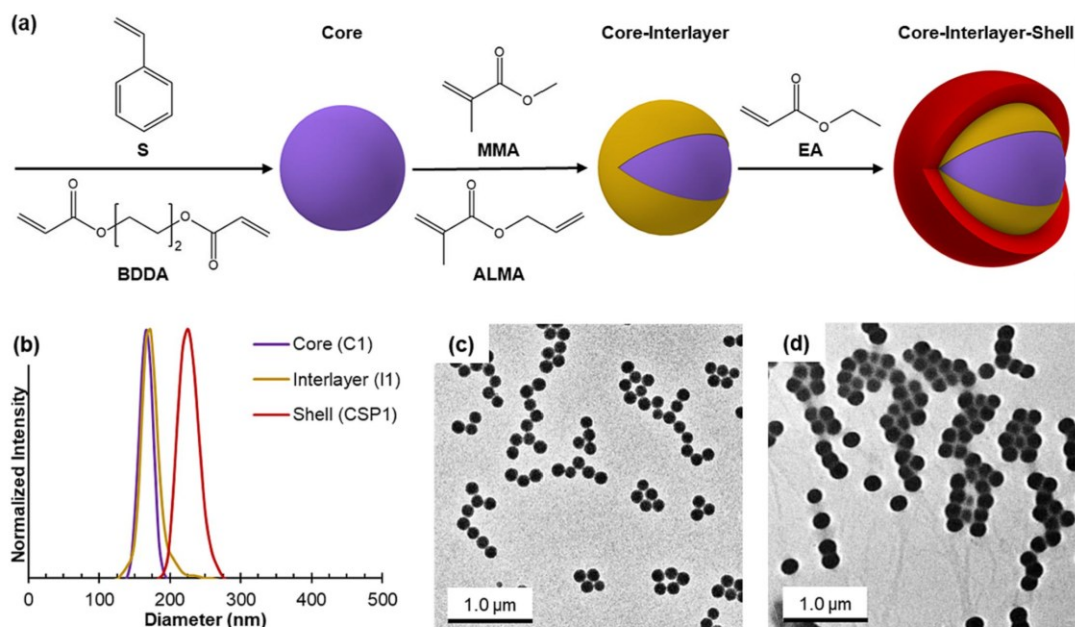


Fig. 1. A) Synthesis scheme for the preparation of CSP via semi-continuous starved-feed emulsion polymerization. B) DLS data of the particles for individual reaction steps. C) TEM photograph of the core particles. D) TEM photograph of the final CSP particles.

monodisperse with an average diameter of $D_{DLS} = 223$ nm (PDI 0.018).

In addition to DLS measurements, the particle size in the dried state D_{TEM} was determined using transmission electron microscopy (TEM). While DLS analysis determined the hydrodynamic diameter in a swollen state, TEM measurements revealed the average particle diameter in the dried state. From the corresponding TEM images in Fig. 1c and d, it can be concluded, that good control over the polymerization was achieved, resulting in an average core diameter of 157 nm (± 4.0 %), an interlayer of 161 nm (± 4.6 %) and finally monodisperse CSP of 205 nm (± 4.4 %).

CSP are usually processed with special manufacturing techniques at elevated temperatures of 60–120 °C [26,30,31,39,56], occasionally up to 140–150 °C [27,55,71,74–76]. However, as described in the introduction, most common polymer-processing methods require much higher temperatures. High processing temperatures may also be favorable for established CSP-processing methods, regarding the increased flowability and therefore reduced extrusion force. While trying to process CSP1 at higher temperatures than previously reported via extrusion, 3D printing, or melt-shearing, the following recurring observations were

made: The material got brittle and crumbly, processability worsened, structural color quality drastically decreased, surface roughness increased, multiple crack formation occurred, and only short coherent pieces could be produced before the structure broke or cracked. At temperatures of 180 °C and higher, the material became completely impossible to process via extrusion and 3D printing, in the form of exceeding the maximum extruder-torque and clogging the 3D printer's nozzle, respectively. The formation of an at least somewhat coherent film by application of the melt-shear technique was found to be impossible at temperatures above 200 °C. These observations were generally surprising, as polystyrene- and polyacrylate-based materials are commonly processed at temperatures in a range of 200–250 °C in industry [67,77]. It was therefore assumed that the thermal instability resulted from the particular core-shell architecture. The following chapter presents experimental proof for this hypothesis, followed by a discussion of the underlying mechanisms.

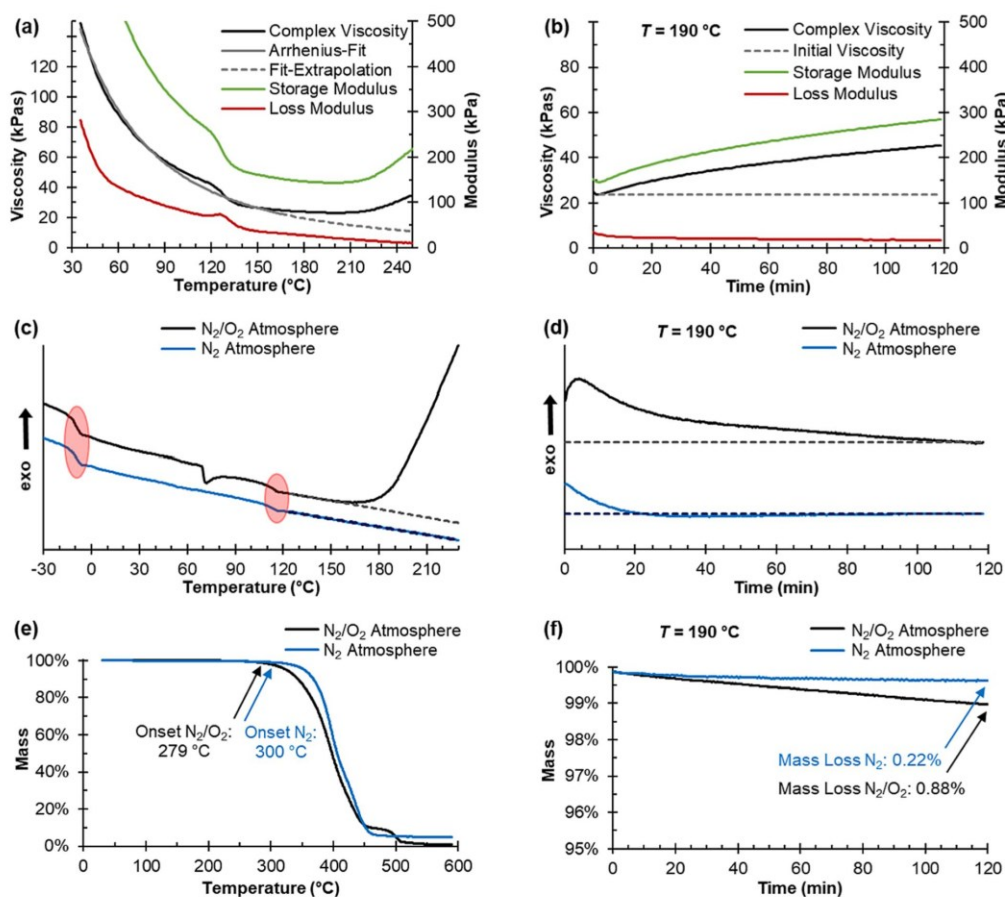


Fig. 2. Analysis of the temperature stability of CSP1. The left column shows temperature sweeps in different temperature ranges, while the right column shows data obtained from isothermal measurements at 190 °C for 120 min. (a) Temperature-dependent rheological measurements under ambient atmosphere. In a temperature range from 35 °C to 165 °C measured viscosities were fitted to an Arrhenius-Law and extrapolated for higher temperatures. (b) Isothermal rheological examination under ambient atmosphere. The minimum viscosity after a homogenous sample temperature of 190 °C was reached is sketched as a horizontal dotted line. (c) Temperature-dependent DSC measurements in N_2 and N_2/O_2 . Glass transition temperatures are indicated with a red circle and the base signal without any endo- or exothermic process is represented by dotted lines. (d) Isothermal DSC thermograms in N_2 and N_2/O_2 , wherein the base signal is represented by dotted lines. (e) Temperature-dependent TGA in N_2 and N_2/O_2 . (f) Isothermal TGA in N_2 and N_2/O_2 .

3.2. Mechanism of thermal instability

To gain insights into the mechanism of the temperature instability, we conducted in-depth analyses of particle batch CSP1. This batch represents the state-of-the-art particle architecture and composition for elastomeric opal film formation by application of the melt-shear organization technique [26,30,31]. Temperature-dependent rheological properties up to 150 °C of almost identical CSP have been previously investigated by Finlayson et al., revealing that the thermomechanical properties are mainly influenced by the elastomeric shell material [30,69]. In accordance with this reference, Fig. 2a shows how viscosity rapidly decreased upon heating from room temperature. The viscosity drop at 125 °C relates to the glass transition of the cross-linked core particles. Viscosity then asymptotically flattened off up to 165 °C, resembling the common thermorheological behavior of an elastomer with non-covalent physical cross-linking sites. An Arrhenius regression for the temperature-dependent viscosity $\eta(T)$ according to equation (1) was fitted to measured viscosities in a temperature range from 35 °C to 165 °C. Therein R is the universal gas constant and η_0 the reference viscosity at $T_0 = 150$ °C. E_A describes the activation energy, which was obtained as a fit parameter by minimizing the sum of squared errors. The chosen model is not able to account for the glass transition of the core particles but revealed a low mean deviation of 4.1 %. The rheology of the particles was thereby found to be predominantly governed by the viscoelastic nature of the shell quasi-matrix, confirming the findings made by Finlayson et al.

$$\eta(T) = \eta_0 e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (1)$$

Calculated viscosities for $T > 165$ °C are indicated as dotted line in Fig. 2a to visualize the divergence between expected and observed behavior. In a range from 165 to 210 °C, measured viscosities deviate from the calculated values, as they stay on a roughly constant level. At first glance, this may be interpreted as a rubbery plateau. Such plateaus are caused by polymer chain entanglements that act like temporary cross-links, starting at temperatures above the glass transition [67,68]. As the glass transition of the shell material is well below room temperature (Fig. 2c), an attributable rubbery plateau may be observable in this temperature range, but not at 165 °C. Therefore, the plateau would have to be caused by entanglements of the core polymer between separate particles. This appears highly unlikely, as the cores are thoroughly cross-linked and surrounded by covalently grafted shell-polymer.

At temperatures > 210 °C the measured viscosity even increased with increasing temperature, further deviating from the expected course. The rising complex viscosity was caused by an increase in storage modulus, whereas the loss modulus persistently decreased. This observation indicated a decrease in dissipative flow and an increasing elastic material behavior and stiffness upon temperature increase. The loss of the ability for viscous flow and plastic deformability was likely the cause for our phenomenological observations, since it impeded macroscopic malleability and microscopic self-assembly of the core particles into a colloidal crystalline structure. Therewith it was further confirmed that the previously observed stagnation was not caused by a rubbery plateau, but another phenomenon.

Similar results were obtained from an isothermal viscosity measurement for 120 min at 190 °C (Fig. 2b), wherein viscosity dropped initially and then asymptotically increased. The obtained curve shows similarities with a typical vulcanization curve [67,68]. The viscosity drop in the first few minutes is related to the heating phase of the rheometer furnace (it took 2–3 min to reach 190 °C) and a delay between device temperature and sample temperature (it took another 1–2 min until the sample with a thickness of 2 mm was homogeneously heated). Within this time period, viscosity decreased with increasing sample temperature, which was to be expected from the previously investigated temperature-dependent rheological examination. The ensuing viscosity-

increase could be once again attributed to a rising storage modulus, whereas the loss modulus slightly decreased. Overall, viscosity increased by 91 % over two hours. It appears unlikely that the observed viscosity increase was a result of gelation or rheopexy. Such effects would at least partly be reversible, which does not fit our phenomenological observations. Moreover, CSP are known to be shear-thinning, not shear-thickening [27,30,70]. The isothermal characterization temperature of 190 °C represented a feasible compromise, since it was on the one hand high enough to examine the thermally induced process, but on the other hand low enough to avoid complete destruction of the sample due to said process and to avoid potential interference by other thermal degradation mechanisms.

To investigate the reaction enthalpy, differential scanning calorimetry (DSC) was conducted in a nitrogen (N_2) atmosphere as well as in a synthetic air (N_2/O_2) atmosphere (Fig. 2c). Both graphs featured glass transitions at -11 °C and 112 °C, which can be attributed to the shell and core, respectively. The presence of two glass transitions further proved the successful synthesis and the expected core-shell architecture. At higher temperatures, however, the course of the graphs differed. An exothermic peak with an oxidation induction temperature of 165 °C was observed under N_2/O_2 , while no such peak appeared under N_2 . The peak area of 69 J g^{-1} may be interpreted as the reaction enthalpy of the process, which led to the observed viscosity increase in Fig. 2a. The endothermic peak under N_2/O_2 at 70 – 80 °C could stem from the oxidation reaction of monomer residues or other reagents left from synthesis.

Fig. 2d shows an isothermal DSC measurement at 190 °C for 120 min. In contrast to the previously discussed DSC measurements, peaks were observed under both atmospheres. However, the peak area was one order of magnitude higher in N_2/O_2 (123 J g^{-1}) as in N_2 (14 J g^{-1}). Compared to Fig. 2b, the DSC curve resembles the first derivative of the viscosity curve and may therefore be interpreted as reaction enthalpy. Both DSC measurements showed that the investigated process is exothermic and vastly accelerated by the presence of oxygen. Therefore, mechanisms were taken out of consideration, that are endothermic or do not require oxygen, e.g. ceiling temperatures.

To analyze the thermal behavior further, we conducted thermogravimetric analysis (TGA) in N_2/O_2 and N_2 . The temperature sweep (Fig. 2e) revealed degradation onsets of 279 °C (N_2/O_2) and 300 °C (N_2). Both onsets were found to be well above the previously investigated and herein relevant temperatures. This finding was further confirmed by the isothermal TGA measurement at 190 °C (Fig. 2f), illustrating that the mass loss after two hours was well below 1 wt%. These TGA proved that oxidative degradation processes or combustions do not contribute to the investigated process.

In summary of the presented first thermal investigations, we showed that the poor thermal stability of the CSP is related to the core-shell architecture and leads to an increase in viscosity and stiffness. The underlying mechanism was found to be exothermic, requires oxygen, and does not lead to a loss of polymer mass. This description is well-explainable by a subsequent chemical cross-linking process. Cross-linkable reactive sites were introduced by the incorporation of BDDA as a cross-linker for the core polymer and ALMA as a grafting anchor for the shell material. We assume, that thereby introduced double bonds were not quantitatively consumed during CSP synthesis. These non-consumed and chemically available reactive sites could lead to a subsequent cross-linking reaction at elevated temperatures > 165 °C. We assume that the cross-linking process follows a radical mechanism with oxygen-diradicals as initiators. A mechanism diagram of the cross-linking reaction and the chemical structure of the particles is provided in Figure SI 1.

Following this idea, thermal stability could be improved, if all cross-linking sites and grafting anchors were consumed during synthesis. Alternatively, oxygen radicals could be intercepted before initiation. A reduction of reactive cross-linking sites may be achieved by increasing the amount of shell material during synthesis or a reduction of grafting

anchors in the interlayer, while oxygen radicals could be intercepted by the incorporation of antioxidative additives after synthesis. These potential solutions are summarized in Fig. 3. In the following chapters, we will demonstrate that all three solutions can be successfully applied, thereby strengthening the proposed theoretical framework.

3.3. Optimizing the Core-to-Shell ratio

Thermal stability could be increased by consuming as many cross-linking sites and grafting anchors as possible during particle synthesis. One approach to achieve this goal was to increase the amount of soft shell material in the last polymerization step. Because of the grafting-through nature of the shell polymerization step, it appears likely that the more monomer is fed to the particles, the more grafting anchors should be consumed. Moreover, the shell-polymer acts as a spacer between reactive sites for interparticle cross-linking reactions. Common CSP used in shear-induced self-assembly usually feature core fractions of around 50 vol% [26,28,30,75].

For this purpose, four batches of CSP2.1 to CSP2.4 with different core-to-shell ratios were synthesized. We used the identical batch of core particles C2 for all four CSP, to directly compare the influence of the shell material. The average diameter of C2 was found to be $D_{DLS} = 177$ nm (PDI 0.036) and $D_{TEM} = 153$ nm ($\pm 4.3\%$). Starting from CSP2.1, the proportion of shell-forming monomer emulsion in starved feed mode was increased for each batch. Detailed synthesis protocols are compiled in the SI (Tables SI 1 and SI 2). CSP diameters were determined via TEM and DLS (Table 1). Since all batches featured an identical core size, particle sizes increased with higher shell-/lower core proportion. More detailed DLS- and TEM data are given in the SI (Figures SI 2 and SI 3). DSC measurements (Figure SI 4a) revealed similar glass transitions for all batches of -10 ± 1 °C (PEA shell) and 111 ± 1 °C (cross-linked PS core), thus confirming the success of the synthesis and the comparability of the batches. IR spectra in Figure SI 4b and the corresponding evaluation in Table SI 3 further indicated that the core proportion of the final particles continuously decreased from CSP2.1 to CSP2.4. Apart from expectable differences, which were caused by the different core-to-shell ratios, the IR spectra of the CSP were found to be almost identical, thus proving the good comparability of the synthesized batches.

Fig. 4a displays how viscosities increased at temperatures > 165 °C, although the fitted Arrhenius-Laws (dotted lines) predicted a further decrease. CSP2.1 with the highest core proportion revealed the strongest deviation, whereas CSP2.4 with the lowest core proportion showed almost no deviation. Similar observations could be made of the

Table 1
Overview of synthesized CSP to investigate the influence of the core-to-shell ratio.

| Batch | D_{DLS} (nm) | D_{TEM} (nm) | Core Proportion |
|--------|----------------|-----------------|-----------------|
| CSP2.1 | 213 PDI 0.039 | $181 \pm 2.6\%$ | 61 vol% |
| CSP2.2 | 233 PDI 0.025 | $202 \pm 4.5\%$ | 44 vol% |
| CSP2.3 | 252 PDI 0.019 | $217 \pm 4.2\%$ | 36 vol% |
| CSP2.4 | 271 PDI 0.033 | $224 \pm 4.5\%$ | 32 vol% |

The hydrodynamic diameter in the swollen state was determined via DLS measurements. The TEM diameter represents the size of the dried particles. The volumetric core proportion was calculated according to TEM Data.

isothermal viscosity measurement (Fig. 4b): the lower the core proportion, the lower the increase in viscosity. DSC measurements in Fig. 4c and d further verified this result, as the exothermic signal decreased upon reduction of the core proportion.

A summary of the rheological examinations and DSC measurements is provided in Fig. 4e, wherein integrated areas between expected and measured values are sketched against the core proportion. Integrated viscosities and enthalpies were connected with a linear fit, to visualize the decrease at lower core proportion. Therewith, it was demonstrated that the proposed solution approach worked: Remaining cross-linking sites were indeed reducible via a reduction of the core proportion, leading to enhanced thermal stability.

In analogy to CSP1, temperature-dependent and isothermal TGA measurements in N_2/O_2 were conducted for all particle batches CSP2.1 to 2.4. Results are illustrated in Figures SI 4c and d. In accordance with previous measurements, thermal degradation started well above 250 °C for all batches, and the average mass loss after 120 min at 190 °C was < 1.0 wt%. Once again it was thereby proven that oxidative degradation processes did not contribute to the investigated phenomena.

A lower proportion of the hard PS cores also led to an overall lower viscosity. This was expected, as the amount of low viscous shell-polymer was higher. Lower viscosities may be helpful for processing, in terms of increased flowability, but are not advantageous in general. Therefore, alterations of the general viscosity level are neither an argument for nor against low core proportions within the scope of this work. Besides, rheo-mechanical properties are easily tunable in a wide range without sacrificing color quality with co-monomers in the shell-polymer or incorporation of additives [27,28].

Opal films of all particle batches were prepared by application of the melt-shearing technique. The resulting films, as shown in Figure SI 5, were analyzed via reflection spectroscopy measurements in the visible range. The red-shift of the peaks in Fig. 4f from CSP2.1 to 2.4 resulted from the larger particle sizes (Table 1), which is in good accordance with Bragg's law of diffraction. CSP2.1 and CSP2.2 showed the same relative reflection intensity, which was used as a reference value of 100 % for this measurement series. For CSP2.3 and CSP2.4, relative reflection intensities were reduced to 73 % and 39 %, respectively. Moreover, peak sharpness decreased for CSP2.3 and CSP2.4, which may be interpreted as a decrease in color saturation. The reduced reflection intensity and color saturation are also visually observable in the photographs of the opal films made of CSP2.3 and 2.4, which barely show a defined reflection color at all. In summary, a reduction of the core proportion below 40 vol% led to a loss of structural color quality and should thus be avoided. An explanation is known from the literature: If the proportion of soft shell-material is too high, the self-assembly of the cores into a colloidal crystalline structure is impeded because of the increased space between individual core particles [26,28].

The influence of the core-to-shell ratio on mechanical properties is summarized in Figure SI 4e and f. Several systematic trends were observed. Tensile strength, stiffness (Young's Modulus) and hardness (Shore D) increased with the core proportion. The elongation at break on the other hand massively decreased with the core proportion from > 250 % for CSP2.3 and CSP2.4 over roughly 150 % for CSP2.2 to < 5 %

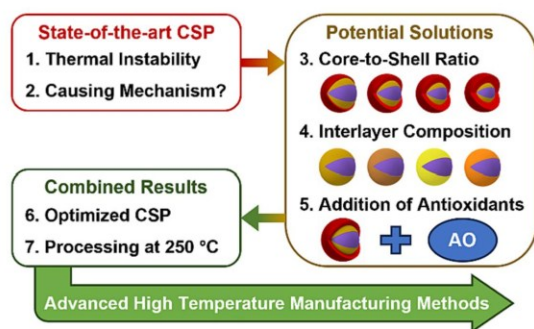


Fig. 3. Scheme of the applied strategies in this work. Within the first two chapters, a thermal instability issue was identified, and the underlying mechanism was elucidated. Thereof based solution approaches were tested in the following chapters 3.3 to 3.5. Finally, all solution approaches were combined, to synthesize and process a batch of optimized CSP in chapters 3.6 and 3.7. Advanced optical, thermal, and mechanical properties of the optimized batch are presented in chapter 3.8, thus illustrating application potentials.

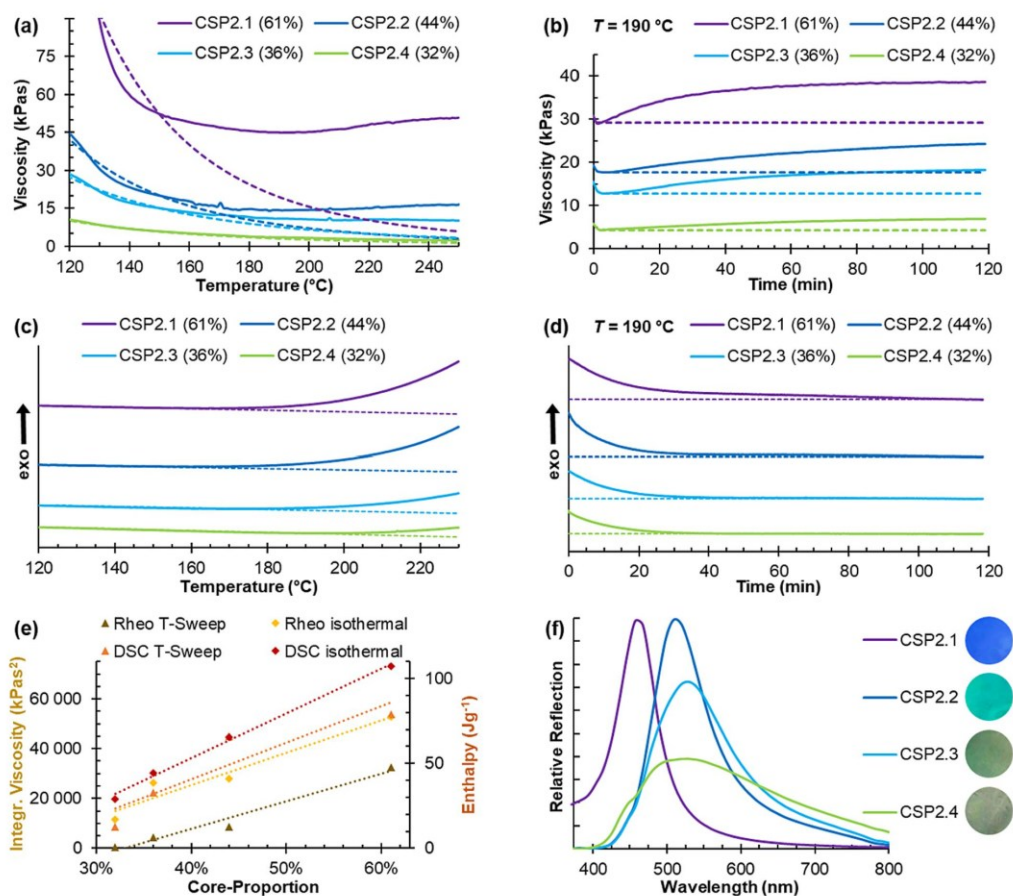


Fig. 4. Analysis of the temperature stability of CSP with different core-to-shell proportions. The core proportion according to TEM measurements is depicted in brackets behind the respective batch. **(a)** Temperature-dependent rheological examinations in ambient atmosphere in terms of dynamic complex viscosities. In a temperature range from 35 °C to 165 °C measured viscosities were fitted to Arrhenius-Law and extrapolated for temperatures > 165 °C. **(b)** Isothermal rheological examinations in ambient atmosphere. The minimum viscosity after a homogenous sample temperature of 190 °C was reached is sketched as a horizontal dotted line. **(c-d)** Temperature-dependent and isothermal DSC measurement in N₂/O₂, wherein the base signal is represented by dotted lines. **(e)** Summary of the measurements, sketched against the core proportion. For all four measurements, the area between the expected course and measured values was integrated with respect to the exposition time. **(f)** Reflection spectra of opal films, which were prepared via application of the melt-shear technique. The color of the opal film is shown as circles next to the figure legend.

for CSP2.1. All trends were expected, given the high stiffness and rigidity of the cross-linked core particles in contrast to the soft elastomeric shell. Only in case of CSP2.1, with a core proportion of 61 vol% a brittle fracture pattern was observed, whereas the other batches with a core proportion < 50 vol% showed ductile fracture, strong necking, and high stretchability. We assume that in case of CSP2.1, the comparably low amount of shell-polymer did not form a fully continuous matrix around the core particles. In this case, contacts between core particles would have led to crack formation at low strains, due to the non-deformability of the pristine cores. For the majority of applications for CSP, such as sensing or anti-counterfeiting, high elasticity and toughness can be considered more important than high strength and stiffness. It therefore appears advantageous to avoid high core proportions in order to achieve ductile-elastic material behavior instead of brittle fracture at low strains.

In conclusion of this chapter, a target of a core proportion of 40–45 vol% was found to be favorable to optimize temperature stability and mechanical properties while maintaining high structural color quality.

CSP2.2 featured this optimized core proportion, but still showed some cross-linking at elevated temperatures. Therefore, two additional solution approaches for overcoming this issue were exploited and will be presented in the following chapters.

3.4. Optimizing grafting properties

It is well known that the shell-polymer must be covalently grafted to the core to obtain an ordered colloidal crystal structure, which leads to the appearance of structural color [26]. Both stretching and compression are entropically unfavorable for the shell-polymer chains, which is why the grafted chains move the cores back to their lattice locations. Without sufficient grafting, the elastomeric matrix represents a highly viscous fluid, wherein the dispersed nuclei can be arbitrarily moved around. Usually, an amount of 10–15 wt% ALMA in the interlayer is used for this purpose [26,28,38]. If it were possible to reduce the amount of ALMA, while still ensuring that the shell-polymer was sufficiently grafted onto

the core, the number of unconsumed grafting anchors after synthesis could be reduced. As unconsumed grafting anchors act as reactive cross-linking sites during processing, a reduced amount would increase thermal stability.

To investigate this approach, four batches CSP3.1 to CSP3.4 with different amounts of ALMA in the interlayer were synthesized. Detailed synthesis protocols can be found in the SI (Table SI 1 and SI 4). The same batch of core particles (C3) was used for all four CSP, to improve comparability. The average diameter of C3 was determined as $D_{DLS} = 198$ nm (PDI 0.039) and $D_{TEM} = 178$ nm (± 3.6 %). The average particle diameters of the CSP were found to be very similar and are listed in Table 2, while more detailed data on particle size is presented in the SI (Figures SI 6 and 7).

DSC measurements (Figure SI 8a) revealed similar glass transitions for all batches of -10 ± 1 °C (PEA shell) and 112 ± 1 °C (cross-linked PS core), thus confirming the successful formation of the core-shell architecture and comparability of the batches. IR spectra in Figure SI 8b and the corresponding evaluation in Table SI 3 further indicated the good comparability of the synthesized batches. The spectra of the CSP differ only slightly in peak intensities, which can be attributed to minor differences in the core-to-shell ratio as obtained from DLS and TEM measurements: The lower the overall particle-size, the lower the shell proportion and the lower the intensities of peaks related to PEA as shell-polymer, relative to the intensities of peaks related to the PS cores.

Fig. 5a illustrates how viscosities increased at elevated temperatures, although the fitted Arrhenius-Laws (dotted lines) predicted a further decrease. The amount of deviation decreased at lower ALMA content, presumably due to a reduced amount of thermally induced cross-linking reactions. This observation was verified by isothermal viscosity measurements (Fig. 5b): A lower ALMA content once again led to a lower increase in viscosity. In isothermal mode, the viscosity curve associated with CSP3.4 showed an unusual progression. After the initial drop upon heating to 190 °C, viscosity did not increase immediately but stayed at a relatively constant level for roughly 30 min. This indicated that the thermally induced cross-linking reaction was decelerated and almost fully suppressed by reducing the ALMA content to 2.5 wt%.

Temperature-dependent and isothermal DSC measurements (Fig. 5c and d) further supported the results obtained from rheological examinations. The exothermic peak steadily decreased upon ALMA reduction. In the temperature-sweep, CSP3.4 showed an extraordinarily small signal, which even diminished at higher temperatures. In analogy to the viscosity measurements, this confirmed that cross-linking reactions were almost fully suppressed for this batch.

A summary of the four discussed measurements in terms of the integrated areas between expected and measured values is provided in Fig. 5e. Lower values indicate less thermally induced cross-linking reactions and thus higher thermal stability. Obtained values were connected with a linear fit to demonstrate the steady decrease upon reduction of ALMA. The achieved results proved that the amount of cross-linking reactions could indeed be suppressed via a reduction of the amount of ALMA, thus confirming the proposed solution approach. By reducing the ALMA content to very low levels thermally induced cross-linking reactions appeared to be almost fully suppressed. It is therefore likely that most of the cross-linking reactions are caused by unconsumed

reactive sites of ALMA during synthesis, whereas unconsumed BDDA moieties only play a minor role. This finding is in good accordance with literature, since cross-linking via allylic moieties of ALMA after synthesis has been observed before for PALMA-copolymers with PMMA and PS by Schmidt-Naake et al. [73]. Similar to the findings in this work, the authors report exothermic peaks and increasing viscosities in a temperature range from 160 to 250 °C, which are accelerated by oxygen and increase at higher ALMA-content in the copolymers.

A lower proportion of ALMA also led to an overall lower viscosity. As discussed above, this is neither an advantage nor a downside in general. However, it allows for gaining further insights into the particle architecture: ALMA acts as a grafting anchor for the shell, but not as a cross-linker between separate shell-polymer chains [26]. The increase in viscosity with higher ALMA content is therefore not assignable to a higher cross-linking density of the shell in general. It is rather likely that single shell-polymer chains were grafted to the core at several sites, which was enabled by the grafting-through nature of the polymerization. At higher ALMA contents, shell-polymer chains were increasingly often grafted to the core, thus reducing chain flexibility, which led to the observed increase in viscosity.

Temperature-dependent and isothermal TGA measurements in N_2/O_2 were conducted for all particle batches CSP3.1 to 3.4 (Figures SI 8c and d). Analogous to previous measurements, thermal degradation started well above 250 °C for all batches, and the average mass loss after 120 min at 190 °C was < 1.0 wt%. It was thereby once again verified that oxidative degradation processes did not contribute to the thermal instability of CSP.

To overcome the thermal instability of CSP-based materials, the ALMA content should be reduced as much as possible, while still ensuring that every chain of shell-polymer is covalently grafted to the core. Insufficient grafting would lead to a loss of structural color quality. To investigate this issue, opal films were prepared via the application of the melt-shearing technique and investigated with reflection spectroscopy measurements in the visible range. Photographs of the films are shown in Figure SI 9. The reflection spectra in Fig. 5f indicate that a reduction from the regular 10 wt% to 7.5 wt% or 5 wt% was possible with minor changes regarding color quality. CSP3.1 showed the highest reflection intensity and was thus used as reference with a relative intensity of 100 %. The relative reflection intensities were found to be at a comparably high level of 98 % for CSP3.2 and 95 % for CSP3.3. Peak sharpness, which may be interpreted as an indicator for color saturation, also remained unchanged. On a side note, the opal film made from CSP3.3 revealed a visible and measurable blue-shift of the color, by Bragg's law due to the comparably smaller particle diameter. Upon reduction to 2.5 wt% ALMA for CSP3.4, structural color quality decreased, in terms of relative intensity (64 %), peak sharpness, and visually perceived color. This indicated the presence of non-grafted polymer chains, interfering with the colloidal order of the core particles.

The influence of alterations in the amount of ALMA in the interlayer on mechanical properties is summarized in Figure SI 8e and f. During tensile tests, all samples showed brittle fracture. As discussed in chapter 3.3, this was likely the result of the comparably high core proportion of 55 vol% on average, which is on the upper end of the usual core fractions for state-of-the-art particles. However, several systematic trends were observed. On the one hand, tensile strength as well as elongation at break increased upon reduction of the ALMA-content. Samples with lower grafting-density were less susceptible to the brittle fracture pattern, presumably due to a higher grade of entanglements between shell-polymer chains. Moreover, the higher degree of freedom for the shell-polymer chains may have also led to a more extensive covering of the core particles, thus preventing core-core contacts, which are likely to facilitate crack-formation or -propagation and ultimately lead to the observed brittle fracture. On the other hand, Young's Modulus and Shore D-Hardness increased with increasing ALMA-content. This can also be explained by the increased grafting-density at higher ALMA-proportion, which leads to decreased mobility for the polymer chains

Table 2

Overview of synthesized CSP to investigate the influence of the interlayer composition.

| Batch | ALMA Content | D_{DLS} (nm) | D_{TEM} (nm) |
|--------|--------------|----------------|-----------------|
| CSP3.1 | 10.0 wt% | 252 PDI 0.032 | 224 \pm 4.1 % |
| CSP3.2 | 7.5 wt% | 247 PDI 0.018 | 216 \pm 4.8 % |
| CSP3.3 | 5.0 wt% | 239 PDI 0.029 | 215 \pm 4.6 % |
| CSP3.4 | 2.5 wt% | 243 PDI 0.022 | 218 \pm 5.0 % |

The hydrodynamic diameter in the swollen state was determined via DLS measurements. The TEM diameter represents the size of the dried particles.

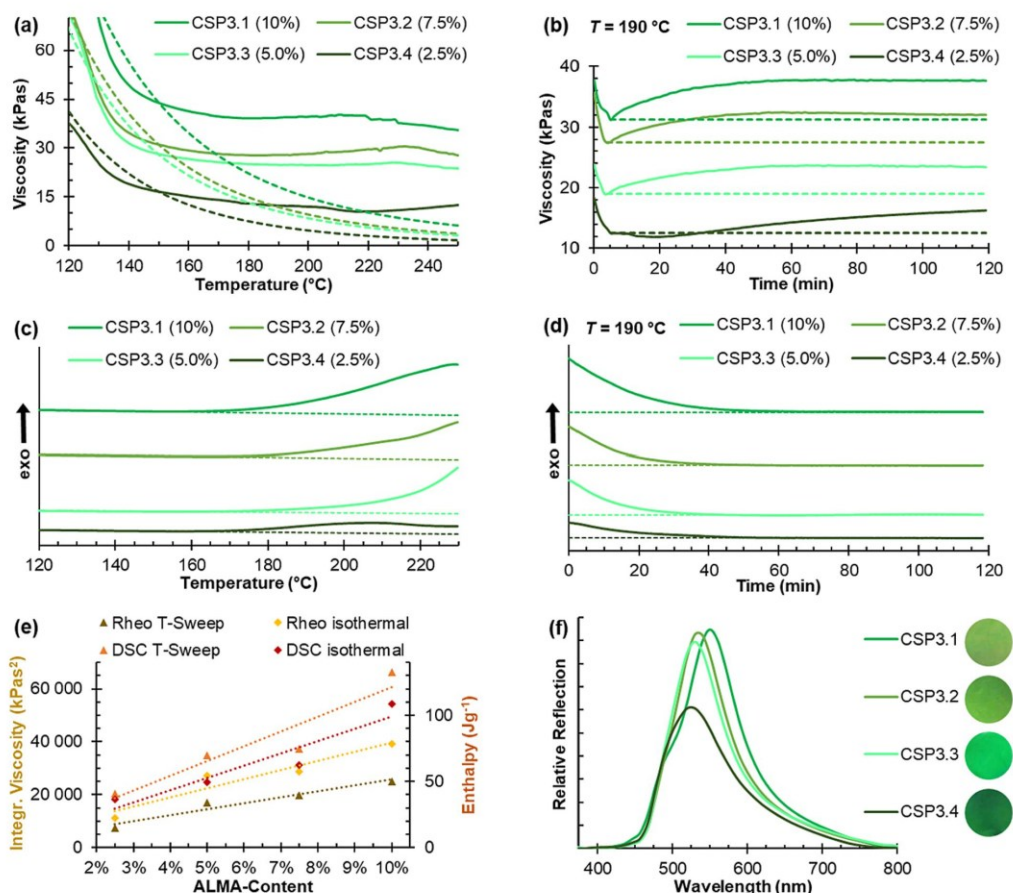


Fig. 5. Analysis of the temperature stability of CSP with different ALMA content in the interlayer. The ALMA content is depicted in brackets behind the respective batch. **(a)** Temperature-dependent rheological examinations in ambient atmosphere in terms of dynamic complex viscosities. In a temperature range from 35 °C to 165 °C measured viscosities were fitted to Arrhenius-Law and extrapolated for temperatures > 165 °C. **(b)** Isothermal rheological examinations in ambient atmosphere. The minimum viscosity after a homogenous sample temperature of 190 °C was reached is sketched as a horizontal dotted line. **(c-d)** Temperature-dependent and isothermal DSC measurements in N_2/O_2 , wherein the base signals are represented by dotted lines. **(e)** Summary of the measurements, given against the ALMA content. For all four measurements, the area between the expected course and measured values was integrated with respect to the exposition time. **(f)** Reflection spectra of opal films, which were prepared via application of the melt-shear technique. The color of the opal film is shown as circles next to the figure legend.

in the soft shell matrix and thus a higher stiffness and hardness. Given the improved fracture resistance, a reduction of the ALMA-content below the state-of-the-art value of 10 wt% appears favorable.

In conclusion of this chapter, it is recommendable to decrease the amount of ALMA to ≈ 5 wt% to improve thermal stability and mechanical properties, while maintaining high structural color quality. Analogous to the first solution approach discussed in chapter 3.3, the thermally induced cross-linking reaction could be reduced, but not be fully suppressed. We therefore present an additional third solution approach in the following chapter to gain access to elastomeric opal structures with improved thermal stability and high color quality.

3.5. Antioxidative additives

The previously presented solutions aimed to reduce the number of reactive moieties in the polymerized particles, thus preventing subsequent cross-linking reactions. Another possibility could be to intercept initiating oxygen diradicals and propagating radicals with the use of

antioxidants. Antioxidants are commonly used to retard the reaction of organic materials with atmospheric oxygen. Primary antioxidants act as free-radical scavengers, thereby significantly delaying or preventing oxidation. Secondary antioxidants decompose reactive hydroperoxides into thermally stable products and thereby stop chain branching. Primary and secondary additives are often used in combination for synergistic stabilization effects [78,79].

Within this work, we tested three different antioxidant formulations. All additives were incorporated in batch CSP1 via microextrusion with a proportion of 2 wt%. BYK-MAX HS 4309 (HS4309) is a commercial mixture of synergistic primary and secondary antioxidants, which are especially effective in styrene-based polymers. Benzene-1,4-diol (Quinol) is a common radical scavenger and a typical polymerization inhibitor for radical-initiated polymerizations. Pentaerythritol-tetrakis (3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) (AO1010) is one of the most used sterically hindered phenolic antioxidants and commercially available as *Irganox1010* or *Norantox1010* [79].

The temperature-dependent viscosity of the compounds is illustrated

in Fig. 6a. While no antioxidant seems to be able to fully suppress the thermally induced cross-linking reaction, the increases in viscosity were not as distinct as for the raw polymer CSP1. The inhibiting effect of all three additives was even more pronounced for the isothermal measurement at 190 °C (Fig. 6b). Especially HS4309 and AO1010 vastly lowered speed and amount of the viscosity increase. The incorporation of quinol also led to an improvement, although less pronounced compared to the other additives. The improvements are most likely caused by decelerating and preventing thermally induced cross-linking reactions.

The overall level of viscosity increased upon incorporation of HS4309 and AO1010. Both additives seem to have acted as a thickening agent. Generally speaking, this is neither an advantage nor a downside, as discussed above. On the other hand, it indicated that the additives hinder particle motion, which may have an impact on the self-assembly process and thereof resulting structural color, as discussed later in this chapter. Such hindering of particle motion and impeding of chain entanglement has already been observed upon the incorporation of

similar concentrations of other low molecular additives [28].

Temperature-dependent and isothermal DSC measurements (Fig. 6c and d) supported the previous findings. Exothermic signals, related to thermally induced cross-linking, were reduced upon antioxidant incorporation. The graphs associated with additive-containing CSP are roughly comparable to measurements under N₂ (Fig. 2c and d). The isothermal DSC of the quinol compound showed a peculiarity in the form of a secondary peak after 75 min. Up to this point, all quinol could have been consumed, and the thermally induced cross-linking may have occurred. In accordance with this thesis, the secondary peak area and shape are very similar to the measurement of CSP1. Curves related to HS4309 and AO1010 did not show such a secondary peak, indicating that they were not fully consumed during the experimental period of 120 min. This observation fits the viscosity measurements, wherein the incorporation of quinol showed an improvement, but not as strong as the other two additives. However, DSC analysis must be interpreted with care. The physical and chemical properties of the additives as well as their antioxidative action may have led to additional exo-

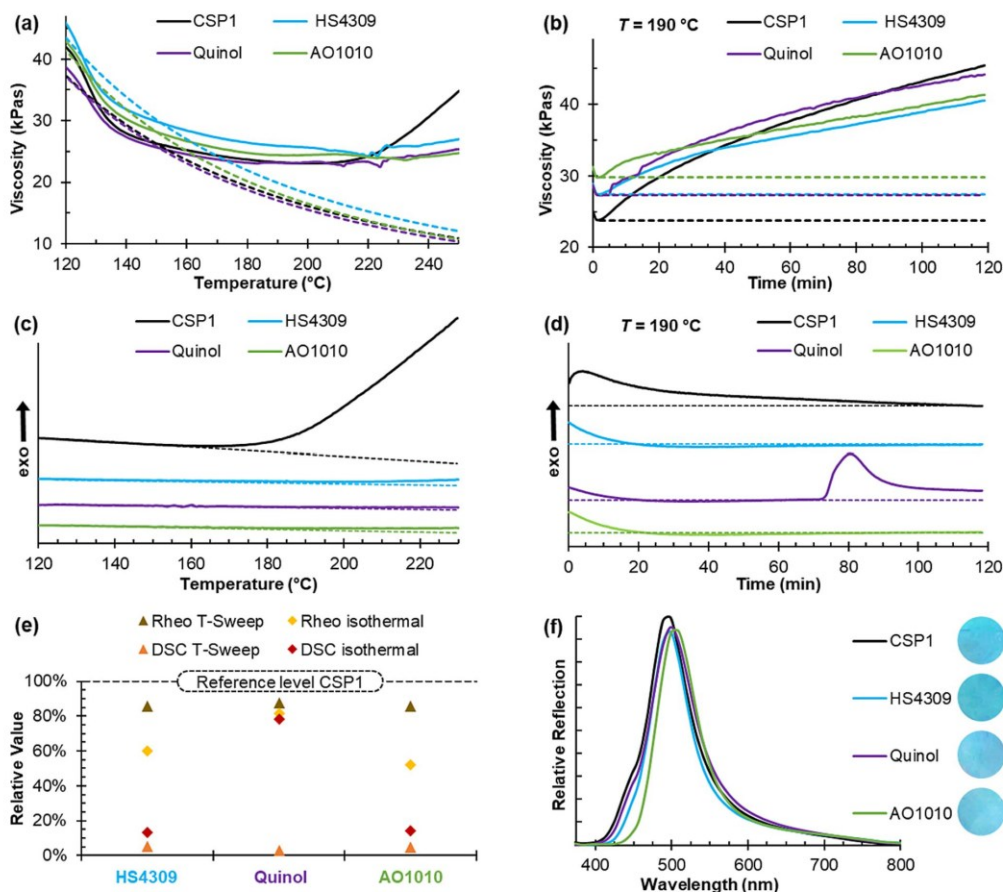


Fig. 6. Analysis of the temperature stability of CSP with different antioxidative stabilizers. CSP1 represents the original batch, without additives. (a) Temperature-dependent rheological examinations in ambient atmosphere in terms of dynamic complex viscosities. In a temperature range from 35 °C to 165 °C measured viscosities were fitted to Arrhenius-Law and extrapolated for temperatures > 165 °C. (b) Isothermal rheological examinations in ambient atmosphere. The minimum viscosity after a homogenous sample temperature of 190 °C was reached is sketched as a horizontal dotted line. (c-d) Temperature-dependent and isothermal DSC measurement in N₂/O₂, wherein the base signals are represented by dotted lines. (e) Summary of the measurements on stabilized batches. The areas between the expected courses and measured values were integrated with respect to the exposition time and normalized in relation to the original batch CSP1. (f) Reflection spectra of opal films, which were prepared via application of the melt-shear technique. The color of the opal film is shown as circles next to the figure legend.

endothermic signals, that could have superimposed the original signals. This was e.g. visible in the temperature-dependent DSC thermogram of the quinol-containing compound, wherein a small peak at ≈ 160 °C indicated the melting temperature of quinol.

All viscosity- and DSC measurements were summarized in Fig. 6e. The areas between expected and measured values were integrated and divided by the area of the respective measurement of CSP1 without additives. Lower values indicate less thermally induced cross-linking, thus higher thermal stability. Since all antioxidant additives were found to work according to the proposed mechanism of a thermally induced cross-linking, the initially developed theoretical framework could once again be verified.

AO1010 performed best, reducing the value of the four cross-linking indicators by 61 % on average. HS3409 also revealed promising results, with a mean reduction of 59 %. The synergistic addition of secondary antioxidants in HS3409 did not lead to an improvement compared to the standalone use of the primary antioxidant AO1010; at least not in the examined concentration. The slightly inferior performance of HS3409 may also be a result of the specific composition of HS3409. This antioxidant is tailored to counter the thermal deterioration of styrene-based (co-)polymers. The herein-discussed process however is a result of the specific particle-architecture and not the individual polymer-properties such as the polystyrene-based cores.

Quinol showed the lowest efficiency, but the mean reduction of 37 % was nevertheless an improvement. Quinol and AO1010 are both primary antioxidants, acting as radical scavengers. In direct comparison, it was not surprising that AO1010 showed higher efficiency. It is known that hindering the phenolic hydroxyl group with at least one bulky alkyl group in the ortho position is necessary for high antioxidant activity. The steric hindrance of AO1010 decreases the ability of a phenoxyl radical to abstract a hydrogen atom – in this case from an unconsumed double bond. The long aliphatic chains in AO1010 further improved performance, by decreasing volatility and increasing solubility in the hydrophobic CSP [79].

To investigate a possible influence on self-assembly and thereof resulting color quality, opal films (Figure SI 10) were prepared via application of the melt-shear organization technique at 100 °C. Reflection peaks of additive-containing compounds were slightly red-shifted (Fig. 6f). This indicated that the lattice constant increased. The low-molecular additives seem to have been dispersed in the soft shell matrix, thereby increasing the distance between the core particles. Peak sharpness and perceived color appearance hardly changed upon additive incorporation. Compared to CSP1, the relative reflection intensities were 94 % for HS3409; 96 % for Quinol; and 94 % for AO1010. If there was any influence on the self-assembly of the core particles at all, it must have been minor. We assume, that the low degree of interference with colloidal order was a result of the low weight proportion. Regarding the achievable color quality, the influence of herein investigated additives in a concentration of 2 wt% appears neglectable. This observation is in accordance with the literature, as similar concentrations of several other low-molecular additives have been incorporated in CSP without a deterioration of color quality [26,28,36,55,56,65,72].

Thermal stability may be further improved via optimizations regarding type and dosage of the stabilizer or synergistic combinations with other antioxidants. Nevertheless, the achieved results are very promising. All investigated stabilizers were able to partially suppress or delay thermally induced cross-linking reactions. AO1010 showed the best performance and is thus the most recommended of the three tested additives.

3.6. Combining all Approaches: Overcoming thermal instability

Within the previous chapters, we analytically proved that thermal stability can be increased in several ways. To produce CSP with improved processing stability up to 250 °C, we combined all three solution approaches for batch CSP4. This batch was produced according to

the above-described insights comprising particle architecture and anti-oxidant addition. The previously used and examined core batch C3 was used as a starting polymer. As CSP3.1–4 were also based on C3, these batches are well suited for comparison. To achieve an optimized core proportion of 40–45 vol%, we increased the amount of shell-forming monomer during synthesis, compared to CSP3.1–4. The ALMA content inside the interlayer was set to the optimized value of 5 %. Details regarding the synthesis and the recipe are provided in the SI (Table SI 4). After synthesis and freeze drying, 0.03 wt% Carbon Black (as usual) and 2 wt% AO1010 (as an antioxidative additive) were incorporated via microextrusion.

DLS of the particle dispersion (Figure SI 11a) and TEM data (Figure SI 7) confirmed the good control over the polymerization for the formation of CSP4. Compared to CSP3.1–4, a larger particle diameter of $D_{DLS} = 274$ nm (PDI 0.024) and $D_{TEM} = 239$ nm (± 4.3 %) was achieved. This data on particle size was in good agreement with expectations, particularly regarding the core proportion of 41 vol% (according to TEM data). The low PDI and coefficient of variation indicated that mono-disperse particles were obtained. DSC measurements (Figure SI 11b) revealed two glass transitions at -9 °C and 113 °C, thereby proving the formation of a soft shell and rigid core particle architecture, respectively. IR spectra in Figure SI 11c and the corresponding evaluation in Table SI 3 further proved that a higher shell proportion was achieved for CSP4. Compared to CSP3.1, lower intensities of peaks related to the PS cores and higher intensities of peaks related to PEA as shell-polymer were measured. Otherwise, the spectra of CSP4 and CSP3.1 were found to be almost identical, thus proving the good comparability of the synthesized batches.

In analogy to previous analysis, the thermal stability of CSP4 was investigated using rheological examinations and DSC measurements. The batch CSP3.1 was chosen as a comparative particle batch. On the one hand, CSP3.1 resembled the state-of-the-art particle architecture with a common core proportion of 51 vol% (according to TEM data) and the usual ALMA content of 10 wt%. On the other hand, CSP3.1 was based on the same batch of cores as CSP4. Any differences in thermal, rheological, and mechanical properties must therefore be a result of the interlayer composition, core-to-shell ratio, and/or antioxidant incorporation. Fig. 7a and b showed how the viscosity increase of CSP4 was strongly decelerated and overall limited. This observation indicated a restriction of thermally induced cross-linking reactions, as expected and targeted. As mentioned before, DSC analysis in Fig. 7c and d must be interpreted with care, due to potential interfering signals caused by the antioxidant AO1010. The almost fully suppressed exothermic signals in both measurements nevertheless point in the direction of an increased thermal stability. The improved thermal stability was summarized and quantified in Fig. 7e. Compared to the state-of-the-art batch CSP3.1, the lower values of CSP4 demonstrate higher thermal stability in terms of less thermally induced cross-linking. On average, the four cross-linking indicators were reduced by 81 %, thereby proving that thermally induced cross-linking was almost fully suppressed. Moreover, isothermal TGA measurements in N_2 and N_2/O_2 (Figure SI 11d) did not reveal any hints of other thermal deterioration in terms of mass loss.

An opal film was produced to investigate influences on structural color formation by applying the melt-shear technique at 250 °C. The measured reflection spectrum was compared to the previously prepared opal films made of CSP1 and CSP3.1 (Fig. 7f). In case of CSP1 and CSP3.1, melt-shearing was conducted at 100 °C, to avoid thermally induced damage. Both CSP1 and CSP3.1 represented the state-of-the-art particle architecture, but the different sizes of the core particles led to different reflection colors. The red-shift compared to CSP1 and CSP3.1 can be attributed to the larger particle diameter of CSP4 and the additive incorporation, which both led to an increased lattice distance. In terms of peak sharpness and perceived color, the quality of CSP4 was found to be almost identical to the comparative batches. Compared to CSP1, the relative reflection intensity of CSP4 was 95 %, and compared to CSP3.1 even 100 %. It was thus proven, that the structural color quality of CSP4

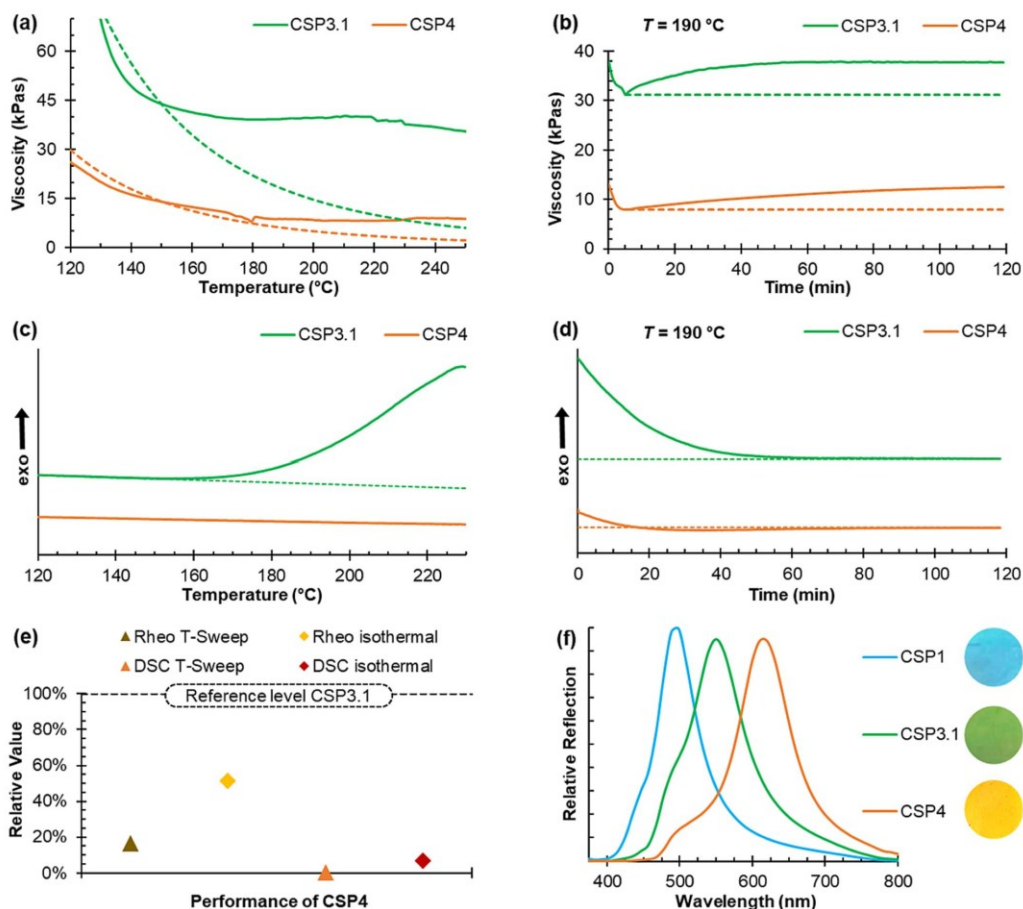


Fig. 7. Comparison of the thermal stability of the optimized batch CSP4 to state-of-the-art particles. **(a)** Temperature-dependent rheological examinations in ambient atmosphere in terms of dynamic complex viscosities. In a temperature range from 35 °C to 165 °C measured viscosities were fitted to Arrhenius-Law and extrapolated for temperatures > 165 °C. **(b)** Isothermal rheological examinations in ambient atmosphere. The minimum viscosity after heating to 190 °C is sketched as a horizontal dotted line. **(c-d)** Temperature-dependent and isothermal DSC measurements in N_2/O_2 , wherein the base signals are represented by dotted lines. **(e)** Summary of the measurements. For all four measurements, the area between the expected course and measured values was integrated with respect to the exposition time and normalized in relation to CSP3.1. **(f)** Reflection spectra of opal films, which were prepared via application of the melt-shear technique. The color of the opal film is shown as circles next to the figure legend.

was on a high level, comparable to state-of-the-art particles, and has not been impeded by the undertaken alterations for an increased temperature stability.

As described in the introduction, the rigid cores of CSP-based materials usually self-assemble in the viscous shell-matrix when exhibited to shear-forces during polymer processing and the resulting colloidal crystalline structure gives rise to structural color. To investigate the arrangement of CSP4 after processing, SEM experiments were conducted. The obtained SEM images in Figure SI 12 showed the successful formation of a colloidal crystalline microstructure. The high grade of order can be interpreted as the underlying physical cause for the high quality and intensity of the observed structural color.

3.7. High-Temperature processing and polymer properties

High-temperature processability of CSP4 in comparison of state-of-the-art particles was investigated using microextrusion, melt-shearing,

and 3D printing (Fig. 8). CSP1 and CSP3.1, representing the non-optimized CSP, were found to be non-processable at elevated temperatures. During extrusion at 160–180 °C melt-flow-instabilities were observed, strand breakage occurred, and only short coherent strands with rough surfaces and poor color were obtained. At temperatures above 180 °C the maximum extruder torque was permanently exceeded, even at minimal extrusion speeds. Melt-shearing at 200 °C led to multiple crack formation and an inhomogeneous opal film with poor color quality. The pressed mass turned out to be very brittle, which resulted in crumbling and breaking upon removal of the protective PET foils. 3D printing at 180 °C led to similar results: The material was hardly extrudable, extruded strands were incoherent, color quality was low, and the printed surfaces were rough, inhomogeneous, and crumbly. Moreover, the nozzle clogged after a few layers, forcing it to abort the printing process.

In comparison to these findings, the optimized particle batch CSP4 was conveniently processable at 250 °C. Fig. 8 shows thereof obtained

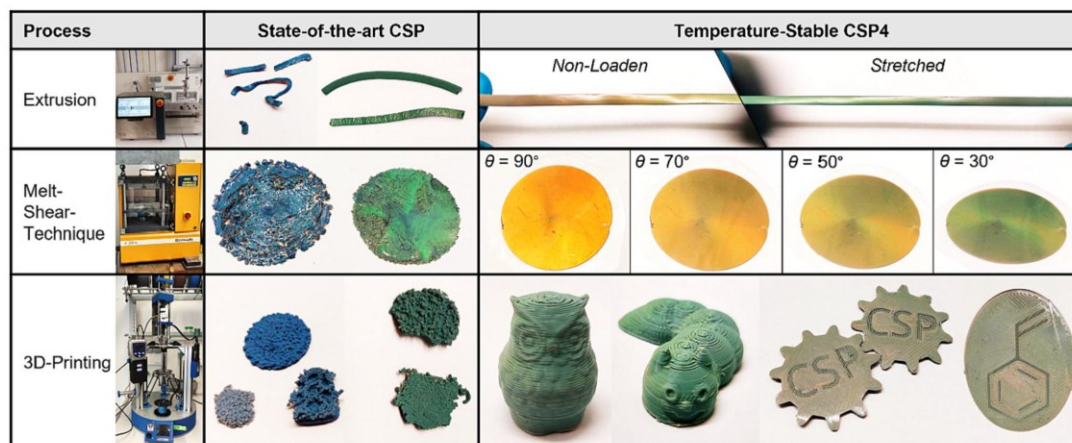


Fig. 8. Comparison of state-of-the-art polymer after high-temperature processing with the optimized batch CSP4 after processing at 250 °C. State-of-the-art particles are represented by CSP1 (left middle column; blue objects) and CSP3.1 (right middle column; green objects). Both show severe signs of thermally induced deterioration. These samples were not used for other purposes in this work, especially not for reflection spectroscopy measurements. Batch CSP4 was extruded into a homogenous strand with a rectangular cross-section of 1x4 mm (top row). Mechanochromic properties are displayed at a strain of 20 %. The angle-dependency of the structural color is demonstrated with an opal film (middle row), which was obtained by application of the melt-shear organization technique and features a diameter of roughly 100 nm. 3D printed objects (bottom row) indicate the obtainable grade of object complexity. The height of the owl is 21 mm; the height of the worm amounts to 12 mm; and the width of the CSP-gears and styrene-ellipse is roughly 40 mm.

structurally colored objects, which featured no signs of deterioration. Regardless of the applied processing technique, color intensity and surface quality were comparable to previously reported materials, which were processed at much lower temperatures [26,27,34,80]. During extrusion, the higher temperature and thus lower viscosity enabled higher material throughput. Compared to extrusion at 150 °C, extrusion speed could be increased by 90 % at 250 °C. Hence, the room-time yield was almost doubled, compared to common CSP processing temperatures. In accordance with Bragg's law of diffraction, the extruded strand was found to be mechanochromic, as it exhibited a color change upon stretching. The appearance of the opal film changed under different viewing angles θ , also according to Bragg's law. This angle dependency is also visible in the 3D printed objects. As they were photographed under a steep angle of $< 30^\circ$, the 3D printed owl and worm appear green. The 3D printed gears and the styrene-slice were photographed under a less steep angle and therefore show more of an orange color. The higher temperature-stability proved to be advantageous in terms of printing speed. Previously reported 3D printable CSP only featured temperature-stability up to 180 °C and were printed at 140 °C with 400 mm min⁻¹ [27], while the polymer compound in this work was printed at 250 °C with 600 mm min⁻¹. In other words, it is now possible to produce three owls instead of only two in a given amount of time. The increased printing speed did not reduce printing quality, since all 3D printed objects showed good surface quality as well as a high grade of detail and complexity, featuring a horizontal resolution (layer width) of 0.50 mm and a vertical resolution (layer height) of 0.18 mm.

Besides the above-described advantages for state-of-the-art processing methods, the main target of this work is to enable the cost-effective and wide-spread application of novel processing methods for CSP-based materials, for example injection molding, profile extrusion, all kinds of coating techniques, compression molding, or fused filament fabrication and other commercialized 3D printing techniques. While the application of each single method and the development of CSP with tailored mechanical and rheological properties will be a future work of its own, high temperature stability above 180–200 °C is a prerequisite for almost all of them. High processing temperatures enable steady flow and malleability of the hot material, while the strong viscosity increase upon cooling to

room temperature ensures structural stability and integrity as well as a preservation of the implemented shape.

The potential for practical application of the optimized polymer compound is further enhanced by the possibility of recycling. All produced objects, including the extruded strand, the opal film and the 3D prints can be re-processed. To demonstrate this material property, leftovers from 3D printing and opal film preparation were collected and re-extruded together with the shown extruded strand. The obtained mass was subsequently processed into another opal film via application of the melt-shear technique. Moreover, the 3D printed owl was cut into pieces, loaded into the piston extruder of the 3D printer, and printed into the same owl again. The recycled opal film and owl are shown in Figure S1 13. Both were in no way inferior to the original objects and exhibited comparable surface quality as well as similar structural color. The polymer compounds are not endlessly recyclable though, because at some point all of the antioxidant will be consumed. However, we did not notice such behavior at any point in our experiments, and it can easily be avoided by simply adding an additional portion of antioxidant during the recycling process.

3.8. Advanced Optical, Thermal, and mechanical properties

As described in the introduction, CSP-based materials are in general mechanochromic and goniochromic. This means that they respond to all kinds of mechanical deformation (mechanochromism) as well as alterations of the viewing angle or illumination conditions (goniochromism). Photographs in Fig. 8 already gave a first impression of such stimulus-responsive properties of CSP4. In addition, mechano- and goniochromic reflection spectra of an opal film made of CSP4 are depicted in Fig. 9a and b, respectively. In accordance with Bragg's law, the color of the opal film showed a steady hypsochromic blue-shift at increasing strains and steeper angles, respectively. A strain of 25 % caused a wavelength shift of over 70 nm, whereas a reduction of the angle to 30° led to a shift of roughly 120 nm. In the evaluated strain-range, the mechanochromic response was further found to be reversible, as the original color and reflection intensity were fully recovered, when the test specimen was allowed to relax to the original state. The pronounced

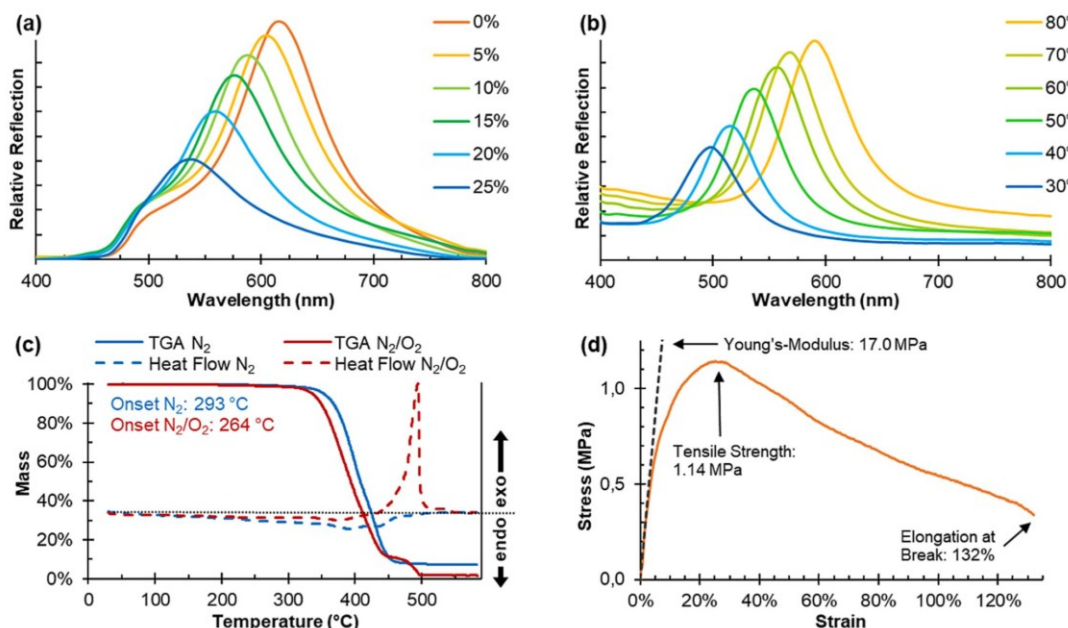


Fig. 9. Optical, thermal, and mechanical properties of the optimized polymer compound CSP4. (a) Angle-dependent reflection spectra, illustrating the goniochromic behavior. (b) Strain-dependent reflection spectra, illustrating the mechanochromic behavior. (c) TGA temperature-sweep in N₂ and N₂/O₂ atmospheres with the corresponding heat flow. (d) Tensile test for the determination of mechanical properties.

gonio- and mechanochromic behavior was thus proven, illustrating the stimuli-responsive abilities of the developed material.

Within the previous chapter, it has been shown that for the polymer compound based on CSP4 cross-linking reactions have been efficiently suppressed. While the focus of this work lies on said cross-linking process in a temperature regime ≤ 250 °C, TGA temperature sweeps (Fig. 9c) allow for a brief outlook on thermal degradation beyond this temperature range, where other degradation mechanisms must be considered. Since many competitive reactions may occur in this highly complex process, it is beyond the scope of this work, to provide a description of degradation mechanisms or kinetics. Nevertheless, some general observations can be made, which are discussed in the [Supporting Information](#). Within the scope of this work only the maximum temperatures for polymer processing (and application) are of interest. After suppressing the previously limiting cross-linking process and proving the stability of CSP4 at 250 °C, the upper-temperature limit according to TGA may be considered as 250–300 °C, depending on processing technique and temperature holding time.

Besides the previously investigated optical and thermal properties, the mechanical properties are of importance to evaluate practical application potentials. For this purpose, tensile testing of the polymer compound based on CSP4 and AO1010 was conducted (Fig. 9d). The sample showed an elastic-ductile fracture pattern and a high contraction of area in form of necking. The low Young's Modulus of 17.0 MPa and high elongation at break of 132% reflect the typical properties of a soft elastomer in terms of low stiffness and high stretchability. Given the high proportion of soft PEA shell-polymer (59 vol%), this had to be expected. With the above-described mechanochromic properties, the low stiffness also indicates that low forces are sufficient to trigger deformations which lead to a color shift, thus indicating the suitability for a variety of smart sensing applications. Overall, the mechanical properties of the optimized polymer compound resemble the behavior of a non-covalently cross-linked elastomer, wherein entanglements of shell-

polymer chains act as physical cross-linkers between particles. The rather low tensile strength of 1.14 MPa should not be regarded as a disadvantageous property in general, since the absolute mechanical properties are now conveniently tailorable to the specific application using different advanced processing techniques, for instance by varying object thickness during 3D printing – another decisive advantage, compared to state-of-the-art CSP and state-of-the-art processing options, which are mostly limited to thin films and foils.

4. Conclusion

We discovered why state-of-the-art CSP for structural color materials show surprisingly poor thermal stability: not all grafting anchors are consumed during synthesis and lead to an undesired cross-linking at elevated processing temperatures. Based on this theoretical framework, potential solutions were developed. Temperature stability was found to be improvable via optimizations of the particle architecture, regarding an optimized core proportion of 40–45 vol% and a reduced content of grafting anchor of 5 wt%. Primary antioxidants are well suited to further increase thermal stability, enabling processing temperatures of up to 250 °C. An increased temperature stability generates a variety of advances for established processing methods and may further pave the way for new methods that are not suitable for state-of-the-art CSP. In the case of (micro)extrusion, the lower viscosity at elevated temperatures enables higher throughput and lower engine workload. This is also beneficial for other extrusion-based processes, most prominently injection molding. Regarding the melt-shear technique, higher temperatures facilitate the incorporation of (co-)monomers with relatively high glass transitions in the shell, e.g. all types of methacrylates. Thereby possibilities for the synthesis of CSP and the production of opal films are broadened. The advantages of the melt-shear process also apply to other types of pressing, such as compression molding or coating techniques. In the field of 3D printing, higher temperatures allow for higher printing

speeds and the incorporation of a larger range of monomers. It also reduces the risk of a clogged nozzle and allows for the use of smaller nozzles to achieve higher resolutions. In perspective, temperature-stable CSP could be 3D printed on commercialized printers and with other 3D printing techniques, especially fused filament fabrication. In summary, we envision the developed materials within this work to open new possibilities for the large-scale manufacture of complex 3D objects with tunable and stimuli-responsive structural color. Potential commercial applications range from smart sensors and optical display technologies to decorative effect colors and advanced anti-counterfeiting materials.

Credit authorship contribution statement

Lukas Siegwardt: Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Validation, Visualization, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Markus Gallei:** Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Funding acquisition, Methodology, Project administration, Resources, Supervision, Validation, Visualization, Writing – original draft, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Markus Gallei has patent #EP 23210135.2 pending to Saarland University. Lukas Siegwardt has patent #EP 23210135.2 pending to Saarland University.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The authors thank Florian Frieß and Regina Leiner for TEM experiments and Till Rittner for SEM experiments. The authors acknowledge the support of Marlon Jochum (Leibniz Institute for New Materials, Saarbrücken, Germany) concerning rheological measurements. The authors thank Lea Mai for assistance during polymer synthesis.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148168>.

References

- S. Yoshioka, S. Kinoshita, Structural or pigmentary? Origin of the distinctive white stripe on the blue wing of a Morpho butterfly, *Proc. Biol. Sci.* 273 (1583) (2006) 129–134, <https://doi.org/10.1098/rspb.2005.3314>.
- J. Zi, X. Yu, Y. Li, X. Hu, C. Xu, X. Wang, X. Liu, R. Fu, Coloration strategies in peacock feathers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 100 (22) (2003) 12576–12578, <https://doi.org/10.1073/pnas.2133313100>.
- J. Teysier, S.V. Saenko, D. van der Marel, M.C. Milinkovitch, Photonic crystals cause active colour change in chameleons, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6368, <https://doi.org/10.1038/ncomms7368>.
- O. Kulyk, L. Rocard, L. Maggini, D. Bonifazi, Synthetic strategies tailoring colours in multichromophoric organic nanostructures, *Chem. Soc. Rev.* 49 (23) (2020) 8400–8424, <https://doi.org/10.1039/c9cs00555b>.
- A.G. Dumanli, T. Savin, Recent advances in the biomimicry of structural colours, *Chem. Soc. Rev.* 45 (24) (2016) 6698–6724, <https://doi.org/10.1039/c6cs00129g>.
- A.E. Goodling, S. Nagelberg, B. Kaehr, C.H. Meredith, S.I. Cheon, A.P. Saunders, M. Kolle, L.D. Zarzar, Colouration by total internal reflection and interference at microscale concave interfaces, *Nature* 566 (7745) (2019) 523–527, <https://doi.org/10.1038/s41586-019-0946-4>.
- W. Wang, Y. Zhou, L. Yang, X. Yang, Y. Yao, Y. Meng, B. Tang, Stimulus-responsive photonic crystals for advanced security, *Adv. Funct. Mater.* 32 (40) (2022), <https://doi.org/10.1002/adfm.202204744>.
- T. Chang, B. Wang, D. Yuan, Y. Wang, I. Smalyukh, G. Zhou, Z. Zhang, Cellulose nanocrystal chiral photonic micro-flakes for multilevel anti-counterfeiting and identification, *Chem. Eng. J.* 446 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136630>.
- G. Isapour, M. Lattuada, Multiresponsive photonic microspheres formed by hierarchical assembly of colloidal nanogels for colorimetric sensors, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (4) (2021) 3389–3396, <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03150>.
- Y. Wu, R. Sun, Y. Han, S. Zhang, S. Wu, Ultrathin photonic crystal film with supersensitive thermochromism in air, *Chem. Eng. J.* 451 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139075>.
- A. Núñez-Montenegro, D.M.A. Crista, J.C.G.E. da Silva, Structural coloration based on photonic crystals for coating applications on wood, *Eur. J. Wood. Wood. Prod.* 78 (2) (2020) 293–300, <https://doi.org/10.1007/s00107-020-01499-9>.
- L. Shang, W. Zhang, K. Xu, Y. Zhao, Bio-inspired intelligent structural color materials, *Mater. Horiz.* 6 (5) (2019) 945–958, <https://doi.org/10.1039/c9mh00101h>.
- Z. Cai, Z. Li, S. Ravaine, M. He, Y. Song, Y. Yin, H. Zheng, J. Teng, A. Zhang, From colloidal particles to photonic crystals: advances in self-assembly and their emerging applications, *Chem. Soc. Rev.* 50 (10) (2021) 5898–5951, <https://doi.org/10.1039/d0cs00706d>.
- J. Ge, Y. Yin, Responsive photonic crystals, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 50 (7) (2011) 1492–1522, <https://doi.org/10.1002/anie.200907091>.
- Y. Hu, D. Yang, D. Ma, S. Huang, Extremely sensitive mechanochromic photonic crystals with broad tuning range of photonic bandgap and fast responsive speed for high-resolution multicolor display applications, *Chem. Eng. J.* 429 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132342>.
- M. Li, Q. Lyu, B. Peng, X. Chen, L. Zhang, J. Zhu, Bioinspired colloidal photonic composites: fabrications and emerging applications, *Adv. Mater.* (2022), e2110488, <https://doi.org/10.1002/adma.202110488>.
- Q. Lyu, M. Li, L. Zhang, J. Zhu, Bioinspired supramolecular photonic composites: construction and emerging applications, *Macromol. Rapid Commun.* 43 (14) (2022), e2100867, <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02894>.
- M. Vatankeh-Varnosfaderani, A.N. Keith, Y. Cong, H. Liang, M. Rosenthal, M. Sztukli, C. Clair, S. Magonov, D.A. Ivanov, A.V. Dobrynin, S.S. Sheiko, Chameleon-like elastomers with molecularly encoded strain-adaptive stiffening and coloration, *Science* 359 (6383) (2018) 1509–1513, <https://doi.org/10.1126/science.aar5308>.
- G. Isapour, M. Lattuada, Bioinspired stimuli responsive color changing systems, *Adv. Mater.* 30 (19) (2018), e1707069, <https://doi.org/10.1002/adma.201707069>.
- L. Schertel, S. Magkiriadou, P. Yazhgur, A. Demirörs, Manufacturing large-scale materials with structural color, *Chimia* 76 (10) (2022), <https://doi.org/10.2533/chimia.2022.833>.
- K. Li, C. Li, H. Li, M. Li, Y. Song, Designable structural coloration by colloidal particle assembly: from nature to artificial manufacturing, *iScience* 24 (2) (2021), <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102121>.
- H. Li, P. Wu, G. Zhao, J. Guo, C. Wang, Fabrication of industrial-level polymer photonic crystal films at ambient temperature based on uniform core/shell colloidal particles, *J. Colloid Interface Sci.* 584 (2021) 145–153, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.084>.
- Q. Yang, W. Ling, Y. Xu, H. Chen, H. Guo, L. Zhong, Y. Qiu, Large-scale production of high-quality elastic structural color films based on hydrogen bond and colloidal charge co-driven silica microsphere self-assembly, *Chem. Eng. J.* (2022), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140591>.
- Z. Zhang, Z. Chen, L. Shang, Y. Zhao, Structural color materials from natural polymers, *Adv. Mater. Technol.* 6 (11) (2021), <https://doi.org/10.1002/admt.202100296>.
- X. Li, L. Chen, D. Weng, C. Chen, Z. Li, J. Wang, Tension gradient-driven rapid self-assembly method of large-area colloidal crystal film and its application in multifunctional structural color displays, *Chem. Eng. J.* 427 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130658>.
- M. Gallei, Functional polymer opals and porous materials by shear-induced assembly of tailor-made particles, *Macromol. Rapid Commun.* 39 (4) (2018) 1700648, <https://doi.org/10.1002/marc.201700648>.
- L. Siegwardt, M. Gallei, Complex 3D-printed mechanochromic materials with iridescent structural colors based on core-shell particles, *Adv. Funct. Mater.* 33 (15) (2023), <https://doi.org/10.1002/adfm.202213099>.
- C.G. Schäfer, Stimuli-Responsive Polymer-Opalfilme: Intelligente Materialien für optische Sensoranwendungen und Sicherheitsmerkmale [dissertation], TU Darmstadt, 2016.
- V.N. Manoharan, A.B. Stephenson, A field guide to angle-independent structural color, *Phys. Today* 74 (1) (2021) 62–63, <https://doi.org/10.1063/pt.3.4663>.
- C.E. Finlayson, J.J. Baumberg, Generating bulk-scale ordered optical materials using shear-assembly in viscoelastic media, *Materials* 10 (7) (2017) 688, <https://doi.org/10.3390/ma10070688>.
- Q. Zhao, C.E. Finlayson, D.R. Snoswell, A. Haines, C.G. Schäfer, P. Spahn, G. P. Hellmann, A.V. Petukhov, L. Herrmann, P. Burdet, P.A. Midgley, S. Butler, M. Mackley, Q. Guo, J.J. Baumberg, Large-scale ordering of nanoparticles using viscoelastic shear processing, *Nat. Commun.* 7 (2016) 11661, <https://doi.org/10.1038/ncomms11661>.
- T. Ruhl, P. Spahn, G.P. Hellmann, Artificial opals prepared by melt compression, *Polymer* 44 (25) (2003) 7625–7634, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.047>.
- O.L.J. Pursiainen, J.J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn, T. Ruhl, Shear-induced organization in flexible polymer opals, *Adv. Mater.* 20 (8) (2008) 1484–1487, <https://doi.org/10.1002/adma.200701363>.
- C.G. Schäfer, M. Gallei, J.T. Zahn, J. Engelhardt, G.P. Hellmann, M. Rehan, Reversible light-, thermo-, and mechano-responsive elastomeric polymer opal

- films, *Chem. Mat.* 25 (11) (2013) 2309–2318, <https://doi.org/10.1021/cn400911j>.
- [35] T. Winter, A. Boehm, V. Presser, M. Gallei, Dye-loaded mechanochromic and pH-responsive elastomeric opal films, *Macromol. Rapid. Commun.* 42 (1) (2021), e2000557, <https://doi.org/10.1002/marc.202000557>.
- [36] O.L.J. Pursiainen, J.J. Baumberg, K. Ryan, J. Bauer, H. Winkler, B. Viel, T. Ruhl, Compact strain-sensitive flexible photonic crystals for sensors, *Appl. Phys. Lett.* 87 (10) (2005), 101902, <https://doi.org/10.1063/1.2032590>.
- [37] T. Ruhl, P. Spahn, G. Hellmann, H. Winkler, *Colloidal crystals from core-shell latex spheres by compression molding*, *Mesophases, Polymers, and Particles*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2004, pp. 82–87, <https://doi.org/10.1007/b100307>.
- [38] P. Spahn, C.E. Finlayson, W.M. Etah, D.R.E. Snoswell, J.J. Baumberg, G. P. Hellmann, Modification of the refractive-index contrast in polymer opal films, *J. Mater. Chem.* 21 (24) (2011) 8893, <https://doi.org/10.1039/c1jm00063b>.
- [39] H. Li, M. Zhu, F. Tian, W. Hua, J. Guo, C. Wang, Polychrome photonic crystal stickers with thermochromic switchable colors for anti-counterfeiting and information encryption, *Chem. Eng. J.* 426 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130683>.
- [40] K.W. Shah, G.F. Husein, H.W. Kua, A state-of-the-art review on core-shell pigments nanostructure preparation and test methods, *Micro* 1 (1) (2021) 55–85, <https://doi.org/10.3390/micro1010006>.
- [41] E. Armstrong, C. O'Dwyer, Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures – fundamentals and applications from optics to energy storage, *J. Mater. Chem. C* 3 (24) (2015) 6109–6143, <https://doi.org/10.1039/c5tc01083g>.
- [42] A.K. Boehm, S. Husmann, M. Besch, O. Janka, V. Presser, M. Gallei, Porous mixed-metal oxide Li-ion battery electrodes by shear-induced co-assembly of precursors and tailored polymer particles, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (51) (2021) 61166–61179, <https://doi.org/10.1021/acsami.1c19027>.
- [43] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C.G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, Redox- and mechanochromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films, *J. Mater. Chem. C* 2 (14) (2014) 2583, <https://doi.org/10.1039/c3tc32525e>.
- [44] T. Winter, X. Su, T.A. Hatton, M. Gallei, Ferrocene-containing inverse opals by melt-shear organization of core/shell particles, *Macromol. Rapid. Commun.* 39 (22) (2018) e1800428.
- [45] A.K. Boehm, E. Ionescu, M. Koch, M. Gallei, Combining soft polysilazanes with melt-shear organization of core-shell particles: on the road to polymer-templated porous ceramics, *Molecules* 24 (19) (2019) 3553, <https://doi.org/10.3390/molecules24193553>.
- [46] S. Vowinkel, F. Malz, K. Rode, M. Gallei, Single-source macroporous hybrid materials by melt-shear organization of core-shell particles, *J. Mater. Sci.* 52 (19) (2017) 11179–11190, <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0891-2>.
- [47] C.G. Schäfer, S. Vowinkel, G.P. Hellmann, T. Herdt, C. Conti, J.J. Schneider, M. Gallei, A polymer based and template-directed approach towards functional multidimensional micro-structured organic/inorganic hybrid materials, *J. Mater. Chem. C* 2 (37) (2014), <https://doi.org/10.1039/c4tc00633j>.
- [48] R. Xiong, J. Luan, S. Kang, C. Ye, S. Singamaneni, V.V. Tsukruk, Biopolymeric photonic structures: design, fabrication, and emerging applications, *Chem. Soc. Rev.* 49 (3) (2020) 983–1031, <https://doi.org/10.1039/c8cs01007b>.
- [49] G. von Freymann, V. Kitaev, B.V. Lotsch, G.A. Ozin, Bottom-up assembly of photonic crystals, *Chem. Soc. Rev.* 42 (7) (2013) 2528–2554, <https://doi.org/10.1039/c2cs35309a>.
- [50] L. Gonzalez-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Perez-Moreno, K. Clays, Linear and nonlinear optical properties of colloidal photonic crystals, *Chem. Rev.* 112 (4) (2012) 2268–2285, <https://doi.org/10.1021/cr200063f>.
- [51] A.P. Hynninen, J.H. Thijssen, E.C. Vermolen, M. Dijkstra, A. van Blaaderen, Self-assembly route for photonic crystals with a bandgap in the visible region, *Nat. Mater.* 6 (3) (2007) 202–205, <https://doi.org/10.1038/nmat1841>.
- [52] E. Tian, Y. Ma, L. Cui, J. Wang, Y. Song, L. Jiang, Color-oscillating photonic crystal hydrogel, *Macromol. Rapid. Commun.* 30 (20) (2009) 1719–1724, <https://doi.org/10.1002/marc.200900342>.
- [53] T. Winter, M. Bitsch, F. Müller, S. Voskian, T.A. Hatton, K. Jacobs, V. Presser, M. Gallei, Redox-responsive 2-aminoanthraquinone core-shell particles for structural colors and carbon capture, *ACS Appl. Polym. Mater.* 3 (9) (2021) 4651–4660, <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00746>.
- [54] Y. Wang, J. Guo, L. Sun, H. Chen, Y. Zhao, Dual-responsive graphene hybrid structural color hydrogels as visually electrical skins, *Chem. Eng. J.* 415 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128978>.
- [55] Y. Imai, C.E. Finlayson, P. Goldberg-Opppenheimer, Q. Zhao, P. Spahn, D.R. E. Snoswell, A.I. Haines, G.P. Hellmann, J.J. Baumberg, Electrically conductive polymeric photonic crystals, *Soft Matter* 8 (23) (2012), <https://doi.org/10.1039/c2sm06740d>.
- [56] C.G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn, M. Gallei, Utilizing stretch-tunable thermochromic elastomeric opal films as novel reversible switchable photonic materials, *Macromol. Rapid. Commun.* 35 (21) (2014) 1852–1860, <https://doi.org/10.1002/marc.201400421>.
- [57] C.G. Schäfer, M. Biesalski, G.P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, Paper-supported elastomeric opal films for enhanced and reversible solvatochromic response, *J. Nanophotonics* 7 (1) (2013), <https://doi.org/10.1117/1.Jnp.7.070599>.
- [58] K.R. Phillips, G.T. England, S. Sunny, E. Shirman, T. Shirman, N. Vogel, J. Aizenberg, A colloidoscope of colloid-based porous materials and their uses, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2) (2016) 281–322, <https://doi.org/10.1039/c5cs00533g>.
- [59] P. Liu, L. Bai, J. Yang, H. Gu, Q. Zhong, Z. Xie, Z. Gu, Self-assembled colloidal arrays for structural color, *Nanoscale Adv.* 1 (5) (2019) 1672–1685, <https://doi.org/10.1039/c8na00328a>.
- [60] P. Jiang, M.J. McFarland, Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (42) (2004) 13778–13786, <https://doi.org/10.1021/ja047092z>.
- [61] A. Mihi, M. Ocaña, H. Míguez, Oriented colloidal-crystal thin films by spin-coating microspheres dispersed in volatile media, *Adv. Mater.* 18 (17) (2006) 2244–2249, <https://doi.org/10.1002/adma.200600555>.
- [62] B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, K.H. Sandhage, J. Aizenberg, Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107 (23) (2010) 10354–10359, <https://doi.org/10.1073/pnas.1000954107>.
- [63] C.G. Schäfer, T. Winter, S. Heidt, C. Dietz, T. Ding, J.J. Baumberg, M. Gallei, Smart polymer inverse-opal photonic crystal films by melt-shear organization for hybrid core-shell architectures, *J. Mater. Chem. C* 3 (10) (2015) 2204–2214, <https://doi.org/10.1039/c4tc02788d>.
- [64] C.E. Finlayson, C. Goddard, E. Papachristodoulou, D.R. Snoswell, A. Kontogeorgos, P. Spahn, G.P. Hellmann, O. Hess, J.J. Baumberg, Ordering in stretch-tunable polymeric opal fibers, *Opt. Express* 19 (4) (2011) 3144–3154, <https://doi.org/10.1364/OE.19.003144>.
- [65] O.L.J. Pursiainen, J.J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn, T. Ruhl, Nanoparticle-tuned structural color from polymer opals, *Opt. Express* 15 (15) (2007) 9553–9561, <https://doi.org/10.1364/oe.15.009553>.
- [66] T. Ruhl, Elastomere kolloidale Kristalle aus hart-weichen Kern-Mantel-Latices [dissertation], Fachbereich Chemie, TU Darmstadt, Darmstadt, 2003.
- [67] F.N. Cogswell, *Polymer melt rheology: a guide for industrial practice*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2003.
- [68] Z. Tadmor, C.G. Gogos, *Principles of Polymer Processing*, 2 ed., John Wiley & Sons, New York, 2008.
- [69] C.E. Finlayson, G. Rosetta, J.J. Baumberg, An experimental and theoretical determination of oscillatory shear-induced crystallization processes in viscoelastic photonic crystal media, *Materials* 14 (18) (2021) 5298, <https://doi.org/10.3390/ma14185298>.
- [70] H.S. Wong, M. Mackley, S. Butler, J. Baumberg, D. Snoswell, C. Finlayson, Q. Zhao, The rheology and processing of “edge sheared” colloidal polymer opals, *J. Rheol.* 58 (2) (2014) 397–409, <https://doi.org/10.1122/1.4862920>.
- [71] C.E. Finlayson, P. Spahn, D.R. Snoswell, G. Yates, A. Kontogeorgos, A.I. Haines, G. P. Hellmann, J.J. Baumberg, 3D bulk ordering in macroscopic solid opaline films by edge-induced rotational shearing, *Adv. Mater.* 23 (13) (2011) 1540–1544, <https://doi.org/10.1002/adma.201003934>.
- [72] C.G. Schäfer, B. Viel, G.P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, Thermo-cross-linked elastomeric opal films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (21) (2013) 10623–10632, <https://doi.org/10.1021/am402588v>.
- [73] G. Schmidt-Naake, B. Bulmahn, G. Janke, B. Witt, Copolymer aus bifunktionellen Vinylmonomeren: Allylmethacrylat mit Methylmethacrylat und Styrol, *Angew. Makromol. Chem.* 248 (1) (2003) 23–40, <https://doi.org/10.1002/apmc.1997.052480102>.
- [74] G. Rosetta, T. An, Q. Zhao, J.J. Baumberg, J.J. Tomes, M.D. Gunn, C.E. Finlayson, Chromaticity of structural color in polymer thin film photonic crystals, *Opt. Express* 28 (24) (2020) 36219–36228, <https://doi.org/10.1364/OE.410338>.
- [75] C.E. Finlayson, G. Rosetta, J.J. Tomes, Spectroscopic ellipsometry and optical modelling of structurally colored opaline thin films, *Appl. Sci.* 12 (10) (2022), <https://doi.org/10.3390/app12104888>.
- [76] D.R. Snoswell, A. Kontogeorgos, J.J. Baumberg, T.D. Lord, M.R. Mackley, P. Spahn, G.P. Hellmann, Shear ordering in polymer photonic crystals, *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* 81 (2 Pt 1) (2010), 020401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.020401>.
- [77] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [78] B. Halliwell, How to characterize an antioxidant: an update, *Biochem. Soc. Symp.* 61 (1995) 73–101, <https://doi.org/10.1042/bss0610073>.
- [79] T. Richard, Antioxidants, *Polymers*, in: C. Ley (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, 2000, pp. 102–134.
- [80] C.E. Finlayson, J.J. Baumberg, Polymer opals as novel photonic materials, *Polym. Int.* 62 (10) (2013) 1403–1407, <https://doi.org/10.1002/pi.4582>.

4.4 Extrusionsbasierter 3D Druck mit viskoelastischen Partikeln

Complex 3D-Printed Mechanochromic Materials with Iridescent Structural Colors Based on Core–Shell Particles

Lukas Siegwardt, Markus Gallei

Veröffentlicht in *Advanced Functional Materials*

Online-Version und Supporting Information: <https://doi.org/10.1002/adfm.202213099>

Verwendet mit Genehmigung, Copyright © 2023 John Wiley and Sons.

Der Eigenanteil an dieser Publikation beträgt 80%

Lukas Siegwardt: Konzeptentwicklung, Methodik, Synthese, Materialverarbeitung, Analytik, Visualisierung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

Markus Gallei: Projektleitung und -mittelakquisition, Konzeptentwicklung, Methodik, Überarbeitung der Publikation

Im Zuge dieser Publikation wurden erstmals CSP mittels 3D Druck verarbeitet. Die Partikelsynthese erfolgte durch Emulsionspolymerisation im *starved-feed* Modus. Ausgehend von einer literaturbekannten Vorschrift zur Synthese der PS-Kerne wurden die Zusammensetzungen von Zwischenschale und Schale gezielt modifiziert. So wurde das erforderliche Eigenschaftsprofil für die extrusionsbasierte additive Fertigung mit dem *Saarpricom Delta UpsD 3D Drucker* erzielt.

Eine zentrale Anforderung war die thermische Stabilität während des Druckvorgangs. In der zuvor aufgeführten Studie *Overcoming thermal instability of polymeric Core-Shell-Particles: Advanced processing options for the preparation of Stimuli-Responsive structural color materials* (vgl. Kapitel 4.3) wurde im Detail herausgearbeitet, wie die Zusammensetzung der Zwischenschale und die Partikelarchitektur angepasst werden müssen, um eine thermische Degradation zu verhindern. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurden die verfügbaren Pfpfanker zur Anbindung der Schalenpolymere limitiert. Dazu wurde der Anteil an ALMA in der Zwischenschale unter die literaturüblichen 10 wt% reduziert. Außerdem wurde eine ausreichende Menge schalenformender Monomeremulsion verwendet, um die Pfpfanker möglichst quantitativ abzusättigen. Durch die Optimierungen des ALMA-Gehalts und des Kern-zu-Schale-Verhältnisses konnte die Präsenz reaktiver Doppelbindungen nach der Synthese unterdrückt werden. Dadurch wurde eine thermische

Vernetzung unter Druckbedingungen vermieden, was zu einer Versprödung und einem Verlust der Verarbeitbarkeit geführt hätte.

Darüber hinaus mussten die rheologischen Anforderungen zur kontinuierlichen Förderung und Extrusion des Materials erfüllt werden. Da sich die PS-Kerne als fließ- und verarbeitungsunfähig erwiesen, mussten diese in eine formbare Matrix aus Schalenmaterial eingebettet werden. Als Schalenpolymer wurde hauptsächlich PEA verwendet. Unter Verwendung eines geeigneten Kern-zu-Schale-Verhältnisses wurde die Rheologie der CSP von der viskoelastischen Schale dominiert. So konnte ein Viskositätsunterschied von etwa einer Größenordnung zwischen Raum- und Drucktemperatur (140 °C) realisiert werden. Zudem wiesen die Partikel strukturviskose Eigenschaften auf, die durch den Einbau von PHEMA als funktionellem Comonomer in der Schale weiter verstärkt werden konnten. Die temperatur- und scherungsinduzierte Viskositätsreduktion ermöglichte eine kontinuierliche Förderung mithilfe des Kolbenextruders. Nach der Extrusion erfolgte eine rasche Abkühlung, und das Material war keinen Scherkräften mehr ausgesetzt. In der Folge stieg die Viskosität sprunghaft an, wodurch Form- und Dimensionsstabilität gewährleistet wurden.

Während des 3D Drucks organisierten sich die harten Kerne in der weichen Schalenmatrix zu einer kolloidal geordneten Struktur. Daraus resultierten photonische Eigenschaften in Form von brillanten und winkelabhängigen Strukturfarben. Um dies zu ermöglichen, musste der Schalenanteil nach oben limitiert werden. Andernfalls hätten die Kerne exzessive Bewegungsmöglichkeiten und Freiheitsgrade in der umgebenden Schalenpolymermatrix gehabt. Dies hätte zu Abweichungen von der dichtesten Kugelpackung und einem Zusammenbruch der Fernordnung geführt. Zusammenfassend repräsentierte das optimierte Kern-zu-Schale-Verhältnis einen Kompromiss zwischen thermischen, rheologischen und optischen Eigenschaften.

Durch Variation des Partikeldurchmessers konnte die Strukturfarbe variiert werden. Dies wurde durch die Synthese zweier Partikelchargen unterschiedlicher Größe demonstriert. Änderungen der Belichtungseinstellungen führten zu Farbverschiebungen von Violett-Blau zu Türkis (erste Partikelcharge) bzw. Grün zu Rot (zweite Partikelcharge). Die charakteristische Winkelabhängigkeit photonischer Kristalle konnte demnach durch die scherinduzierte Selbstanordnung unter Druckbedingungen erzielt werden.

Physikalische Verschlaufungen der unvernetzten, viskoelastischen Schalenpolymere erlaubten quasi-reversible mechanische Verformungen der gedruckten Bauteile, einhergehend mit einer ausgeprägten Mechanochromie. So zeigten die geometrisch komplexen Druckobjekte unter verschiedenen mechanischen Verformungen sichtbare Farbveränderungen. Zugbelastungen äußerten sich beispielsweise in einer dehnungsabhängigen Blauverschiebung, die in verschiedenen Anwendungsszenarien als Indikator für die mechanische Belastung dienen kann.

RESEARCH ARTICLE

Complex 3D-Printed Mechanochromic Materials with Iridescent Structural Colors Based on Core–Shell Particles

Lukas Siegwardt and Markus Gallei*

A scalable protocol for design and subsequent 3D-printing of polymeric core-shell-particles is reported. The particle synthesis by emulsion polymerization in starved-feed mode is used for tailoring particle architecture and composition. Control of size, mechanical properties, and chemical functionalities allow to achieve the specific requirement profile for subsequent extrusion-based additive manufacturing. The core-shell particles consist of hard polystyrene cores and a comparably soft polyacrylate-based shell. Size and monodispersity, as well as core-to-shell ratio, are determined by means of dynamic light scattering and transmission electron microscopy. Thermal and rheological properties are investigated by means of dynamic scanning calorimetry and thermogravimetric analysis as well as oscillation and capillary rheometry. During 3D-printing, the monodisperse particles self-assemble into an ordered close packed lattice structure, leading to visible reflection colors according to Bragg's law of diffraction. Distinct and angle-dependent reflection colors are recorded via UV-vis spectroscopy. As the structural color depends, *inter alia*, on the underlying particle sizes, resulting colors are easily tunable by adjusting the applied synthesis parameters. Under mechanical deformation, the color changes due to controlled lattice deformation, which enables mechanochromic sensing with the printed objects. They are also promising candidates for decorative ornaments, smart optical coatings, or advanced security devices.

1. Introduction

Within the last two decades, polymer-based core-shell-particles (CSP) have received increasing attention. In analogy to animals, like chameleons^[1] or butterflies,^[2] CSP-based materials reflect light, and in many cases these structures can respond to external triggers from the surrounding environment. Feasible stimuli comprise, for example, temperature, electric or magnetic fields, pH, solvents, and mechanical deformation.^[3]

L. Siegwardt, M. Gallei
Saarland University
Polymer Chemistry
Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany
E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/adfm.202213099>.

© 2023 The Authors. Advanced Functional Materials published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

DOI: 10.1002/adfm.202213099

Application potentials range from anti-counterfeiting materials^[4] and smart sensors^[5] to optical coatings^[6] and display technologies.^[7]

Synthetic opals can be prepared using organic or inorganic materials and combinations thereof, featuring complex core particle and shell architectures. Elastomeric CSP can be prepared via stepwise starved-feed emulsion polymerization protocols.^[3d,8] Often, these particles consist of a hard, crosslinked core surrounded by an immobilized soft shell. Diameters are tunable, usually ranging from 100 to 500 nm. During processing, the shell forms a continuous matrix around the dimensionally stable core particles. Elastomeric polymer opals can be fabricated to yield reversible stretch-tunable films, showing remarkable color changes due to mechanically induced deformation.^[9]

Monodisperse CSP can self-assemble into long-range-ordered periodic lattices, so-called colloidal crystals. Due to periodic changes in the refractive index between core and shell, ordered CSP show Bragg-scattering, most importantly at the

(111)-plane.^[10] Such optical nanostructures are called photonic crystals. Macroscopic objects with underlying photonic crystal structures exhibit an iridescent structural color. Iridescence, otherwise known as goniochromism, describes the phenomenon of gradual color changes, depending on the angle of view or the angle of illumination. The reflected wavelength λ can be calculated with a modified version of the Bragg–Snell–Law, depicted in Equation 1. Reflected colors are influenced by the angle of incident light θ and the lattice constant a_{111} . The lattice constant is proportional to the particle diameter D . In addition, the mean effective refractive index n_{eff} of the CSP and the contrast in refractive indices between core and shell material influence intensity as well as color of reflected light, as described elsewhere.^[10,11]

$$\lambda = 2a_{111} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \cos^2 \theta} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} D \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \cos^2 \theta} \quad (1)$$

Several self-assembly strategies have been developed to produce ordered colloidal crystals from CSP, which has recently been reviewed by Li et al.^[12] and other authors.^[7b,9a,13] Many methods like drying,^[14] spin coating,^[15] or vertical deposition^[13a] demand the presence of a substrate and a dispersion medium.

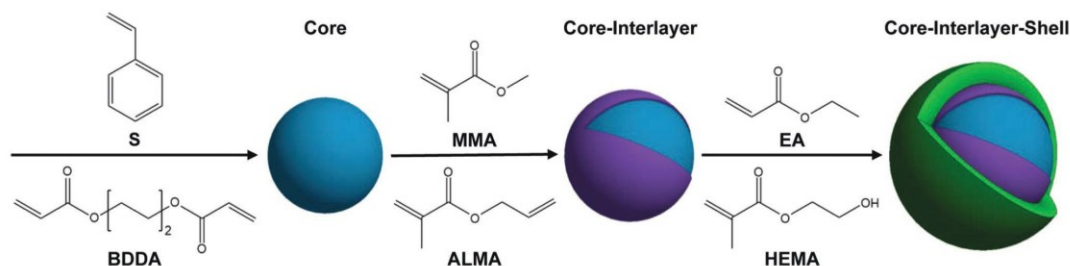


Figure 1. Stepwise synthesis of CSP via starved-feed emulsion polymerization. The cores are comprised of S, cross-linked with BDDA. The subsequent polymerized interlayer consists of MMA and bifunctional ALMA as grafting anchor. For subsequent synthesis of the shell, EA and HEMA were used as monomers.

Compared to this, free-standing opal films are accessible via melt-shear organization technique.^[8b,16] Using the bending induced oscillatory shearing (BIOS) process, elastomeric opal foils with lengths of several meters have been produced.^[8a,17] Despite overcoming some disadvantages in producing stimuli-responsive structural colored materials, resulting polymeric opal films and foils are generally limited to 2D geometric shapes.^[18] In the present work and for the first time, we used 3D-printing to process tailored CSP into complex 3D objects with iridescent stimuli-responsive structural color. Using the versatility of 3D-printing we aim to penetrate new markets and enhance the application possibilities of CSP.

Over the last decades, 3D-printing became an important method for local on-demand manufacturing. Adaptability and mass customization is highly sought after by industries such as healthcare^[19] or sporting goods.^[19a,20] 3D-printing produces complex shapes and lightweight structures, with increased sustainability, as nearly no raw material is wasted during processing. While primarily considered for R&D and prototyping purposes, 3D-printed parts are increasingly manufactured for end-use mechanical components and consumer goods in several industries, including automotive and aerospace,^[19a,b,20] electronics,^[19b,20] as well as construction.^[19a,20]

3D-printing of smart polymers, which are responsive to several external triggers, has already been extensively reviewed^[19c,d,21] and has for instance been investigated for wearable sensors,^[19c,21b] optoelectronic devices,^[19c,21a] soft robotics^[19d,22] or self-healing materials.^[21b,22] Within this context, one important feature of resulting materials is mechanochromism. Such materials change their color under mechanical deformation either on the molecular or macroscopic level. 3D-Printing of mechanochromic objects currently relies on the incorporation of inorganic mechanoluminescent materials^[23] or organic mechanophores such as oxanorbornadiene^[24] and spiropyran derivatives^[25].

A limiting factor for extrusion-based 3D-Printing of mechanoresponsive polymers is the lack in stability against high temperatures and shears of the mechanophores during processing.^[21b] 3D-printing of particle-based materials exhibiting structural color would therefore pave the way to a new generation of stimuli-responsive materials and complex structures, overcoming this limitation. Beyond that, structural colors are advantageous to mechanoluminescent dyes or pigments, as they exhibit more vivid color impressions, are environmentally friendly and do not fade or bleach over time.^[26]

Structural colored materials have already been produced by direct-ink-writing^[27] (DIW), fused-filament-fabrication^[28] (FFF), and other 3D-printing technologies.^[29] However, printed objects either lack in color diversity or 3D complexity, or do not possess smart features such as goniochromism or mechanochromism.

In this study, we present tailor-made CSP, which meet the prerequisites for extrusion-based 3D-printing. Specific defined rheological, thermal, and optical properties were achieved by starved-feed emulsion polymerization technique. The presented objects were printed on a DIW-FFF-hybrid printing system and combine iridescent mechanochromic structural color, as known from polymeric opal films, with a high level of detail, as known from commercial 3D-printing. By slightly adjusting synthesis parameters, the color of the final product was easily tunable. We envision our stimuli-responsive system as a promising candidate for the fabrication of smart optical sensors, anti-counterfeiting applications and other advanced optical devices.

2. Results and Discussion

2.1. Synthesis

Two batches, labelled CSP1 and CSP2, were prepared by semi-continuous and stepwise emulsion polymerization, as illustrated in **Figure 1**. Starved-feed mode for emulsion polymerization was necessary to synthesize monodisperse particles—a key feature for further processing and colloidal self-assembly. The synthesis of CSP and modifications for subsequent processing methods, for example, via melt-shear organization or BIOS, have been previously described.^[3d,8a,b,9a] However, requirements to 3D-printable CSP differ with respect to thermal stability and rheology. Therefore, several aspects of the established synthesis had to be adjusted, including composition of the interlayer, selection of shell-monomers and core-to-shell ratio.

In the first step, poly(styrene-co-butandiol diacrylate) (P(S-co-BDDA)) core-particles were synthesized. Two different core particle-batches C1 and C2 with different diameters were prepared by controlling the surfactant amount and monomer content during starved-feed mode. Compared to C1, we decreased the amount of surfactant in seed stage by 10% for C2 and increased the amount of monomer in starved-feed mode by 25%. As illustrated in **Figure 2**, the average diameters of the core particles were adjusted to be 175 and 222 nm, according

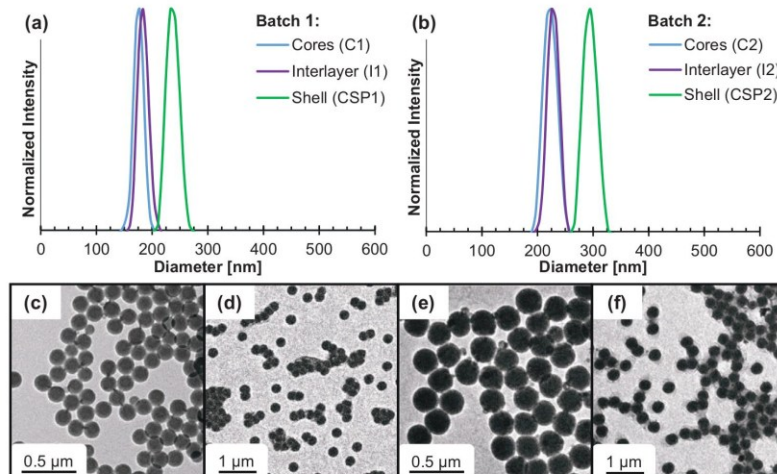


Figure 2. DLS measurements of a) CSP1 and b) CSP2 after each step of the emulsion polymerization. TEM images of c) the cores C1 and d) the final CSP1 as well as e) the cores C2 and f) the final CSP2.

to dynamic light scattering (DLS) measurements. Assuming a spherical geometry of the core particles, C2 shows roughly twice the volume of C1, which is in good accordance with literature^[30] and expectations from the used recipe. The glass transition temperature of both core particle batches was determined to $T_g(\text{P}(\text{S-co-BDDA})) = 115^\circ\text{C}$ by differential scanning calorimetry (DSC) measurements (Figure S1, Supporting Information). BDDA has been used as a crosslinking reagent to avoid deformation of the core particles upon processing. PS-particles crosslinked with BDDA are known to be dimensionally stable up to 190°C ,^[8c,31] and were therefore well suited for extrusion at 120°C and 3D-printing at 140°C .

In the second step, a crosslinked interlayer consisting of poly(methylmethacrylate-co-allyl methacrylate) (P(MMA-co-ALMA)) was introduced. Based on the two different reactive sites of ALMA, subsequent anchoring of a soft polymer shell material was possible.^[9a] Covalent immobilization of the shell material was necessary to prevent detachment of polymer chains and, simultaneously, ensure stability of the CSP upon further processing. To achieve the desired covalent grafting, an ALMA-content of at least 5–10 wt% was required.^[31] For the intended 3D-printing on the other hand, the content of ALMA had to be low enough to ensure that nearly all reactive moieties were consumed during grafting of the shell. Otherwise, separate particles tended to crosslink at elevated temperatures, resulting in an increase in viscosity during printing (Figure S2, Supporting Information). Increasing viscosity led to a loss of processability, as the material became brittle and non-extrudable. An ALMA-content of ≈ 6 wt% turned out to be a good balance, allowing sufficient grafting of the shell material for processing, but suppressing undesired crosslinking reactions during 3D-printing.

It is known from literature, that the exact core-to-shell ratio is crucial for film formation during the application of shear force driven organization techniques.^[9a] If the volume fraction

of soft shell polymer exceeds $\varphi_{\text{shell}} > 60$ vol% (according to DLS measurements), some polymeric chains cannot be grafted to the interlayer. The presence of free ungrafted polymer chains impedes CSP assembly, resulting in a deterioration of structural color.^[8a,31] Furthermore, CSP with a high shell content could not be printed with the herein used 3D-printing setup, due to the increased softness of the material. Higher soft shell amounts led to printed objects that could not keep their shape and tended to get wobbly, hindering deposition of subsequently printed layers. On the other hand, a reduction to $\varphi_{\text{shell}} < 50$ vol% led to loss of processability, caused by crosslinking reactions of the CSP via non-consumed reactive moieties of the interlayer at elevated temperatures (Figure S2, Supporting Information). As a result, the material got brittle and could not be processed anymore. Moreover, CSP with low shell content showed flow instabilities during extrusion and were prone to melt fracture, due to their elevated viscosity. An optimized proportion of $\varphi_{\text{shell}} = 53$ –54 vol% turned out to be just low enough to facilitate self-assembly resulting in structurally colored materials, while being high enough to prevent subsequent crosslinking reactions and enabling a steady extrusion flow.

To produce 3D-printed objects featuring mechanochromic properties at room temperature, the resulting glass transition of the shell material had to be below room temperature. Furthermore, the effective refractive index contrast between core and shell had to be as high as possible to maximize color intensity.^[7b,32] To meet these requirements, mainly ethyl acrylate (EA) was used as shell material. PEA features a low glass transition^[33] of $T_g(\text{PEA}) = -22^\circ\text{C}$ and possess a relatively low refractive index^[34] of $n(\text{PEA}) = 1.47$, compared to the core particles^[34] with $n(\text{P}(\text{S-co-BDDA})) = 1.58$.

Compared to this basic recipe, an additional 3 wt% of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) was incorporated into the shell material to improve mechanical properties. Upon HEMA incorporation, hardness, stiffness, and viscosity increased

Table 1. Comparison of the hydrodynamic diameters determined by DLS measurements of the diluted particle dispersions and corresponding TEM measurements of the particles in dried state. Volume fractions were calculated according to DLS measurements. Standard deviations are indicated with \pm .

| | Batch 1 Cores (C1) | Batch 1 Interlayer (I1) | Batch 1 Shell (CSP1) | Batch 2 Cores (C2) | Batch 2 Interlayer (I2) | Batch 2 Shell (CSP2) |
|----------------|--------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------|----------------------|
| D_{DLS} [nm] | 175 \pm 9 | 183 \pm 10 | 237 \pm 11 | 222 \pm 12 | 228 \pm 10 | 294 \pm 12 |
| ϕ [vol%] | 40.6% | 6.0% | 53.4% | 43.3% | 3.2% | 53.5% |
| D_{TEM} [nm] | 148 \pm 6 | / | 211 \pm 10 | 178 \pm 6 | / | 249 \pm 8 |
| T_g [°C] | 115 | / | -7 | 115 | / | -9 |

at room temperature (Table S1, Supporting Information). Therefore, the mechanical stability and dimensional accuracy of 3D-printed parts increased. We attribute this reinforcement to the elevated glass transition of $T_g(\text{P}(\text{EA-co-HEMA})) \approx -8^\circ\text{C}$ (Figure S1, Supporting Information) and to the introduction of hydrogen bonds, due to hydroxyl moieties in HEMA.

Another beneficial effect upon incorporation of HEMA was the increased shear-thinning, confirmed by rheological measurements (Figure S3 and Table S2, Supporting Information). Shear-thinning improves the suitability for extrusion based 3D-printing, enabling flowing and extruding under high shear and immediate shape retention postdeposition.^[22] Again, we attribute this observation to the introduction of hydrogen bonds, which is a literature-known shear-thinning mechanism in PHEMA-containing materials. The use of non-covalent bonds, especially hydrogen bonds, is a frequently used strategy to construct polymeric materials with improved processability via 3D-printing.^[21b,22,27a] During printing, the physical bonds are easily broken upon mechanical shearing. The multivalent interactions are disrupted, producing a low viscosity liquid. After extrusion, when the shear force is removed, viscosity increases sharply due to the rapid association of hydrogen bonds into a highly mobile and transient non-covalent network, wherein physical crosslinks are re-established.

The successful preparation of tailor-made CSP through the applied synthetic protocol was verified by DLS measurements of the diluted particle dispersions, shown in Figure 2. As listed in Table 1, the hydrodynamic diameter D_{DLS} increased after each step of the semi-continuous emulsion polymerization. As the same protocol for shell- and interlayer-synthesis was applied for both batches, similar core-to-shell ratios were obtained.

To further evaluate the successful preparation of CSP and to determine the particle diameter in dried state D_{TEM} , transmission electron microscope (TEM) measurements were carried out (Figure 2). From these images can be concluded that well-defined cores and CSP were prepared. Corresponding diameters are listed in Table 1. Given the different diameters of the two batches, different reflection colors for the intended 3D-printed objects were expected, according to Equation 1.

The difference between particle sizes determined by DLS and TEM investigations is related to intrinsic differences between the methods. DLS experiments determine the hydrodynamic diameter. Particles are examined in a swollen state, depending on interactions with the respective solvent or dispersion medium. Diameters in the dried state, determined by TEM measurements, were therefore found to be considerably smaller. All data on particle sizes is in good agreement with expectations, particularly regarding the monomer consumption

and core-to-shell ratio. The low relative standard deviations of $\sigma_{DLS} < 6\%$ and $\sigma_{TEM} < 5\%$, confirmed the excellent control over the polymerization, leading to monodisperse particles.

2.2. Processing

An overview of the processing steps is provided in Figure 3. After synthesis, the lyophilized particle mass was mixed with 0.03 wt% carbon black. Carbon black is known to improve structural color, by absorbing diffuse scattered light.^[36] The incorporation of carbon black presumably influenced the self-assembly and introduced lattice defects. However, due to the very low concentration, defects should be locally restricted and overall scarce, hence not influencing macroscopic properties of 3D-printed objects. Pursiainen et al.^[37] already proved that carbon doping at such low concentrations does not affect the microstructure of opaline films prepared via melt-shearing. Given the similarity of therein used and herein presented CSP, as well as the similar driving force for self-assembly (shearing at elevated temperatures), we assume that the findings of Pursiainen et al. are mostly transferable to the herein investigated system.

Prior to 3D-printing, the mixture of CSP and carbon black was homogenized and densified in a microextruder at 120°C. The used Saarpricom Delta UpSD 3D-Printer is mostly set up like a common Delta-FFF-printer. In contrast to most commercial printers, the extrusion-head is fixed in position, while the printing bed moves in X,Y and Z-direction. The extrusion head is equipped with a piston extruder, similar to common DIW-printers. The extruded strand was granulated and filled into the cylinder of this piston extruder. During 3D-printing, the CSP were extruded through the nozzle of the printer, driven by the piston pushing the granulated mass downward. Close-up pictures of the printing system are provided in Figure S4 (Supporting Information). We used a PET-coated printing bed, which provided a good balance between sufficient adhesion during printing and effortless removal afterward.

Selected printing parameters are depicted in Table 2, while an extensive overview of slicing parameters is provided in Table S3 (Supporting Information). As the model is built layer by layer, the layer thickness of 0.18 mm dictates the final resolution in vertical direction. The layer width of 0.50 mm determines the resolution in horizontal direction. Supports were disabled by default during printing and no further processing, finishing or removal of residues was applied.

To successfully print the extruded mass consisting of CSP and carbon black, the printing temperature T_p was of utmost

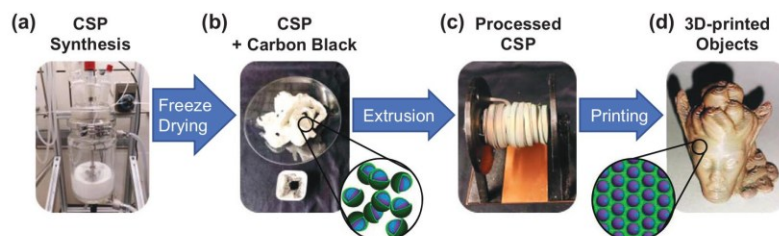


Figure 3. a) Starting from polymer synthesis via starved-feed emulsion-polymerization, b) the CSP were freeze-dried and mixed with carbon black. The lyophilized polymer was composed of disordered CSP (magnified scheme), showing no structural color. c) Using a microextruder, the mixture was homogenized and densified. The herein shown extruded strand was reeled up on a spool. d) The extruded strand was granulated, filled into the piston extruder of the printer and 3D-printed. During extrusion and subsequent 3D-printing, the CSP were exhibited to high shear forces and self-assembled into an ordered colloidal crystalline structure (magnified scheme), resulting in iridescent structural color. The extruded mixture and the 3D-printed elf (height: 21 mm, 3D-model remixed and reproduced under terms of the CC-BY 4.0 license.^[35] Copyright 2018, M. Dost) are composed of CSP2.

importance. Temperature dependent viscosity behavior of CSP has been previously investigated by Finlayson and Baumberg.^[38] In accordance with literature, we observed a decrease in complex viscosity by approximately one order of magnitude in heating from room temperature up to 100°C, as depicted in Figure 4a. The small viscosity-drop at 120°C is related to the glass transition of the core particles but appears almost negligible. Due to the high degree of crosslinking sites, the cores' thermomechanical properties resemble mostly the behavior of a thermoset, rather than a thermoplastic polymer. Overall, viscosity rapidly decreases upon heating from room temperature and then flattens off asymptotically, which resembles the common behavior of an elastomer with non-covalent physical crosslinking sites. We therefore conclude that the thermomechanical properties of the CSP are mainly influenced and controllable by composition and amount of the elastomeric shell material, confirming experimentally the findings of Finlayson and Baumberg.^[38]

In order to enable the piston to extrude polymer through the nozzle, the printing temperature had to be high enough to sufficiently lower viscosity. At $T_p \approx 120^\circ\text{C}$, the workload of the piston extruder approached its maximum capacity of 100%. Thus, we determined a lower limit of $T_p \geq 130^\circ\text{C}$. As depicted in Figure 4a, this was caused by an increase in viscosity, as temperature-dependence of the complex viscosity and workload correlate qualitatively. Differences in curve progression arise from differences in the measurement-modi, as described in detail in Annotation S1 (Supporting Information).

To determine an upper temperature limit, we investigated thermal degradation properties of the dried CSP. According to thermogravimetric analysis (TGA), degradation started at 224 and 230°C, for CSP1 and CSP2, respectively (Figure S5, Supporting Information). We further identified oxidation induction temperatures by using DSC measurements of 194 and 196°C, for CSP1 and CSP2, respectively (Figure S6, Supporting Information). Therefore, printing at $T_p > 180^\circ\text{C}$ was avoided. In general, higher temperatures are beneficial for layer adhesion and decrease the risk of a clogged nozzle.^[22,39] Lower temperatures on the other hand reduce stringing and especially warping, which proved to be a major limiting factor for printing quality. Given all these considerations we set $T_p = 140^\circ\text{C}$ as default printing temperature.

As depicted in Figure 4b, the extruded mass turned out to be highly shear-thinning. It is known from literature, that the grafted soft shell polymer forms a quasi-continuous viscoelastic matrix around the rigid cores. Without external shear forces, mobility of the rigid spheres is highly inhibited by the gum-like matrix and Brownian motion is suppressed.^[8a,38,40] Given these prerequisites, we assume that the following mechanisms contribute to the observed shear-thinning: Shear-induced disentanglements of polymer strands of the grafted shell polymer decrease the flow resistance of individual particles. The generation of non-equilibrium structures, such as strings, may also decrease flow resistance under shear force. Additionally, shearing enables sliding of particle layers and the formation of flowmechanically favorable particle orientations. All these shear-thinning mechanisms are further amplified by the introduction of hydrogen-bonds, due to HEMA-incorporation in the shell material, which has already been discussed in the previous chapter.

Shear-thinning behavior is beneficial for extrusion-based additive manufacturing and enables high printing speeds.^[22,27a] We chose a default printing speed of 400 mm min^{-1} to keep the workload of the piston extruder at moderate levels of 50–70%. Given this printing speed, we calculated shear rates inside the

Table 2. Overview of selected printing parameters and calculations of shear rates during the printing process.

| Parameter | Description | Value |
|--|--|--------------------------------------|
| Temperature T_p | Print Setting | 140°C |
| Infill Percentage | Print Setting | 30% |
| Printing Speed v | Print Setting | 400 mm min ⁻¹ |
| Extrusion width w | Print Setting | 0.50 mm |
| Layer Height h | Print Setting | 0.18 mm |
| Flow rate \dot{V} | $\dot{V} = v \cdot w \cdot h$ | 0.60 mm ³ s ⁻¹ |
| Nozzle Diameter d | Machine Parameter | 0.40 mm |
| Shear rate nozzle $\dot{\gamma}_{\text{Nozzle}}$ | $\dot{\gamma}_{\text{Nozzle}} = \frac{\dot{V}}{0.25\pi d^2 \cdot 0.5 d}$ | 23.9 s ⁻¹ |
| Shear rate print $\dot{\gamma}_{\text{Print}}$ | $\dot{\gamma}_{\text{Print}} = \frac{v}{h}$ | 37.0 s ⁻¹ |

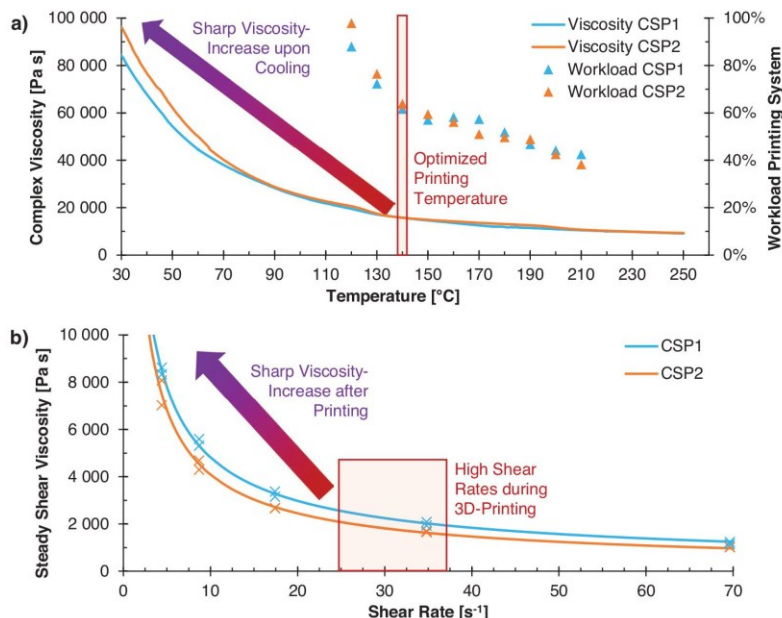


Figure 4. Rheological examination of the thermomechanical properties in terms of dynamic viscosities of the synthesized CSP. During printing (indicated with a red rectangle), the particles were exposed to an elevated temperature and high shear forces. After printing, the object was cooled down and not exposed to shear forces anymore, resulting in a sharp viscosity-increase. a) Temperature-Sweep. Complex viscosities (solid lines) were determined in oscillation within the linear-viscoelastic regime. 299 measurement points were connected using polynomial smoothed lines. Workloads (triangular points) of the printing system were read off during 3D-printing from a load cell, integrated in the piston extruder of the printer. A workload of 100% represents the highest possible extrusion force. b) Frequency-Sweep. The steady shear viscosity was determined in a slit-capillary rheometer. Measured steady shear viscosities are indicated with a cross. Measurement points were connected and interpolated by fitting Ostwald-de-Waele Power Laws. Details on the Power–Law fit are provided in the Figure S3 (Supporting Information).

cross-section of the nozzle to be $\dot{\gamma}_{\text{Nozzle}} = 23.9 \text{ s}^{-1}$ and between moving bed and stationary tip of the nozzle during printing to be $\dot{\gamma}_{\text{Print}} = 37.0 \text{ s}^{-1}$. Calculations are provided in Table 2 and further discussed in Annotation S2 (Supporting Information).

In summary, tuning of temperature- and shear-dependent flow behavior via adjustments of polymer synthesis enabled successful 3D-printing. During printing, the material could be extruded easily, owing to the reduced viscosity under shear force and elevated temperature. Once printed, the material was not exposed to shear forces anymore and cooled down to room temperature. Therefore, viscosity increased rapidly, providing dimensional accuracy and a stable foundation for following layers. With these prerequisites, we were able to print structural colored objects with unseen 3D complexity. Moreover, our method proved to be applicable to produce 2D structures like logos or signs, as well as tensile test specimen, without the need for a mask or post processing.

2.3. Optical Properties and Structural Color

3D-printed objects revealed vivid structural colors due to Bragg diffraction at the underlying colloidal crystal structure. As shown in Figure 3c, the extruded mass already showed

faint structural color, indicating a shear-driven self-assembly of the CSP during extrusion. While we cannot rule out, that local domains kept thereby established near order during subsequent 3D-printing, we assume that the ordering during extrusion did not affect the final order in 3D-printed objects. During 3D-printing, particle mobility was increased due to shear-thinning and elevated temperature (Figure 4), while the CSP were exhibited to high shear rates and extruded with high flow velocities (Table 2). These conditions presumably led to an independent self-assembly into the final ordered structures during 3D-printing, which will be discussed in the following.

To demonstrate the combination of convenient synthesis and resulting color appearance, two different batches of CSP were synthesized. Due to differences in particle size, CSP1 and CSP2 displayed different colors within 3D-printed objects. Both batches share the same composition and almost similar core-interlayer-shell-proportion. Therefore, both possess the same effective refractive index of $n_{\text{eff}} = 1.52$. The effective refractive index was calculated from the refractive indices of the pure polymers^[34] ($n(\text{PS}) = 1.59$; $n(\text{PBDDA}) = 1.46$; $n(\text{PMMA}) = 1.48$; $n(\text{PALMA}) = 1.52$; $n(\text{PEA}) = 1.47$; $n(\text{PHEMA}) = 1.51$) and their volume fractions in the resulting CSP, according to DLS data (Table 1).

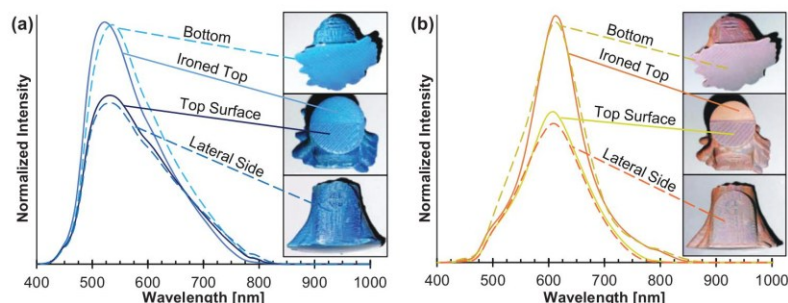


Figure 5. Reflection spectra at different positions of printed objects. 73 measurement points per each spectrum were connected using polynomial smoothed lines. Inset pictures show a small house (height: 19 mm) in shape of a tree (for gnomes, goblins, and other forest dwellers) from different directions to assign spectra to the respective position of measurement. All spectra were measured under normal incidence. Pictures were taken without background lighting and activated camera flashlight to mimic normal light incidence. The rear halves of the top surfaces were refined with an ironing-script. a) Measurements on specimen composed of the smaller CSP1, appearing turquoise. b) Measurements on specimen composed of the bigger CSP2, appearing orange.

Reflection spectra of 3D-printed objects composed of CSP1 and CSP2 were recorded on different surfaces of the prints (Figure 5). Peak positions were found to be independent on the printed surface. As listed in Table 3, all measured peak wavelengths are in good agreement with the expected λ (Bragg) according to Equation 1. The small standard deviation of $\sigma_\lambda = 10$ nm implies that the particles self-assembled during printing into colloidal crystalline structures, as known from established shear-driven methods like melt-shear organization^[8b,16] or the BIOS process^[8a,17].

According to Figure 5, color intensities at the bottom of printed objects were found to be considerably higher, compared to lateral surfaces or the top surface. At the flat bottom surface, the crystalline structure was highly perpendicular to the incoming light at normal incidence, resulting in a narrow and intense reflection peak. The lateral side and top surface are furrowed, due to imperfect merging of single layers and lines. Incoming light hit those surfaces under a variety of incident angles, which presumably resulted in the observed broadening of the peak. Furthermore, reflection angles at the side and top surfaces also deviated from normal reflection, due to the furrowed structure. Therefore, less rays of light hit the reflection detector in normal position, resulting in a decreased peak intensity.

Presumably, different shear forces further enhanced the divergence in color intensity on different surfaces. It is

known from literature, that higher shear forces lead to better self-assembly and a higher degree of order in the crystalline structure, resulting in more intense structural color.^[8a,38a,40,41] In contrast to already printed parts, the printing bed provided a rigid and non-deformable surface. Therefore, shear forces between nozzle and bed (representing the bottom of the first layer) were higher and colors were found to be more intense. Shear forces between nozzle and partly printed parts (representing the top surface and the lateral sides of the objects) were lower, owing to the softness and deformability of the printed material, due to its elastomeric character.

With the implementation of an ironing-script, we were able to improve the color intensity on top surfaces. Ironing was achieved by moving the nozzle back and forth over the top layer. It grinded any material sticking up down into the top of the print by pushing the nozzle over it. Detailed ironing-settings are listed in Table S4 (Supporting Information). We attribute the increase in intensity to the resulting flatter surface and additional shearing forces during ironing.

Scanning electron microscope (SEM) images of the top printed surface (Figure 6) further prove successful self-assembly of the CSP in 3D-printed objects. Particles were partially assembled into hexagonally arranged structures, which is typical for a face-centered-cubic packing structure. Colloidal near order can best be described as random closed packed and resembles order in natural and artificial opals. While a perfect long-range order is not observable, the degree of order is nevertheless high enough to show optically visible structural color and narrow reflection peaks. Distinct angle-dependence and strain-dependence of the structural color will be demonstrated in the following chapter, further proving that there must be at least partial long-range order.

In analogy to the investigations of different printing surfaces, we further examined the influence of different printing directions on structural color (Figure S7, Supporting Information). We compared rectilinear and concentric infill patterns. Once again, measured peak wavelengths were found to be independent on the printing direction. We assume, that this observation is caused by the isotropic and symmetrical

Table 3. Expected and measured peak wavelengths at different surfaces of printed objects. Expected peak wavelengths λ (Bragg) were calculated according to Equation 1, using particle diameters in dried state. Measured peak wavelengths λ (print surface) were recorded under normal light incidence.

| | CSP1 | CSP2 |
|-------------------------------|------|------|
| λ (Bragg) [nm] | 523 | 618 |
| λ (Bottom) [nm] | 533 | 616 |
| λ (Lateral Side) [nm] | 532 | 609 |
| λ (Top Surface) [nm] | 536 | 602 |
| λ (Ironed Top) [nm] | 526 | 609 |

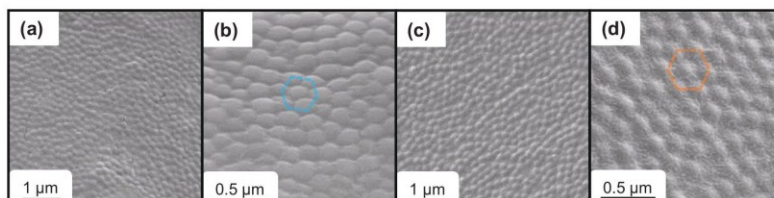


Figure 6. SEM images in two different magnifications of the top surface of a 3D-printed specimen, composed of a,b) CSP1 and c,d) CSP2.

nature of the closed packed lattice. As described by Phillips et al., anisotropic structures would lead to a shift of the reflected wavelength.^[42] However, as peak positions were found to be independent on the printed geometry (Table 3; Table S5, Supporting Information) and no lattice-distortion or preferred direction is observable within the corresponding SEM images (Figure 6), we conclude that different printing paths do not have an impact on the established lattice structure.

2.4. Stimuli-Responsiveness: Angle-Dependency and Mechanochromism

As expected from Equation 1, the color of the printed objects was found to be dependent on the angle of view. **Figure 7**

shows angle-dependent UV-vis reflection measurements on the bottom surface of a 3D-printed test specimen in shape of a butterfly. Imprinted on the butterfly are the letters “UdS” for “Universität des Saarlandes” (Saarland University). Analogous measurements were performed on test specimen composed of CSP1 and CSP2. The prepared samples show angle-dependent reflection colors in a range from 90° to 30°. Under normal light incidence turquoise (CSP1) and orange (CSP2) reflection colors were measured, respectively. With increasingly steeper angles, the reflection colors blue shifted to shorter wavelengths. Inserted pictures demonstrate a visible color change from turquoise to blue-violet (CSP1) and orange to green (CSP2), respectively.

Following Equation 1, we calculated the expected peak wavelengths under different angles according to TEM-diameters.

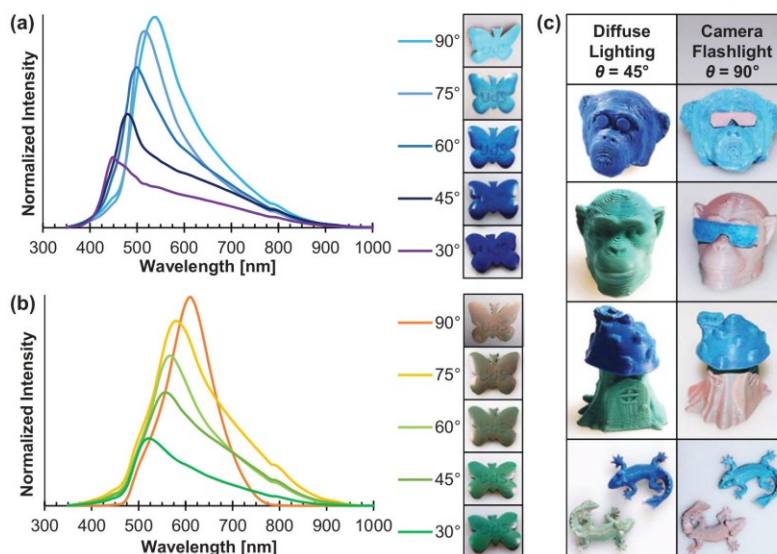


Figure 7. Angle dependent optical reflection spectra and referring photographs of the bottom surface of a 3D-printed butterfly (width: 35 mm) composed of a) CSP1 and b) CSP2. An angle of 90° refers to normal incidence and normal reflection. 73 measurement points per each measurement were connected using polynomial smoothed lines. Pictures were taken after measurement without background lighting and activated camera flashlight to mimic normal light-incidence. c) Photographs of a gorilla (top row, height: 25 mm, eyes refined with an ironing-script, 3D-model remixed and reproduced under terms of the CC-BY 4.0 license.^[43] Copyright 2018, S. Campbell), a chimpanzee (second row, height: 17 mm, 3D-model remixed and reproduced under terms of the CC-BY 4.0 license.^[44] Copyright 2018, S. Campbell), a tree house with roof (third row, height: 35 mm) and two geckos (bottom row, length: 45 mm) composed of CSP1 (blue-turquoise objects) and CSP2 (green-orange objects). Pictures in the left column were taken under diffuse lighting, leading to reflections at every incidence angle from 0 to 90°, on average 45°. Pictures in the right column were taken without background lighting and activated camera flashlight, leading to reflections at an incidence angle of mostly 90°. No animals were harmed, as the apes are protected from the flashlight with 3D-printed sunglasses.

Table 4. Expected and measured peak wavelengths under different angles. Expected $\lambda(\text{Bragg})$ were calculated according to Equation 1. Particle diameters in dried state, according to TEM-experiments, were used for all calculations.

| Angle θ | CSP1 $\lambda(\text{Bragg})$ [nm] | CSP1 $\lambda(\text{Measured})$ [nm] | CSP2 $\lambda(\text{Bragg})$ [nm] | CSP2 $\lambda(\text{Measured})$ [nm] |
|----------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 90° | 524 | 539 | 618 | 611 |
| 75° | 516 | 514 | 609 | 583 |
| 60° | 495 | 498 | 584 | 565 |
| 45° | 464 | 479 | 547 | 558 |
| 30° | 430 | 449 | 508 | 518 |

As listed in **Table 4**, measured peaks are in good agreement with expectations, indicated by the small standard deviation of $\sigma_\lambda = 15$ nm. These results further prove that the iridescent structural color is a result of highly ordered close packed particle domains and that the colloidal crystal structure must possess long-range order.

Photographs in **Figure 7c** show how the color of complex printed objects changes under different lighting conditions. Without background lighting and activated flashlight, objects appear turquoise (CSP1) and orange (CSP2), depending on which particles were processed. This photography mode is equivalent to normal light incidence at $\theta = 90^\circ$. Diffuse lighting on the other hand resembles light incidence at every possible angle from $0-90^\circ$, resulting in an average angle of $\bar{\theta} = 45^\circ$. Under diffuse lighting, the color of the objects changes from turquoise to blue (CSP1) and orange to green (CSP2), respectively. This visually observed goniochromism is in good accordance with the angle-dependent reflection measurements.

Besides the angle of incident light, the reflected color should depend on the lattice constant and therefore be responsible to mechanical deformation. Since the printed CSP feature an elastomeric shell, objects could be drawn at room temperature, accompanied by an observable color change upon stretching. To investigate the mechanochromic properties, reflection spectra at different strains ε under normal light incidence were recorded (**Figure 8**). Tests were performed on the ironed top surfaces of 3D-printed tensile test specimens in shape of dog bones. Dimensions of the test specimens are sketched in **Figure S8** (Supporting Information).

The mechanochromic properties of CSP have been subject of extensive research.^[36,45] It is therefore well known that the distance between individual CSP horizontal to the stretching direction increases under strain, resulting in a decrease in the lattice constant along the vertical direction. According to Equation 1, a decreasing lattice constant should lead to a visible blue shift of reflection color—such a shift was indeed observed, as shown in **Figure 8**. We also recorded spectra of compressed dog bones at $\varepsilon = -10\%$, showing a red shift of the peak. Both batches of CSP displayed peak wavelength shifts of more than 100 nm due to mechanical deformation.

Different approaches have been proposed to predict the color change under strain. Ruhl et al.^[45b] proposed a simple strain dependency of the reflected wavelength $\lambda(\varepsilon)$ following geometrical considerations, as listed in Equation 2:

$$\lambda(\varepsilon) = \frac{\lambda(0\%)}{1 + 0.5\varepsilon} \quad (2)$$

Viel et al.^[45c] included the Poisson's ratio ν , as depicted in Equation 3:

$$\lambda(\varepsilon) = \lambda(0\%)(1 - \nu\varepsilon) = \lambda(0\%)(1 - 0.5\varepsilon) \quad (3)$$

Following Equations 2 and 3, we calculated the expected shifts according to both models in **Table 5**. We experimentally determined Poisson's ratios of $\nu = 0.41$ for CSP1 and $\nu = 0.44$ for CSP2, as calculated and discussed below (**Table 6**). The expected peaks without strain $\lambda(0\%)$ were calculated according to Equation 1 and TEM-diameters. In the scope of this study none of the used models proved superior to the other one. Both models are in good agreement with measured values, resulting in similar standard deviations of $\sigma_\lambda(\text{Ruhl}) = 7$ and $\sigma_\lambda(\text{Viel}) = 7$ nm. Once again, these results prove that the intense structural color is a result of highly ordered colloidal crystal structures inside the printed object and the presence of long-range ordered domains.

As observable in the photographs in **Figure 8**, the mechanochromic response is not limited to tensile strain. Other types of mechanical deformation, like compression, bending, torsion, or indentation also led to visible color changes, making the material suitable for a broad range of sensing applications. During mechanical deformation, a decrease in reflection intensity was observable, due to a loss of colloidal crystalline order upon lattice deformation. However, when the test specimens were allowed to relax to their original state, the embedded PS cores reassembled with nearly identical lattice spacing, as the original color was fully recovered.

2.5. Mechanical Properties

Mechanical properties are important for mechanochromic sensing applications. We therefore conducted tensile tests on 3D-printed test specimen to determine the tensile modulus E and the yield point. Corresponding stress strain diagrams are presented in **Figure S9** (Supporting Information). We further determined the shear modulus G with oscillatory rheometry and the Shore-A hardness of both batches. The Poisson's ratio ν was calculated according to Equation 4, assuming isotropic material properties.

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (4)$$

The examined mechanical properties are summarized in **Table 6**. As discussed above (chapter 2.2 Processing),

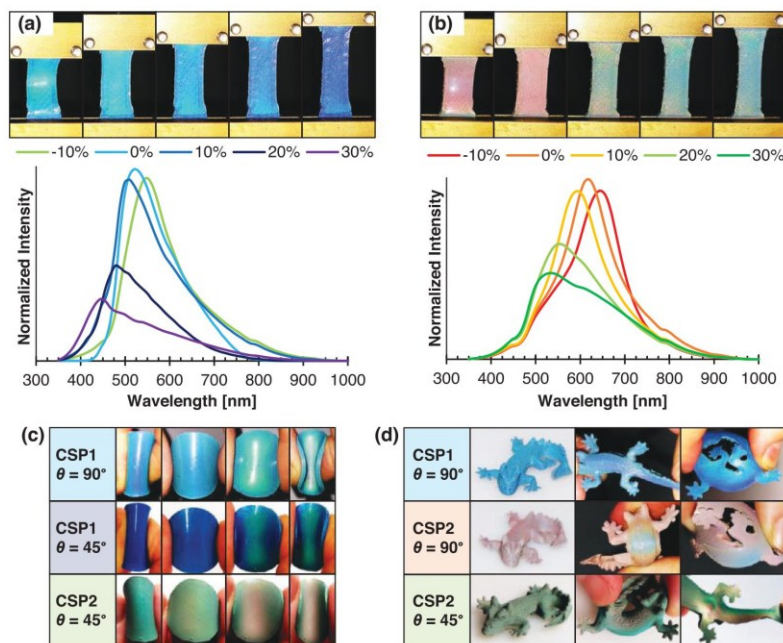


Figure 8. a,b) Normal-incidence optical reflection spectra of 3D-printed tensile test specimen (initial length: 25 mm) under different strains. 73 measurement points per each measurement were connected using polynomial smoothed lines. During measurement, the test-specimen were fixated in a test clamp. Pictures were taken without background lighting and activated camera flashlight to mimic normal light-incidence. Analogous measurements were performed for (a) CSP1 and (b) CSP2. c,d) Photographs of 3D-printed (c) Slices (diameter: 30 mm, thickness: 2 mm) and (d) Geckos, composed of CSP1 and CSP2, under different lighting conditions in several manually applied bending states.

thermo-rheological properties of the CSP are mainly dictated by the soft shell material. Given the low moduli, as well as the low hardness, this conclusion is further verified for mechanical properties at room temperature. The obtained Poisson's ratios also fall in the typical range of a soft polymer.^[46] As particles in printed objects are not covalently crosslinked, the response to mechanical deformation is partly viscous. However, it is known from literature, that strains below the yield point lead to an almost fully elastic response of the CSP. Entanglements of polymeric chains in the particle shell act as physical crosslinkers between particles.^[45a,c] With the herein determined yield strains of roughly 40%, we were able to prove the applicability of this literature-known mechanism to our system. All examined

strains that were used to trigger mechanochromic responses are well below the yield point and can therefore be considered reversible.

In summary, the thermomechanical properties of the herein presented CSP resemble the behavior of a non-covalent crosslinked thermoplastic elastomer, which makes them well suited for a broad range of sensing applications. The absolute mechanical properties are easily tailorable to the specific application, for instance by varying object thickness, number of outlines, or infill ratio—a decisive advantage of 3D-printing, compared to state-of-the-art processing methods. Reversibility and visibility of the mechanochromic response over 25 cycles is further demonstrated in Video S1 (Supporting Information).

Table 5. Expected and measured peak wavelengths at different strains under normal incidence. Expected $\lambda(\text{Ruhl})$ were calculated with Equation 2. Expected $\lambda(\text{Viel})$ were calculated with Equation 3. Particle diameters in dried state, according to TEM-experiments, were used for all calculations. The negative strain refers to a measurement in compression.

| Strain ϵ | CSP1 $\lambda(\text{Ruhl})$ [nm] | CSP1 $\lambda(\text{Viel})$ [nm] | CSP1 $\lambda(\text{Measured})$ [nm] | CSP2 $\lambda(\text{Ruhl})$ [nm] | CSP2 $\lambda(\text{Viel})$ [nm] | CSP2 $\lambda(\text{Measured})$ [nm] |
|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| -10% | 551 | 545 | 550 | 651 | 645 | 641 |
| 0% | 524 | 524 | 526 | 618 | 618 | 615 |
| 10% | 499 | 502 | 506 | 589 | 591 | 591 |
| 20% | 476 | 481 | 479 | 562 | 564 | 550 |
| 30% | 455 | 459 | 447 | 537 | 536 | 530 |

Table 6. Mechanical properties at room temperature. Yield strains and tensile moduli were determined via tensile testing. Shear moduli were determined using oscillation rheometry.

| Material Property | CSP1 | CSP2 |
|-----------------------|------|------|
| Shore-A Hardness | 75 | 71 |
| Yield Strain | 43% | 39% |
| Tensile Modulus [MPa] | 1.72 | 1.78 |
| Shear Modulus [MPa] | 0.61 | 0.62 |
| Poisson's Ratio | 0.41 | 0.44 |

3. Conclusion

In summary, we presented the synthesis and processing of the first 3D-printed CSP, showing goniochromic and mechano-chromic structural color. TEM, DLS, and DSC measurements proved the success of every synthetic step of the applied semi-continuous emulsion polymerization protocol. After freeze drying, extrusion and 3D-printing of the CSP, highly detailed objects were obtained. 3D-prints produced in such a highly controlled manner combine unseen geometrical complexity with iridescent, stimuli-responsive structural color. As demonstrated, colors are easily tunable by controlling the particle size during synthesis. Fascinating optical properties and mechanically triggered wavelength-shifts of more than 100 nm were shown by UV-vis spectroscopy and photographs.

We envision herein presented methods to open new avenues for a variety of applications for CSP. In the field of deformation sensing, established processing methods were limited to round or rectangular 2D-structures with restricted variability of film-thickness.^[8a,b,9a,16b,17,47] Using our 3D-printing-based approach, the geometry of the sensor is effortlessly tailorable to the specific problem, while mechanical properties are adjustable. For anti-counterfeiting materials or optical display technologies, state-of-the-art methods rely on the use of a mask and post-processing for the implementation of logos, signs or text. 3D-printing not only removes this time- and resource consuming steps, but also offers a broad freedom of design and the possibility of mass customization.

4. Experimental Section

Materials: Styrene (S, 99%) was purchased from Fisher Scientific. Butanedioldiacrylate (BDDA, 90%), methylmethacrylate (MMA, 99%), ethylacrylate (EA, 99.5%), and 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA, 97%) were purchased from Sigma-Aldrich. Allylmethacrylate (ALMA, 98%) was purchased from TCI. Prior to emulsion polymerization, radical inhibitors were removed from the monomers by passing them through a basic alumina column (50–200 μm , Acros Organics). Potassium hydroxide flakes (KOH, 90% reagent grade), sodium disulfite (NaDS for analysis), sodium persulfate (NaPS, $\geq 98\%$), and sodium dodecyl sulfate (SDS, $\geq 98.5\%$) were purchased from Sigma-Aldrich. Dowfax2A1 was obtained from Dow Chemicals.

Core-Synthesis: Two Batches of crosslinked polystyrene core particles were synthesized in a 5 L double-wall reactor, equipped with a reflux condenser and a stirrer under nitrogen atmosphere at 75°C. To synthesize the first batch of cores (C1), the vessel was filled with a monomer emulsion (ME0) of 18.0 g S, 2.00 g BDDA, 1.20 g SDS, and 1400 g deionized water. To synthesize the second batch of cores (C2),

ME0 contained 18.0 g S, 2.00 g BDDA, 1.08 g SDS, and 1400 g deionized water. While stirring at 250 rpm, both polymerizations were subsequently initiated with 0.360 g NaDS and 2.59 g NaPS. After a reaction time of 10 min, a monomer emulsion (ME1) was added continuously with a flow rate of 4.0 mL min⁻¹, using a rotary piston pump (Ismatec reglo-CPF digital, RH00). For the synthesis of C1, ME1 contained 410 g S, 41.0 g BDDA, 1.34 g SDS, 2.34 g KOH, 1.28 g Dowfax2A1, and 527 g deionized water. For the synthesis of C2, ME1 contained 513 g S, 51.3 g BDDA, 1.67 g SDS, 2.92 g KOH, 1.60 g Dowfax2A1, and 659 g deionized water. After complete addition of ME1, both reactions were kept at a constant temperature and stirred for an additional hour.

Interlayer-Shell-Synthesis: Two batches of core-shell-particles (CSP) were synthesized starting from above-described crosslinked core particles. The first batch (CSP1 based on C1) and second batch (CSP2 based on C2) only differ in composition of their cores C1 and C2, while the below-described synthesis of interlayer and shell followed the identical protocol. C1 and C2 were each diluted to a solid content of 8.00 wt%. 277 g of the diluted core particle-dispersion were filled in a 1 L double-wall reactor, equipped with a reflux condenser and a stirrer under nitrogen atmosphere at 75°C. While stirring at 250 rpm, the emulsion polymerization was subsequently initiated by adding 0.059 g NaDS and 0.342 g NaPS. After a reaction time of 15 min, a monomer emulsion (ME2) containing of 3.49 g MMA, 0.201 g ALMA, 0.067 g Dowfax2A1, 0.034 g SDS, and 14.9 g deionized water was continuously added with a constant flow rate of 1.0 mL min⁻¹ using a rotary piston pump. After complete addition of ME2 and an additional 15 min, the emulsion polymerization was reinitiated by the addition of 0.040 g NaPS and continuously stirred for another 10 min. Afterward, a monomer emulsion (ME3) containing 43.8 g EA, 1.35 g HEMA, 0.178 g SDS, 0.143 g Dowfax2A1, 0.250 g KOH, and 59.0 g deionized water was continuously added with a flow rate of 1.0 mL min⁻¹ using a rotary piston pump. After complete addition of ME3, the reaction mixture was kept at a constant temperature and stirred for an additional hour.

Processing: The lyophilized CSP were mixed with 0.03 wt% Carbon Black (Evonik Channel Type Black 4, particle size < 45 μm) and afterward extruded at 120°C and 100 rpm (Thermo Scientific HAAKE MiniLab 3 Micro-Compounder). SEM images of the untreated carbon black are provided in Figure S10 (Supporting Information), indicating that the sizes of carbon black particles range from 2 to 20 μm . The extruded mass was 3D-printed on a Saarpicom Delta UpSD 3D-Printer, equipped with a 0.4 mm Nozzle. 3D-Models were downloaded from cited sources or designed using Autodesk Meshmixer, Autodesk Inventor and Blender. Slicing was performed using Simplify3D V4.1.2. GCode- and STL-Files are available on request from the authors.

Analysis: Dynamic light scattering (DLS) measurements of the diluted particle dispersion after each polymerization step were performed on a Zetasizer ZS 90 by Malvern Instruments equipped with a 4 mW, 633 nm HeNe Laser. All measurements were carried out at 25°C at an angle of 90° with a five-fold determination of 15 runs. Automated data acquisition in 300 size classes and peak determination was carried out using Zetasizer Nano software. Intensities were normalized with respect to the highest value in each measurement.

For transmission electron microscopy (TEM) studies, a diluted polymer dispersion was drop-casted on a carbon-coated copper grid. The dispersion medium was allowed to evaporate at ambient conditions for 12 h. TEM experiments were carried out using a JEOL JEM-2100 electron microscope at a nominal acceleration voltage of 200 kV with a Gatan Orius SC100 CCD camera in bright field mode. For the determination of particle diameters, 20 particles per batch were analyzed using the software ImageJ. Scanning electron microscopy (SEM) of printed surfaces was carried out on a Zeiss Gemini500 Sigma VP device using the software SmartSEM Version 6.07, with accelerating voltages between 2 and 4 kV.

For evaluation of the thermal properties of the synthesized CSP, differential scanning calorimetry (DSC) was carried out with a Netzsch 214 F1 Polyma with a heating rate of 10 K min⁻¹ and a sample mass of 5.0 mg. Glass transitions and oxidation inductions were determined using Netzsch Proteus software. Heat fluxes were normalized with

respect to the heat flux at 60°C. Thermogravimetric analyses (TGA) were performed with a Netzsch TG 209 F1 Libra system with a heating rate of 10 K min⁻¹ and a sample mass of 15.0 mg. The onset of thermal degradation was determined using Netzsch Proteus software.

Temperature-dependent rheological properties were determined using an Anton Paar MCR501 oscillatory rheometer with a 25 mm plate-plate geometry, with a heating rate of 5 K min⁻¹. Complex dynamic viscosities were calculated with Anton Paar RheoCompass software. Shear rate-dependent rheological properties were determined using a Thermo Scientific HAAKE MiniLab 3 Micro-Compounder, equipped with a rectangular slit capillary at 140°C. Steady shear dynamic viscosities were calculated with PolySoft OS Software. Measurements were conducted at six different shear rates with a double determination for each shear rate. Shore-A hardness was determined using a Sauter HBA 100-0 Durometer.

Tensile tests were performed using an Instron 8513 universal testing machine, equipped with a 5 kN load cell, with a testing speed of 0.5 mm s⁻¹. Data was obtained using Labview 5.1.

Pictures of 3D-printed objects were taken with a Canon EOS 250 digital single lens reflex camera. Reflection spectra were recorded using an Ocean Optics fiber FLAME vis/NIR fiber spectrometer USB2000, combined with an Ocean Optics deuterium/tungsten halogen lamp DT mini 2. All spectra were recorded in reflection mode. Peak wavelengths were determined using OceanView software. Reflection intensities were normalized with respect to the highest value in each measurement series. For angle-dependent measurements, the spectrometer was operated in θ -2 θ -mode. An angle of $\theta = 90^\circ$ refers to normal incidence.

Statistical Analysis: Different types of standard deviations σ were calculated in this work. As they differ in the nature of the obtained data, calculations vary slightly. We used Equation 5 to calculate the standard deviation σ_{DLS} of the hydrodynamic particle diameters, obtained by means of DLS measurements. Therein $D_{DLS,i}$ represents a size class i with the normalized intensity I_i . The sample size N includes all size classes of a measurement ($N = 300$). The overall mean size D_{DLS} was calculated as weighted average.

$$\sigma_{DLS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} I_i (D_{DLS,i} - D_{DLS})^2}{\sum_{i=1}^{i=N} I_i}} \quad (5)$$

We used Equation 6 to calculate the standard deviation σ_{TEM} of particle diameters in dried state, as determined by TEM-measurements. Therein n describes the sample size ($n = 20$) of a random sample survey and $D_{TEM,i}$ represents the TEM-diameter of an individual particle i . D_{TEM} was calculated as mean diameter of the 20 individual particles.

$$\sigma_{TEM} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (D_{TEM,i} - D_{TEM})^2}{n-1}} \quad (6)$$

We used Equation 7 to calculate the standard deviation σ_λ of the measured reflected wavelengths $\lambda(\text{measured})$, compared to expected wavelengths $\lambda(\text{expected})$. Expected wavelengths were calculated as described in the main text, where they are labelled $\lambda(\text{Bragg})$, $\lambda(\text{Ruhl})$ and $\lambda(\text{Viel})$, respectively. The value of $\lambda(\text{expected})_i$ depends on the angle of measurement and the applied strain and was therefore calculated for each individual measurement i of a test series. The sample size N includes all measurements i of a test series, representing a total statistical population.

$$\sigma_\lambda = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} [\lambda(\text{measured})_i - \lambda(\text{expected})_i]^2}{N}} \quad (7)$$

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank the group of Professor Dr. Volker Presser at Leibniz Institute for New Materials (INM) for kind support, Florian Frieß and Jens Pieschel for TEM and SEM measurements and acknowledge the support of Dr. Carsten Becker-Willinger (INM) and Dr. Marlon Jochum (INM) concerning rheological measurements. Instrumentation and technical assistance for tensile testing were provided by the Service Center Mechanical Testing of Saarland University.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords

additive manufacturing, bioinspired, colloidal crystals, emulsion polymerization, self-assemblies, stimuli-responsive polymers

Received: November 10, 2022

Revised: January 3, 2023

Published online:

- [1] J. Teyssier, S. V. Saenko, D. van der Marel, M. C. Milinkovitch, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6368.
- [2] K. Chung, S. Yu, C. J. Heo, J. W. Shim, S. M. Yang, M. G. Han, H. S. Lee, Y. Jin, S. Y. Lee, N. Park, J. H. Shin, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2375.
- [3] a) G. Isapour, M. Lattuada, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707069; b) M. Vatankeh-Varnosfaderani, A. N. Keith, Y. Cong, H. Liang, M. Rosenthal, M. Sztucki, C. Clair, S. Magonov, D. A. Ivanov, A. V. Dobrynin, S. S. Sheiko, *Science* **2018**, *359*, 1509; c) K. Chen, Q. Fu, S. Ye, J. Ge, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1702825; d) C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann, M. Rehahn, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309; e) P. Wu, J. Wang, L. Jiang, *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 338; f) D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583; g) F. Liu, M. W. Urban, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 3.
- [4] a) W. Wang, Y. Zhou, L. Yang, X. Yang, Y. Yao, Y. Meng, B. Tang, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2204744; b) F. Bian, L. Sun, H. Chen, Y. Wang, L. Wang, L. Shang, Y. Zhao, *Adv. Sci.* **2022**.
- [5] a) G. Isapour, M. Lattuada, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 3389; b) P. Wu, X. Shen, C. G. Schäfer, J. Pan, J. Guo, C. Wang, *Nanoscale* **2019**, *11*, 20015.
- [6] a) A. Núñez-Montenegro, D. M. A. Crista, J. C. G. E. da Silva, *Eur. J. Wood. Wood. Prod.* **2020**, *78*, 293; b) L. Shang, W. Zhang, K. Xu, Y. Zhao, *Mater. Horiz.* **2019**, *6*, 945.
- [7] a) Z. Cai, Z. Li, S. Ravaine, M. He, Y. Song, Y. Yin, H. Zheng, J. Teng, A. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 5898; b) J. Ge, Y. Yin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 1492.
- [8] a) Q. Zhao, C. E. Finlayson, D. R. Snoswell, A. Haines, C. G. Schäfer, P. Spahn, G. P. Hellmann, A. V. Petukhov, L. Herrmann, P. Burdet, P. A. Midgeley, S. Butler, M. Mackley, Q. Guo, J. J. Baumberg, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11661; b) T. Ruhl, P. Spahn, G. P. Hellmann,

4.5 Fused Filament Fabrication mit thermoplastischen Partikeln

Filaments for 3D Printing of Iridescent Structural Colors

Lukas Siegwardt, Georg Hemkemeier, Markus Gallei

Veröffentlicht in *Advanced Optical Materials*

Online-Version und Supporting Information: <https://doi.org/10.1002/adom.202401703>

Verwendet mit Genehmigung, Copyright © 2024 John Wiley and Sons.

Der Eigenanteil an dieser Publikation beträgt 85%

Lukas Siegwardt: Konzeptentwicklung, Methodik, Synthese, Materialverarbeitung, Analytik, Visualisierung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

Georg Hemkemeier: Materialverarbeitung

Markus Gallei: Projektleitung und -mittelakquisition, Konzeptentwicklung, Methodik, Überarbeitung der Publikation

Im Rahmen dieser Publikation wurden CSP-basierte Filamente zur additiven Fertigung von Strukturfarben mit FFF Druckern hergestellt. Sieben Partikelchargen wurden durch *starved-feed* Emulsionspolymerisationen synthetisiert. Um verschiedene Reflexionsfarben zu erhalten, wurde der Durchmesser der PS-Kerne in Schritten von 10-20 nm variiert. Dies erfolgte durch Anpassung des Emulgatorgehalts in der Saatstufe und der zugetropften Menge kernformender Monomeremulsion. Ohne weitere Variationen wurden in den folgenden Syntheseschritten die Zwischenschale und die Schale auf die jeweiligen Kerne aufpolymerisiert. Die Chargen unterschieden sich damit nur in ihrer Größe, nicht aber hinsichtlich Komposition, Kern-zu-Schale-Verhältnis oder Partikelarchitektur.

Die thermische Stabilität der Partikel wurde gewährleistet, indem die Erkenntnisse der in Kapitel 4.3 aufgeführten Vorarbeit *Overcoming thermal instability of polymeric Core-Shell-Particles: Advanced processing options for the preparation of Stimuli-Responsive structural color materials* umgesetzt wurden. Zur Synthese der Zwischenschale wurde ein optimierter ALMA-Gehalt von 5 wt% verwendet, der Volumenanteil der Kerne wurde auf 40-45 vol% limitiert und die getrockneten Partikel wurden mit einem primären Antioxidans versetzt. Eine thermisch-induzierte Nachvernetzung unverbrauchter Pfpfanker bei den Drucktemperaturen von 190-230 °C wurde somit unterbunden.

Um druckbare Filamente für FFF zu generieren, mussten strenge rheologische Anforderungen erfüllt werden. Als Schalenmaterial wurde P(EA-co-MMA) verwendet. Die Glasübergangstemperatur der

Schale wurde durch Wahl eines geeigneten Monomerverhältnisses auf knapp über Raumtemperatur eingestellt. Da die vernetzten Kerne in eine kontinuierliche Schalenmatrix eingebettet waren, wurden die rheologischen Eigenschaften von dem thermoplastischen Schalenpolymer diktiert. Während des Druckvorgangs konnte der steife, knickfeste Filamentstrang einen ausreichend hohen Druck auf das heiße Material in der Düse ausüben. Im Druckkopf wurde das Filament erhitzt, wobei der Glaspunkt überschritten wurde. In Kombination mit den scherverdünnenden Eigenschaften der CSP führte dies zu einer starken Viskositätsreduktion. So wurde eine geeignete Fließfähigkeit zur kontinuierlichen Extrusion gewährleistet. Nach erfolgtem Materialauftrag wurde der Glaspunkt wieder unterschritten und die gedruckte Schicht erstarrte. Die spezifische Rheologie und die hohe Temperaturstabilität ermöglichten die additive Fertigung der Filamente mit einem kommerziellen Desktop Drucker. Dabei wurden ähnliche Druckeinstellungen und Auflösungen verwendet, wie sie auch für gängige Standardfilamente (PLA, PETG etc.) üblich sind.

Während der Filamentextrusion und nochmals während des 3D Drucks kam es zur Selbstanordnung der formstabilen Kerne in der thermoplastischen Schalenpolymermatrix. Die Variation des Partikeldurchmessers führte zu verschiedenen Strukturfarben über das gesamte sichtbare Spektrum, einschließlich Violett, Blau, Türkis, Grün, Gelb, Orange und Rot. Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen konnte die Ausbildung einer Nahordnung bewiesen werden. Allerdings ließ sich kaum eine Fernordnung erkennen, wie es für photonische Gläser mit isotroper Optik typisch ist.

Die gedruckten Objekte zeigten hingegen eine irisierend-schillernde Optik und eine deutliche Farbänderung unter wechselnden Belichtungs- und Betrachtungswinkeln. Diese makroskopische Winkelabhängigkeit der Strukturfarbe implizierte das Vorliegen einer hohen und weitreichenden kolloidal-kristallinen Ordnung. Aufgrund der vorhandenen, aber nicht perfekten Fernordnung waren die gedruckten Objekte weder eindeutig als photonische Gläser noch als photonische Kristalle zu klassifizieren, sondern eher als Hybride zwischen den beiden Grenzfällen.

An dünnen Objekten mit nur wenigen Schichten konnte im Gegenlicht die Komplementärfarbe der reflektierten Strukturfarbe beobachtet werden. Zusätzlich zu der Winkelabhängigkeit in Reflexion resultierte daraus eine weitere Möglichkeit zur Farbänderung. Allein durch Änderung der Belichtungseinstellungen konnte beispielsweise die Farbe eines Druckobjekts zwischen Blau (30°), Grün (90°) und Orange (Transmission) geschaltet werden. Darüber hinaus konnte die Transmissionsintensität durch Variation der Schichtdicke kontrolliert werden, wodurch nach dem Reliefprinzip Lithophanien generiert wurden.

RESEARCH ARTICLE

Filaments for 3D Printing of Iridescent Structural Colors

Lukas Siegwardt, Georg Hemkemeier, and Markus Gallei*

Inspired by nature, this work presents a scalable method to produce opalescent 3D printing filaments with angle-dependent structural color. Compared to conventional colorants, these colors provide a more vivid appearance, possess the ability to dynamically change in response to alterations of illumination, and may feature superior longevity as well as durability. Particle synthesis via emulsion polymerization in starved-feed mode is utilized to achieve a tailored core-shell particle architecture. During processing, the thermoplastic polyacrylate-based shells form a continuous matrix, wherein the pristine polystyrene cores self-assemble. The colloidal ordered structure thus formed selectively scatters light according to Bragg's law. Adjusting particle size makes the perceived colors easily tunable over the visible spectrum. The filaments are printable on entry-level printers with comparable settings to commercial filaments and state-of-the-art print quality. With this work, sustainable 3D printing of iridescent objects with a novel and superior coloration strategy becomes possible for everyone – from hobbyists over customized goods and industrial prototypes to serial production.

1. Introduction

3D printing technologies are of increasing importance and have created a flexible design for various materials in the last decade, experiencing exponential growth in academic interest and industrial production capacity. Fused deposition modeling (FDM) is one of the most common techniques among all printing methods with broad commercialization. FDM printers continuously melt, extrude, and deposit a thermoplastic filament, which cools down and solidifies on the printing bed to build a 3D object layer by layer. FDM offers several advantages, such as convenient customizability, short lead times, the possibility to endow

devices with complex geometries and functionalities of precisely prescribed microarchitectures, as well as high material- and cost-efficiency. It is widely used, from low-budget printers for hobbyists and designers to industrial rapid prototyping and large-scale serial production.^[1]

As in most polymers and plastics, coloration of FDM filaments is achieved by adding pigments or dye. These are, however, prone to photobleaching, can be washed out, and some contain toxic or otherwise harmful ingredients. Meanwhile, structural colors in nature overcome these disadvantages with an intricate structural design on the nanoscale in terms of light scattering on periodic alterations of the refractive index. Natural organisms utilize structural colors for camouflage, communication, warning, and other purposes. They enable a more vivid and often iridescent appearance, which can be observed in peacocks, butterflies, or opal gemstones.

Another advantage is their dynamic switching capability, as utilized by chameleons.^[2]

Given the allure of advantages, the quest to reproduce bioinspired structural color synthetically has gained significant interest. A variety of processing techniques have been explored, including colloidal (self-)assembly, spin- or spray-coating, lithography, drying methods, layer-by-layer deposition, and shear-alignment techniques. Furthermore, supramolecular photonic structures based on polymers, liquid crystals, and colloids have been successfully fabricated. However, the majority of these methods are not suitable for large-scale industrial applications due to their limitations in 2D structures and/or scalability.^[2b,g,3] Within the last decade, several 3D printing approaches to produce geometrically complex objects with structural color have been reported, as recently reviewed by several authors.^[3b,4] Commonly used 3D printing techniques for structural color include, among others, inkjet printing and direct-ink-writing (DIW) techniques^[5] or photopolymerization approaches.^[6] FDM fundamentally differs from these techniques, as it relies on the use of a thermoplastic filament instead of, for example, ink, resin, or powder. Although FDM has become one of the most studied 3D printing techniques for polymers with advanced properties and novel functionalities,^[4b,7] filaments with iridescent structural color have not yet been produced with scalable methods, and reports on the topic are scarce.^[8]

Thus, there is a need for FDM filaments with tunable structural colors that are printable with state-of-the-art resolution and object complexity on commercial printers. This work aims to

L. Siegwardt, G. Hemkemeier, M. Gallei
Polymer Chemistry
Saarland University
Campus C42, 66123 Saarbrücken, Germany
E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de

M. Gallei
Saarene
Saarland Center for Energy Materials and Sustainability
Campus C42, 66123 Saarbrücken, Germany

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/adom.202401703>

© 2024 The Author(s). Advanced Optical Materials published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

DOI: 10.1002/adom.202401703

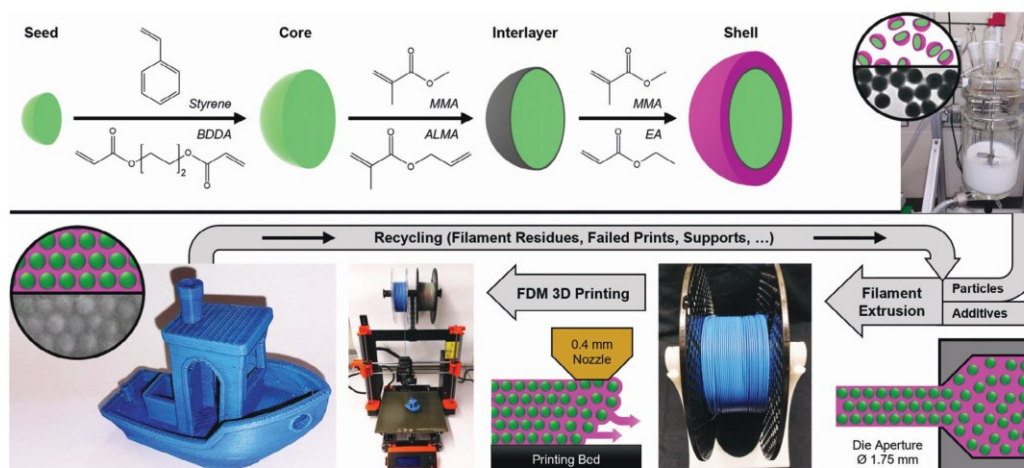


Figure 1. Scheme of the particle synthesis via stepwise emulsion polymerization (top) and subsequent processing steps (bottom). After synthesis, the obtained particles are freeze-dried and mixed with additives. During filament extrusion and 3D printing, the particles are exposed to elevated temperatures, causing the thermoplastic shell polymer to form a continuous phase. The dimensionally stable cores self-assemble inside this fluid matrix, which gives rise to the iridescent structural color. 3D printed objects and residues can be re-extruded to a recycled filament without quality deterioration or processing alterations. Digital STL model of the #3DBenchy used under terms of the CC BY-ND 4.0 license.^[18] Copyright 2015, CreativeTools.

provide such filaments using the promising core-shell particle (CSP) architecture. CSP for structural color materials can be based on inorganic, organic, or hybrid materials.^[5c,9] Polymeric CSP are prepared via stepwise emulsion polymerization protocols. The pristine cores usually consist of cross-linked polystyrene, whereas polyacrylates are often used to form a soft, immobilized shell. Core and shell must be covalently connected via a thin interlayer, which ensures processing stability by preventing detachments of shell polymer and phase separation. During processing at elevated temperatures, the shell polymer chains of separate particles form a continuous and viscous phase. Driven by shear forces, the dimensionally stable cores self-assemble inside this matrix to form a close-packed lattice structure.^[10]

CSP ordered in this fashion are 3D photonic crystals. The periodic change in the refractive index between the crystalline core lattice and the surrounding shell matrix causes selective light scattering. Bragg's law of diffraction states that the reflected color is proportional to the lattice constant and correlates directly with the particle diameter. Since diameters are conveniently tunable from 100 to 500 nm, every color within the visible spectrum (and somewhat beyond) can be achieved. The reflected color also depends on the angle of view and light incidence, facilitating an iridescent and shimmering appearance.^[10d,11] Additionally, stimuli-responsive (co)polymers can be incorporated into the shell material. This enables a reversible visual change upon application of external triggers, such as pH-value,^[12] redox chemistry,^[9b,13] solvents,^[14] light,^[15] or temperature.^[14a,15a] The advanced optics and tunable rheo-mechanical properties of CSP enable various applications for smart sensing and monitoring, anti-counterfeiting, or functional optical devices with dynamic switchability.^[2b,3c,16]

The inherent ability of CSP to self-assemble into a photonic crystal is utilized in various processing techniques. One of the

most common methods is melt-shearing, essentially a uniaxial pressing at elevated temperatures. Thereby, free-standing and crack-free films can be prepared.^[10d,e,17] By combining extrusion and oscillatory shearing, foils with lengths of several meters are accessible.^[3a,10a,b] Both methods are suitable for large-scale industrial production but are limited to thin 2D films and foils. Recently, small amounts (≤ 5 g) of CSP have been 3D printed on a custom-built DIW printer by our group.^[5b,c] Due to the elastomeric nature of the shell polymer, printed objects were viscoelastic at room temperature and showed mechanochromic properties. Filament-based printing – which requires a thermoplastic material – has not been realized, and no other scalable method for large-scale 3D bulk structures is available yet.^[3b,5c] In this work, the state-of-the-art particle architecture of CSP is altered, customized synthesis and processing techniques are developed, and tailored additives are incorporated. Thus, the appropriate mechanical, rheological, and thermal properties for FDM are achieved, which differ fundamentally from the required properties for state-of-the-art processing methods, such as melt-shearing, foil extrusion, or DIW. The filaments are available in all colors of the rainbow and do not require high-end or customized 3D printers but can be printed on entry-level FDM machines with comparable quality to commercial filaments.

2. Results and Discussion

2.1. Particle Synthesis

The preparation of structural color filaments for 3D printing involved several steps, as summarized in **Figure 1**. Particle synthesis was followed by freeze-drying, mixing with additives, and filament extrusion. The filaments thus obtained were printed with high resolution and a level of detail comparable to commercial

Table 1. Particle diameters of all core batches and CSP.

| Batch | CSP1 | CSP2 | CSP3 | CSP4 | CSP5 | CSP6 | CSP7 |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| D_{TEM} Core [nm] | 146 ± 6 | 159 ± 7 | 169 ± 8 | 180 ± 5 | 195 ± 8 | 207 ± 8 | 217 ± 9 |
| D_{DLS} Core [nm] | 149 | 159 | 172 | 182 | 198 | 208 | 231 |
| | PDI 0.02 | PDI 0.03 | PDI 0.02 | PDI 0.03 | PDI 0.04 | PDI 0.04 | PDI 0.03 |
| D_{TEM} CSP [nm] | 197 ± 8 | 209 ± 9 | 230 ± 11 | 242 ± 7 | 262 ± 8 | 269 ± 8 | 280 ± 9 |
| D_{DLS} CSP [nm] | 204 | 226 | 248 | 252 | 275 | 286 | 305 |
| | PDI 0.03 | PDI 0.02 | PDI 0.03 | PDI 0.02 | PDI 0.03 | PDI 0.04 | PDI 0.05 |

filaments. While filament extrusion, subsequent 3D printing, and arrangement of the particles into a photonic crystal will be discussed in the following chapters, this section focuses on the first and most crucial step: particle synthesis.

The CSP synthesis was conducted via stepwise emulsion polymerization. First, a batch polymerization of poly(styrene-co-butadiene diacrylate) (P(S-co-BDDA)) was done to obtain seed particles. Afterward, the seeds were steadily grown to the desired size by dropwise addition of styrene and BDDA as monomers in starved-feed mode. PS was chosen as the core material due to its high refractive index of 1.59, compared to the polyacrylate-based shell with 1.48. Thus, a high refractive index contrast between the core and shell was obtained, an essential prerequisite for structural color.^[10d,11] BDDA was used as a cross-linking agent. The high cross-linking density hindered diffusion into the core particles and thus prevented mixing with the shell during synthesis and subsequent processing. Moreover, it is well known from the literature that PS particles, cross-linked in this fashion, keep their round shape above the glass transition and under shear forces.^[5b,c,11b,19] Thus, the dimensional stability of the cores during processing via filament extrusion and 3D printing was ensured.

The starved-feed mode allowed for high control over the polymerization and enabled the preparation of core particles with tai-

lored sizes. As will be discussed in more detail in the following chapters, smaller particles generally reflect shorter wavelengths, for example, blue light. In contrast, longer wavelengths (such as green or red light) require larger particles. Two strategies controlled the core particle size. First, the surfactant concentration in the seed stage was varied. The more surfactant was used, the more seed particles were formed. At given monomer content, more growing particles resulted in smaller sizes. Second, the monomer concentration in starved-feed mode was varied. The more monomer was added, the longer the particles grew, ultimately leading to larger sizes.

Overall, seven batches of core particles C1-7 were prepared, which exclusively differed in particle size. The average particle diameters and size distributions were determined by dynamic light scattering (DLS) and transmission electron microscopy (TEM), as summarized in **Table 1**. Both methods showed that particles with well-defined sizes were obtained for all batches and that particle size continuously increased from C1 to C7. Exemplary measurements for C1 and C7 are shown in **Figure 2**, whereas the DLS and TEM measurements for C2 to C6 are depicted in the Supporting Information (Figure S1, Supporting Information). The hydrodynamic diameters D_{DLS} describe the particles dispersed in water and thus in a swollen state. Therefore, these are higher than D_{TEM} , which considers the particles in a dried state.

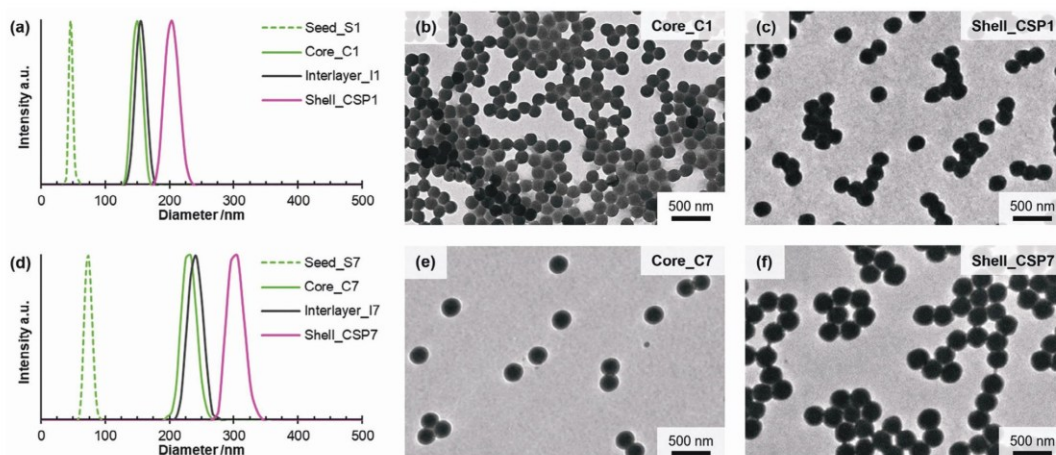


Figure 2. DLS measurements and TEM images of (a–c) batch CSP1 (smallest particle diameter) and (d–f) batch CSP7 (largest particle diameter). Analogous measurements for the other batches CSP2–6 are depicted in the Supporting Information (Figure S1, Supporting Information).

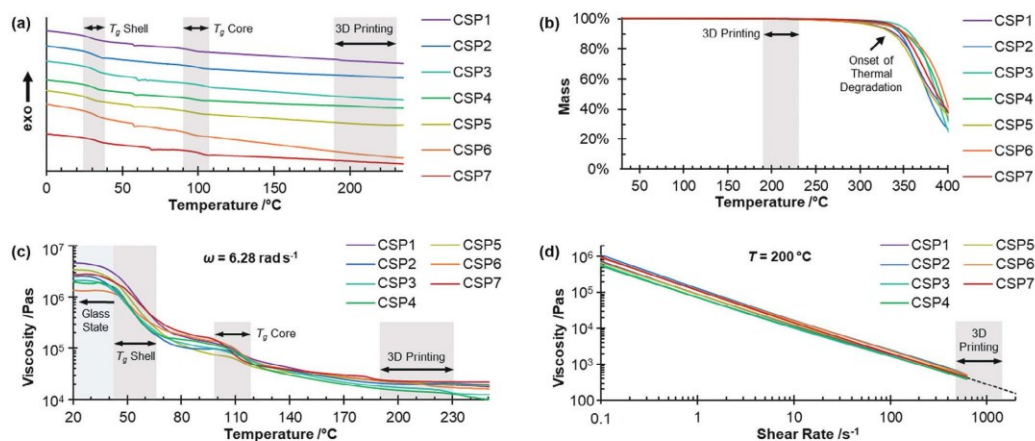


Figure 3. Thermal and rheological analysis of the filaments. a) DSC measurements. b) TGA data. c) Temperature-dependent viscosities at an angular frequency of 6.28 rad s^{-1} . d) Frequency-dependent viscosities at the printing temperature of $200 \text{ }^\circ\text{C}$, wherein the dotted black line indicates an extrapolation according to the Ostwald-deWaele power law as calculated in the Supporting Information (Table S1, Supporting Information).

Prior to the shell synthesis, an interlayer consisting of poly(methyl methacrylate-*co*-allyl methacrylate) (P(MMA-*co*-ALMA)) was introduced. While the acrylic moiety of ALMA was copolymerized with MMA during interlayer synthesis, the less reactive allylic moiety enabled covalent anchoring of the shell polymer in a subsequent grafting-through reaction. Such grafting was necessary to ensure processing stability: The covalent linkages prevented detachments of shell polymer chains and phase separation during filament extrusion and 3D printing.^[10a,d] A certain amount of ALMA was necessary to graft all shell polymer chains quantitatively, but the content had to be limited to an optimized proportion of 5 wt%. At higher contents, unconsumed grafting anchors could have led to a thermally induced cross-linking between separate particles during processing. This would have resulted in a loss of malleability and embrittlement, thus impeding processibility.^[5c] The successful implementation of the interlayer was confirmed by DLS data (Figure 2; Figure S1, Supporting Information).

In the final synthesis step, the particle shell consisting of poly(methyl methacrylate-*co*-ethyl acrylate) (P(MMA-*co*-EA)) was introduced. The shell-forming monomer emulsion used a mixture of 50 wt% MMA and 50 wt% EA. While literature-known CSP usually feature an elastomeric shell,^[5c,10a,d] the incorporation of MMA in this work led to a shift in glass transition above room temperature (Figure 3). The thus obtained thermoplastic material properties were an essential prerequisite for filament-based 3D printing, as the shell polymer chains of all particles formed a continuous, fluid phase at elevated processing temperatures.

During synthesis, a precise adjustment of the core-to-shell ratio was necessary. On the one hand, core proportions below 40% would have led to a loss of structural color quality. The increased space between individual core particles impedes self-assembly into a colloidal crystalline structure. On the other hand, core proportions substantially above 45% would have been unfavorable for processability. Without enough shell polymer, the highly

cross-linked cores possess the rheological properties of a rigid thermoset and are neither malleable nor show considerable plastic flow at any temperature.^[5c] According to TEM data in Table 1, a core proportion of $43 \pm 2 \text{ vol}\%$ was achieved, thus confirming that high control over the polymerization was exercised and that the desired core-to-shell ratio was achieved. Given the fixed core- and shell-proportions, larger core particles inevitably led to larger CSP. Hence, different particle sizes were only achievable by varying the core particle size, as described above. The continuous addition of monomer in starved-feed mode ensured that particles with uniform size were obtained, no secondary nucleation occurred, and the desired core-shell architecture was achieved. The low standard deviations of $<5\%$ for D_{TEM} and polydispersity indices (PDI) of ≤ 0.05 for D_{DLS} confirmed the excellent monodispersity of all seven batches, which was mandatory to enable the arrangement into a highly ordered photonic crystal in the following processing steps.

2.2. Filament Extrusion and 3D Printing

After synthesis, the CSP were freeze-dried, and a fluffy white powder was obtained. No structural color could be observed, as the particles were not yet organized in a colloidal ordered structure. Before filament extrusion, the CSP were homogeneously mixed with small amounts of three different additives. Carbon black was added at a weight proportion of 0.03 wt%, which is known to improve color saturation for CSP-based opals^[20] and other structural color materials.^[21] The primary antioxidant pentaerythritol-tetrakis(3-[3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl]propionate), commonly known as Antioxidant 1010, was added at a weight proportion of 1.5 wt%. In a previous study, it has been shown that this type of antioxidant enhances thermal stability when used in combination with the above-described optimized particle architecture.^[5c] Finally, 2.0 wt% of the plasticizer diisononylphthalate (DINP) was added,

which reduced brittleness and thus enabled faster filament spooling.

After homogeneously incorporating the additives, filaments of each batch CSP1-7 were extruded, and their thermo-rheological properties were analyzed. The different batches yielded almost identical results, thus confirming the excellent reproducibility of the applied synthesis and processing protocols. Differential scanning calorimetry (DSC) revealed the glass transitions of the P(EA-co-MMA) shell at 32 ± 1 °C and the cross-linked PS cores at 99 ± 4 °C (Figure 3a). The presence of two glass transitions further confirmed that a well-defined core-shell architecture was obtained. It was of particular importance that the glass transition of the shell was above room temperature to equip the filaments with thermoplastic properties. Literature-known CSPs usually feature shell polymers with glass transitions below room temperature, rendering them unsuitable for FDM printing. With such an elastomeric shell, the developed extrusion forces are too low, owing to the low stiffness and poor buckling resistance. Moreover, the filament extruder gears can penetrate the soft surface, digging into the material and thus eroding or scraping off the filament structure instead of pushing it downward.

The DSC thermograms were inconspicuous at 3D printing temperatures of 190 to 230 °C, thus indicating thermal stability in this range. To further investigate the filaments' temperature stability, thermogravimetric analyses (TGA) were performed (Figure 3b). For all seven batches, the onset of thermal degradation was around or above 300 °C, substantially higher than the relevant temperatures for FDM.

Temperature-dependent viscosities of all batches are depicted in Figure 3c. While the filaments were in a glassy state at room temperature, large viscosity drops over a decade were observed between 40–70 °C. This can be attributed to the glass transition of the thermoplastic shell polymer at 56 ± 1 °C. The glass transition was shifted to higher temperatures than the previously discussed DSC measurements. Besides differences in the measurement principles and heating rates, the dependence of the glass transition on the measurement frequency of the oscillatory shearing can sufficiently explain this deviation, as the glass transition temperature was found to decrease with decreasing frequency (Figure S2, Supporting Information). Above the glass transition of the shell, viscosities asymptotically reduced up to 250 °C, following an Arrhenius-type progression. The minor viscosity drops at 100–120 °C relate to the glass transition of the core particles at 113 ± 3 °C. Due to the cross-linked nature of the cores, their glass transition hardly influenced the overall course of the temperature-dependent viscosity. The rheological properties of the core particles resembled a non-deformable thermoset rather than a malleable thermoplastic polymer. This was favorable, as they had to retain their round shape during processing for successful self-assembly. Finlayson et al. and our group have previously investigated the temperature-dependent rheological properties of CSP with an elastomeric shell, revealing that the shell material mainly determines the thermo-rheological properties.^[5b,c,10a,22] In analogy to these findings, the filament's rheology was also found to be predominantly governed by the thermoplastic nature of the shell quasi-matrix.

The suitability of the filaments for FDM was further enhanced by the strong shear-thinning behavior at the default printing temperature of 200 °C, as depicted in Figure 3d. Assuming the ap-

plicability of the Cox–Merz rule, the shear-dependent viscosity during printing $\eta(\dot{\gamma})$ was approximately equalized with the measured dynamic complex viscosity in dependence of the angular frequency $\eta^*(\omega)$. In contrast to the high zero-shear values, the viscosities of all batches dropped by roughly three orders of magnitude at 3D printing conditions. The shear rates during printing were calculated in Table S2 (Supporting Information). Owing to the vastly reduced viscosity at elevated temperatures and under shear forces, the filament could easily be extruded during 3D printing via FDM. Meanwhile, the downward-pushing filament strand was in a glassy state. The thermoplastic nature of the materials provided sufficient buckling resistance and created adequate force to push the heated, low-viscous material through the nozzle. Once printed, the material was cooled down below its glass transition and no longer exposed to shear forces. This led to a rapid increase in viscosity, thus providing dimensional accuracy and a stable foundation for the following layers.

In addition to the rheological analysis, we conducted mechanical tests of all filament batches at room temperature. An overview of the mechanical properties is compiled in Table S3 (Supporting Information). The Shore D Hardness was found to be 74 on average and thus in the typical range of hard thermoplastic polymers. Tensile tests (Figure S3, Supporting Information) revealed an average elongation at break of 4%, which is on a comparable level to commercially available filaments, such as ASA, ABS, or PLA. The determined tensile modulus of 793 MPa on average is considerably lower than commercial filaments, which often feature moduli above 1 GPa, thus indicating higher pliability. The average tensile strength of 21 MPa was found to be on the same order of magnitude as standard commercials, although on the lower end of the typical range.^[1a,23] The lower stiffness and strength can be sufficiently explained by the absence of crystalline domains (on the molecular scale) and the comparably low glass transition of the herein-presented material. For most applications, however, mechanical strength and stiffness should be sufficient, especially when considering that print settings (layer height, orientation, infill, etc.) can be used to tune mechanical properties and that the material may be used for functional optics in combination with high-strength structural polymers. Overall, and analogous to the rheological properties, the mechanical properties turned out to be dominated by the thermoplastic shell polymer matrix.

Photographs of the filaments are illustrated in Figure 4a. Most objects in this work, including the owls in Figure 4b, were 3D printed with two perimeter outlines and 20% grid-type infill. The filaments printed best in a range of 190–230 °C with no buckling, steady flow, good layer adhesion, and sufficient shape stability after depletion. For better dimensional accuracy and performance in overhangs, a heated bed with a temperature of 70–80 °C and intense cooling were favorable. The use of a direct drive extruder enabled printing speeds up to 40 mm s⁻¹. The (vertical) resolution was determined by the layer height of 0.2 mm.

2.3. Structural Color

Figure 4a,b illustrate the vivid and opalescent structural colors of the filaments and thereof 3D printed owls, respectively. In accordance with Bragg's law, the different sizes of CSP1-7 led to different structural colors: The reflection gradually shifted to

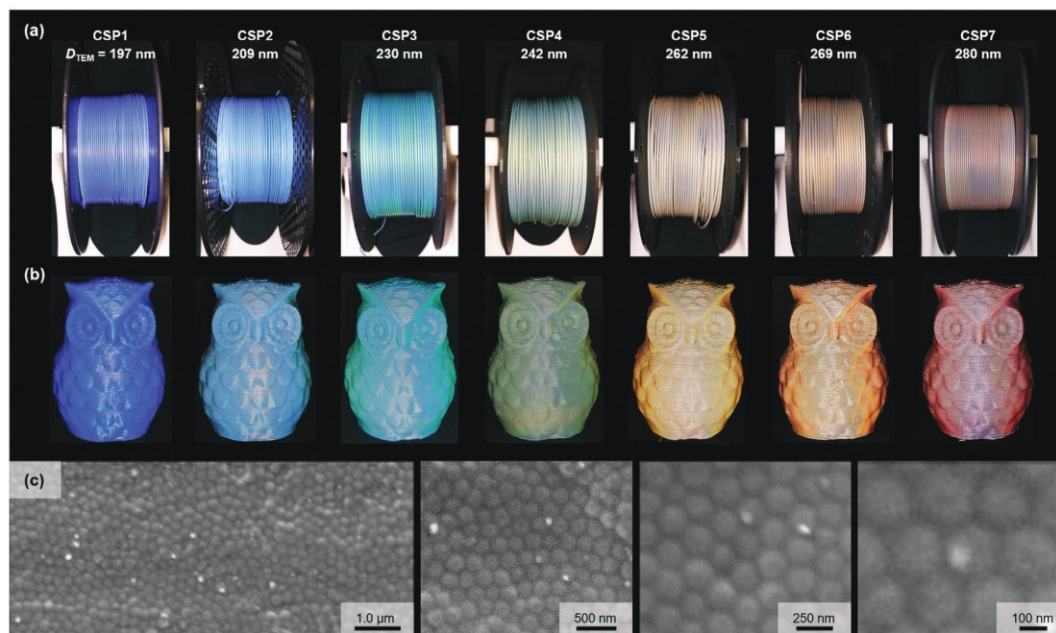


Figure 4. Photographs of a) filaments and b) 3D printed owls (height: 36 mm). The particle batches CSP1-7 differ exclusively in particle size D , causing different reflection colors. c) SEM images of printed surfaces of batch CSP5.

longer wavelengths with larger particle diameters. All colors in the visible range were covered, including violet, blue, turquoise, green, yellow, orange, and red. As described in the introduction, the cores of state-of-the-art CSP can self-assemble inside the continuous shell matrix when elevated temperatures and aligned shear forces are applied. Since filament extrusion and 3D printing fulfill these prerequisites, it appeared likely that the herein presented particles had analogously self-assembled into a photonic material, which led to the appearance of the observed structural color.

Scanning electron microscopy (SEM) experiments were conducted to investigate this thesis. Figure 4c shows the particle arrangement on printed surfaces as an example for batch CSP5. SEM images of all other batches are provided in the Supporting Information (Figure S4, Supporting Information). Microscopy revealed that short-range order had formed mostly in the typical hexagonal fashion of a closest-packed lattice structure. Large-view images appeared rather disordered and indicated imperfect long-range order.

The iridescence of printed objects was examined in Figure 5 to investigate the ordered colloidal structure further. In general, iridescence results from the angle-dependency of structural color and requires long-range ordered photonic crystals.^[3b,c,4f,21b] Photographs in the top row of Figure 5a were taken with a camera flashlight to mimic ideal vertical light incidence and reflection. Photos in the bottom row were taken with diffuse illumination, where light fell in from every direction between 0° and 90° (45° on average). The two different lighting conditions facilitated a

color change of the printed objects. For example, the car made of CSP3 changed its appearance from turquoise to blue, and the crocodile made of CSP6 from orange to green. The reflection spectra in Figure 5b,c provided analytical proof of the visually perceived color shift. Every printed object showed a sharp reflection peak at vertical light incidence (90°), which shifted to shorter wavelengths when measured at an angle of 45°. According to the underlying structure–property relationship, this observation indicated that there had to be long-range order. In joint consideration with the SEM experiments, we assume that there is an imperfect, yet existing long-range order. Thus, 3D printed objects may be considered somewhere in between a photonic crystal and a photonic glass.

All peak reflection wavelengths were summarized in Figure 5d and sketched against the particle size. The dotted lines indicate the theoretically expected values, as calculated with Bragg's law in Table S4 (Supporting Information). The minimal deviations between measured and calculated values of <3% proved the excellent accordance with the underlying theory. Moreover, reflection colors were found to be independent of printing direction, orientation, speed, and temperature – at least in the relevant ranges for 3D printing (Figure S5, Supporting Information).

Overall, experimental results indicated that microstructure formation most likely proceeded comparably to what is known from films,^[10c,17] fibers,^[10c] and foils^[10a,b] based on elastomeric CSP. Driven by aligned shear forces during processing at elevated temperatures, the rigid core particles self-assembled inside the viscous shell matrix. Due to the high monodispersity of the particles,

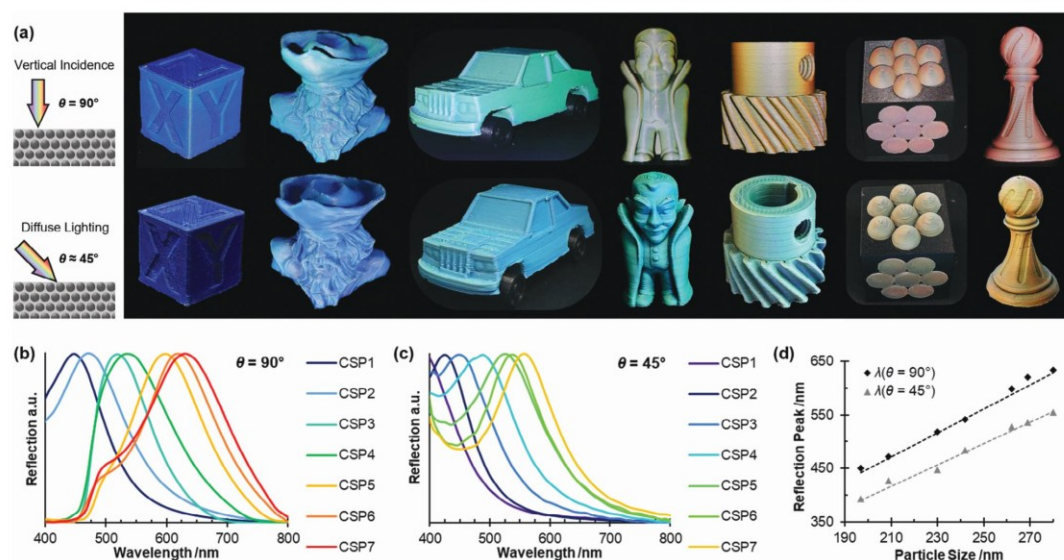


Figure 5. a) 3D printed objects made from CSP1-7 (from left to right, respectively) under different illumination conditions: calibration cube; pirate; car; vampire (digital STL model used under terms of the CC BY 4.0 license.^[24] Copyright 2023, 3D-Printy); screw gear; hexagonal ordered particles; chess pawn (digital STL model used under terms of the CC BY 4.0 license.^[25] Copyright 2023, Adam Tesar) Object sizes vary between 20 and 70 mm; detailed dimensions are provided in the Supporting Information (Figure S6, Supporting Information). b,c) Reflection spectra of flat printed surfaces at light incidences of 90° and 45°. d) Peaks of the reflection spectra; the dotted lines indicate the expected theoretical values.

good short-range order was achieved with a dominant hexagonal pattern. Moreover, (imperfect) long-range order was obtained, with the most closely packed direction of each domain favorably oriented parallel to the printed surface. The thus-formed colloidal-ordered structure is the underlying physical cause for the observed photonic properties and opalescent structural colors.

In comparison to commercial filaments, where coloration is achieved with artificial colorants, the herein-presented filaments are superior: Their structural color appears more vivid and with shimmering iridescence. Moreover, it can be tuned over the whole visible spectrum and does not require any additional dye or pigments, which are potentially toxic or environmentally harmful. These inherent advantages were combined with high resolution, dimensional accuracy, geometrical complexity, and surface quality. Given that the filaments were printed on the commercial desktop printer Prusa I3 MK3S+, it was thus demonstrated that the possibilities of printable objects are comparable to state-of-the-art filaments. Therefore, potential uses can be found in all the ever-growing application fields of FDM 3D printing. These include but are not limited to construction, rapid prototyping, automotive, aerospace, medical devices, decor, toys, and education.

Another exceptional property sets the material apart from state-of-the-art filaments: The transmission color when looking through the material against a light source. By Bragg's law, wavelengths that do not interfere constructively with the periodic structure pass through the material unhindered. **Figure 6a** shows photographs and spectra of a 3D-printed gecko of CSP5 in angle-dependent reflection and transmission. Upon increase

of the viewing angle from 30° to 90°, the wavelength shifted by ≈100 nm, concomitant with a color change from green to yellow–orange. In transmission, a further bathochromic shift to red was observed. A similar analysis for CSP4 is provided in **Figure 6b**. A printed surface of CSP4 makes up the house's windows, while the black parts were printed with a commercial PLA filament without structural color. Only by alterations of illumination, the color did change from blue (30°) over green (90°) to orange (transmission), hence covering almost the entire visible spectrum with one single batch. Angle-dependent reflection spectra and transmission spectra for all other batches are provided in **Figure S7** (Supporting Information). Surprisingly, all angle-dependent spectra showed increasing reflection intensities at wavelengths ≤450 nm as soon as the angle of light incidence was flatter than vertical incidence (90°). An extensive discussion of this phenomenon is provided in the context of **Figure S8** (Supporting Information).

In principle, the 2D objects in **Figure 6a,b** could have also been produced from films or foils using established processing methods. The approach herein presented, however, offered the advantages of quick customizability and adaptability with high accuracy and integrity. Moreover, since FDM is a rapid and automated one-step fabrication process, it does not require post-processing or a mask, mold, form, or the like. The unique ability of 3D printing for precise and convenient control over the part thickness by variations of the number of layers or the layer thickness/height ensured the highest level of accuracy in our results. The last aspect was also utilized in **Figure 6c** to create lithophanes. In reflection, the top and bottom surface of the print exhibited a blue

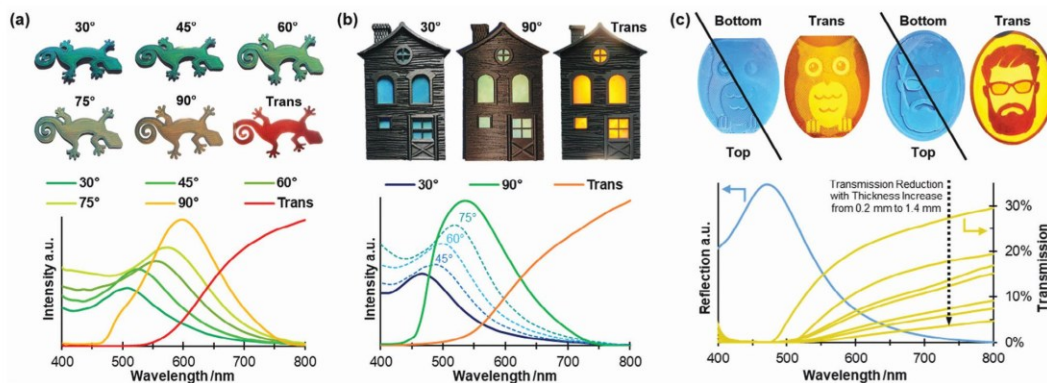


Figure 6. a) Photographs of a 3D printed gecko made of CSP5 under different illumination conditions and the corresponding angle-dependent reflection spectra and transmission spectrum. Digital STL model used under terms of the CC BY 4.0 license.^[26] Copyright 2023, Gordyt47. b) A house made of black PLA with 3D printed windows of CSP4 and the corresponding angle-dependent reflection spectra and transmission spectrum. c) Photographs and spectra of two lithophanes, showing an owl and a bearded person. The diagram shows the corresponding reflection spectrum at 90° and transmission spectra depending on the part thickness, that is, the number of layers with a height of 0.2 mm each. Detailed dimensions of all objects (Figure S6, Supporting Information) and angle-dependent reflection and transmission spectra (Figure S7, Supporting Information) of all other batches are provided in the Supporting Information.

structural color. When looked through against a light source, the complimentary color became visible, appearing as different shades of yellow. As shown in the transmission spectra, intensity decreased with each additional layer. Such an effortless local variation of transmission intensity is hardly possible with state-of-the-art processing techniques.

In addition to the above-described usages, the unique iridescence and transmission properties of the 3D prints further broaden application potentials. Due to the inherent properties of structural colors, the intensity and position of the reflected or transmitted wavelengths are not subject to fluctuations, and the dynamic color change occurs instantly with unlimited reversibility. These features qualify the material for advanced optical filters, display applications, or tamper-proof security features.

The possibility of recycling further boosts the inherently high sustainability of the materials. Failed or superfluous prints, printing scraps (support structures, brims, skirts, etc.), and filament residues could be re-extruded alone or with “fresh” polymer. These recycled filaments could be printed without alterations. To prove recyclability, three calibration cubes were produced and analyzed (Figure S9, Supporting Information). The first one was printed with filament composed of the as-synthesized CSP4 and the obligatory additives (cycle 1). Afterward, 3D-printed objects and leftovers from cycle 1 were re-extruded and re-spoiled. The thus obtained recycled filament was used to print the second cube (cycle 2). This procedure was repeated with material from cycle 2. Thereby, a twice-cycled filament was prepared, which was used to print the third cube (cycle 3). The cubes were not only visually indistinguishable from one another but also showed almost identical thermo-rheological and optical properties. While recyclability over a few cycles was thus proven, it must be noted that after a certain number of cycles, the antioxidant will be consumed. This, however, does not impede recyclability since new antioxidant can be conveniently added during the re-extrusion of the filament.

3. Conclusion

We presented a convenient fabrication method for a 3D printing filament with tunable and iridescent structural color. Inspired by nature, core-shell particles with tailored thermo-rheological properties were synthesized and processed. Particle size directly correlates with the reflected wavelength, the opalescent filaments are available in all colors on the rainbow. Our system outperforms previous 3D printing approaches for structural color materials in terms of printing speed, resolution, level of detail, object complexity, compatibility with commercial desk-top printers, and/or color quality. An overall high printing quality, comparable to state-of-the-art commercial filaments, was successfully combined with the inherent sustainability and advantages of structural colors. Depending on light incident conditions or viewing angle, the same print can exhibit several different colors, for example, from blue over green to orange. The potential for widespread use is facilitated by the simplicity and scalability of our approach. Only standard monomers and additives were processed, which are also used for commercial filaments. Moreover, emulsion polymerization is suitable for large-scale manufacturing and represents a widespread method for industrial polymer synthesis. We envision these filaments as alternatives and supplements in almost all typical 3D printing applications, such as tailored spare parts, helpful gadgets, and tools, educational models, tabletop miniatures, or toys. Other relevant markets are personalized merchandising items, apparel, and household décor, such as interior and exterior furnishings or seasonal decorations. Moreover, the opalescent appearance facilitates applications for anti-counterfeiting, advanced displays, or camouflage materials. In perspective, stimuli-responsive behavior, known from state-of-the-art CSP, could also be implemented. Responsivities to temperature, pH, humidity, electricity, and other stimuli will further

broaden application potentials in fields such as smart sensing, customized optical devices, or 4D printing.

4. Experimental Section

Materials: Styrene (99%) was obtained from Fisher Scientific. BDDA (90%), MMA (99%), EA (99.5%), potassium hydroxide flakes (KOH, reagent grade), sodium disulfite (NaDS, analysis grade), sodium persulfate (NaPS, $\geq 98\%$), and sodium dodecyl sulfate (SDS, $\geq 98.5\%$) were obtained from Sigma-Aldrich. ALMA (98%) and DINP (technical grade) were obtained from TCI. Disodium isododecyl phenyl ether sulfonate (DIPES) was purchased from Ezkem. Carbon Black (Channel Type Black 4) was obtained from Evonik. Antioxidant 1010 was obtained from Nordmann-Rassmann under the tradename Norantox1010.

Instrumentation for Polymer Analysis: DLS measurements were carried out on a Zetasizer ZS 90 by Malvern Instruments at an angle of 90° with a fivefold determination of 15 runs and automated data acquisition in 300 size classes. A cumulant analysis gave an intensity mean value ("z-average") for the hydrodynamic diameter D_{DLS} with the PDI as the width parameter. The polymer dispersion was drop-casted on a carbon-coated copper grid for TEM experiments and dried for 24 h in an ambient laboratory atmosphere. TEM experiments were conducted using a JEOL JEM-2100 electron microscope at a nominal acceleration voltage of 200 kV with a Gatan Orius SC100 CCD camera in bright field mode. To determine average particle diameters D_{TEM} , 25 particles per image were analyzed using ImageJ software. SEM experiments were carried out on a Zeiss Gemini500 Sigma VP device using the software SmartSEM Version 6.07, with accelerating voltages between 2 and 4 kV. DSC and TGA measurements were carried out using a Netzsch 214 F1 Polyma and a Netzsch TG 209 F1 Libra, respectively, both with a heating rate of 10 K min^{-1} under a synthetic air atmosphere. Temperature-dependent (heating rate 3 K min^{-1} ; frequency 1 Hz ; angular frequency $\omega = 6.28 \text{ rad s}^{-1}$) and frequency-dependent (isothermal temperature $T = 200^\circ \text{C}$) rheological properties were determined with an Anton Paar MCR 302e oscillatory rheometer, using a 25 mm plate-plate geometry in an ambient laboratory atmosphere. Glass transitions were defined as the maximum of the loss factor. Tensile tests were performed using a Zwick-Roell universal testing machine with a testing speed of 1.0 mm s^{-1} and the software testXpert II. Shore D Hardness was determined using a Sauter HBD 100-0 Durometer. Reflection spectra were recorded with an Ocean Optics fiber FLAME spectrometer USB2000, combined with an Ocean Optics deuterium-tungsten halogen lamp DT mini-2. The reflection intensities of each batch were calibrated with a white reflectance standard by Thorlabs (PMR10P1) and normalized concerning the reflection intensity at normal light incidence ($\theta = 90^\circ$) of the respective printed surface. Transmission spectra were calibrated relative to the unaltered light source. When directly compared to reflection spectra, transmission intensities were normalized to arbitrary units for better visual comparability.

Particle Synthesis: Before emulsion polymerization, radical inhibitors were removed from all monomers by passing them through a basic alumina column (50–200 μm , Acros Organics). The P(S-co-BDDA) core synthesis of C1 was carried out as follows: A double-wall reactor under nitrogen atmosphere at 75°C was filled with the seed-forming monomer emulsion of 0.539 g SDS, 525 g deionized water, 6.75 g styrene, 0.750 g BDDA. While stirring at 200–225 rpm, the polymerization was initiated with 0.135 g NaDS and 0.971 g NaPS. After a reaction time of 10 min, the core-forming monomer emulsion was added in starved-feed mode, using a rotary piston pump at a flow rate of 1.4 mL min^{-1} . This monomer emulsion contained 0.195 g DIPES, 0.204 g SDS, 0.355 g KOH, 62.1 g styrene, 79.8 g deionized water, and 6.21 g BDDA. Afterward, the emulsion was stirred for another 60 min at a constant temperature, drained from the reactor, and diluted to a solid content of 8.0 wt%. To increase particle size for the other batches C2-7, the SDS proportion in the seed stage was reduced, and the amount of added monomer emulsion in starved-feed mode was increased, as described in the literature.^[20c,27] For the typical interlayer- and shell synthesis, 549 g of the respective diluted core dispersion were filled in a double-wall reactor under a nitrogen atmosphere at 75°C . While

stirring at 200 rpm, the emulsion polymerization was initiated with 0.117 g NaDS and 0.681 g NaPS. After a reaction time of 15 min, the interlayer-forming monomer emulsion was continuously added with a rotary piston pump at a flow rate of 2.0 mL min^{-1} . This monomer emulsion consisted of 0.133 g DIPES, 0.367 g ALMA, 6.97 g MMA, 0.067 g SDS, and 29.6 g deionized water. After 15 min, the polymerization was reinitiated with 0.100 g NaPS and stirred for another 10 min. Subsequently, the shell-forming monomer emulsion was added with a rotary piston pump at a flow rate of 2.0 mL min^{-1} . This monomer emulsion consisted of 0.361 g SDS, 45.9 g EA, 45.9 g MMA, 0.292 g DIPES, 120 g deionized water, and 0.509 g KOH. Finally, the reaction mixture was kept at a constant temperature and stirred for an additional 60 min. This recipe was used for all interlayer- and shell syntheses with minor alterations: The overall batch size was decreased from 800 to 400 g for CSP1 and 707 g for CSP5; the addition flow rate was decreased accordingly to 1.0 and 1.8 mL min^{-1} , respectively. Moreover, the ratio of initially added core dispersion (containing 8 wt% of already polymerized core particles) to interlayer- and shell-forming monomer emulsion was varied by $\pm 5\%$ between batches. Thereby, slight yield fluctuations during interlayer- and shell-syntheses were compensated to achieve the targeted core-to-shell ratio in the final CSP.

Processing: After synthesis, each batch was freeze-dried and mixed with 0.03 wt% carbon black, 1.5 wt% Antioxidant 1010, and 2.0 wt% DINP. The homogenized mixtures were extruded into filament strands using a Thermo Scientific HAAKE MiniLab 3 Micro-Compounder at 140°C and 50 rpm, equipped with a round 1.75 mm die. The obtained filaments were printed on a Saarpicom Delta UpSD printer (equipped with a filament extrusion head) and a Prusa MK3S+; both equipped with 0.4 or 0.6 mm brass nozzles. Slicing was performed with Simplify3D and PrusaSlicer. 3D printing models were created with Autodesk Inventor and Blender or used under the indicated Creative Commons Licenses.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank Sebastian Pusse and Regina Leiner for the TEM experiments. The authors thank the group of Prof. Volker Presser (Leibniz Institute for New Materials), Till Rittner, and Sebastian Heinz for SEM experiments. The authors acknowledge the support of Rafael Valentin and Sascha Verwaayen during particle syntheses. The authors declare the following financial interests and personal relationships that may be considered potential competing interests: Lukas Siegwart has patent #EP 23210135.2 pending at Saarland University, and Markus Gallei has patent #EP 23210135.2 pending at Saarland University.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords

additive manufacturing, biomimetics, colloids, emulsion polymerization, fused filament fabrication, photonic materials, self-assembly

Received: June 27, 2024
Revised: September 11, 2024
Published online:

- [1] a) K. Rajan, M. Samykano, K. Kadirgama, W. S. W. Harun, M. M. Rahman, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2022**, *120*, 1531; b) M. Askari, D. A. Hutchins, P. J. Thomas, L. Astolfi, R. L. Watson, M. Abdi, M. Ricci, S. Laureti, L. Nie, S. Freear, R. Wildman, C. Tuck, M. Clarke, E. Woods, A. T. Clare, *Addit. Manuf.* **2020**, *36*, 101562; c) M. Falahati, P. Ahmadvand, S. Safaee, Y. C. Chang, Z. Lyu, R. Chen, L. Li, Y. Lin, *Mater. Today* **2020**, *40*, 215; d) M. Su, Y. Song, *Chem. Rev.* **2021**, *122*, 5144; e) S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10212.
- [2] a) P. V. Braun, *Nature* **2011**, *472*, 423; b) M. Li, Q. Lyu, B. Peng, X. Chen, L. Zhang, J. Zhu, *Adv. Mater.* **2022**; c) R. Xiong, J. Luan, S. Kang, C. Ye, S. Singamaneni, V. V. Tsukruk, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 983; d) G. Isapour, M. Lattuada, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707069; e) J. V. Sanders, *Nature* **1964**, *204*, 1151; f) J. Teyssier, S. V. Saenko, D. van der Marel, M. C. Milinkovitch, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6368; g) M. Vatankhah-Varnosfaderani, A. N. Keith, Y. Cong, H. Liang, M. Rosenthal, M. Sztucki, C. Clair, S. Magonov, D. A. Ivanov, A. V. Dobrynin, S. S. Sheiko, *Science* **2018**, *359*, 1509.
- [3] a) M. Li, B. Peng, Q. Lyu, X. Chen, Z. Hu, X. Zhang, B. Xiong, L. Zhang, J. Zhu, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 1874; b) L. Schertel, S. Magkiriadou, P. Yazhgur, A. Demirörs, *Chimia* **2022**, *76*, 833; c) Z. Cai, Z. Li, S. Ravaine, M. He, Y. Song, Y. Yin, H. Zheng, J. Teng, A. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 5898; d) L. Shang, W. Zhang, K. Xu, Y. Zhao, *Mater. Horiz.* **2019**, *6*, 945; e) N. Vogel, M. Retsch, C. A. Fustin, A. Del Campo, U. Jonas, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6265; f) B. E. Droguet, H. L. Liang, B. Frka-Petesic, R. M. Parker, M. F. L. De Volder, J. J. Baumberg, S. Vignolini, *Nat. Mater.* **2022**, *21*, 352; g) J. H. Moon, S. Yang, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 547.
- [4] a) G. Li, M. Leng, S. Wang, Y. Ke, W. Luo, H. Ma, J. Guan, Y. Long, *Mater. Today* **2023**, *69*, 133; b) H. Gao, J. An, C. K. Chua, D. Bourell, C. N. Kuo, D. T. H. Tan, *Mater. Today* **2023**, *69*, 107; c) C. f. Zhao, J. Wang, Z. q. Zhang, C. Chi, *Adv. Mater. Technol.* **2022**, *8*, 2200257; d) R. T. Shafraiek, S. C. Millik, P. T. Smith, C. U. Lee, A. J. Boydston, A. Nelson, *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *93*, 36; e) J. B. Kim, H. Y. Lee, C. Chae, S. Y. Lee, S. H. Kim, *Adv. Mater.* **2024**, *36*, 2307917; f) Y. Kang, J. Zhao, Y. Zeng, X. Du, Z. Gu, *Small* **2024**, 2403525.
- [5] a) B. B. Patel, D. J. Walsh, D. H. Kim, J. Kwok, B. Lee, D. Guironnet, Y. Diao, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaaz7202; b) L. Siegwart, M. Gallei, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2213099; c) L. Siegwart, M. Gallei, *J. Chem. Eng.* **2024**, *480*, 148168; d) A. T. L. Tan, S. Nagelberg, E. Chang-Davidson, J. Tan, J. K. W. Yang, M. Kolle, A. J. Hart, *Small* **2020**, *16*, 1905519; e) P. Yazhgur, N. Muller, F. Scheffold, *ACS Photonics* **2022**, *9*, 2809.
- [6] a) J. S. Llorens, L. Barbera, A. F. Demirörs, A. R. Studart, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2302868; b) A. T. Tan, J. Beroz, M. Kolle, A. J. Hart, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803620; c) H. K. Raut, H. Wang, Q. Ruan, H. Wang, J. G. Fernandez, J. K. W. Yang, *Nano Lett.* **2021**, *21*, 8602; d) H. Liu, H. Wang, H. Wang, J. Deng, Q. Ruan, W. Zhang, O. A. M. Abdelraouf, N. S. S. Ang, Z. Dong, J. K. W. Yang, H. Liu, *ACS Nano* **2022**, *16*, 8244.
- [7] a) F. K. Aldawood, *Actuators* **2023**, *12*, 101; b) Z. Jiang, B. Diggle, M. L. Tan, J. Viktorova, C. W. Bennett, L. A. Connal, *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 2001379.
- [8] B. M. Boyle, T. A. French, R. M. Pearson, B. G. McCarthy, G. M. Miyake, *ACS Nano* **2017**, *11*, 3052.
- [9] a) X. Xu, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7940; b) T. Winter, M. Bitsch, F. Müller, S. Voskian, T. A. Hatton, K. Jacobs, V. Presser, M. Gallei, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 4651; c) T. Winter, X. Su, T. A. Hatton, M. Gallei, *Macromol. Rapid. Commun.* **2018**, *39*, 1800428.
- [10] a) C. E. Finlayson, J. J. Baumberg, *Materials* **2017**, *10*, 688; b) Q. Zhao, C. E. Finlayson, D. R. Snoswell, A. Haines, C. G. Schäfer, P. Spahn, G. P. Hellmann, A. V. Petukhov, L. Herrmann, P. Burdet, P. A. Midgley, S. Butler, M. Mackley, Q. Guo, J. J. Baumberg, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11661; c) C. E. Finlayson, C. Goddard, E. Papachristodoulou, D. R. Snoswell, A. Kontogeorgos, P. Spahn, G. P. Hellmann, O. Hess, J. J. Baumberg, *Opt. Express* **2011**, *19*, 3144; d) M. Gallei, *Macromol. Rapid. Commun.* **2018**, *39*, 1700648; e) O. L. J. Pursiainen, J. J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn, T. Ruhl, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1484.
- [11] a) G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2528; b) C. E. Finlayson, J. J. Baumberg, *Polym. Int.* **2013**, *62*, 1403; c) J. F. Galisteo-Lopez, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Perez, A. Blanco, C. Lopez, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30; d) L. Gonzalez-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Perez-Moreno, K. Clays, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2268.
- [12] L. Siegwart, V. Glossner, A. Boehm, M. Schneider, M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16*, 10722.
- [13] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583.
- [14] a) C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn, M. Gallei, *Macromol. Rapid. Commun.* **2014**, *35*, 1852; b) C. G. Schäfer, M. Biesalski, G. P. Hellmann, M. Rehahn, M. Gallei, *J. Nanophotonics* **2013**, *7*, 070599.
- [15] a) C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann, M. Rehahn, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309; b) M. Bitsch, A. K. Boehm, A. Grandjean, G. Jung, M. Gallei, *Molecules* **2021**, *26*, 7350.
- [16] a) W. Wang, Y. Zhou, L. Yang, X. Yang, Y. Yao, Y. Meng, B. Tang, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2204744; b) W. Hong, Z. Yuan, X. Chen, *Small* **2020**, *16*, 1907626; c) Q. Lyu, M. Li, L. Zhang, J. Zhu, *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, *43*, 2100867; d) C. Fenzl, T. Hirsch, O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3318.
- [17] T. Ruhl, P. Spahn, G. P. Hellmann, *Polymer* **2003**, *44*, 7625.
- [18] CreativeTools, #3DBenchy, <https://www.3DBenchy.com> (accessed: May 2024).
- [19] H. S. Wong, M. Mackley, S. Butler, J. Baumberg, D. Snoswell, C. Finlayson, Q. Zhao, *J. Rheol.* **2014**, *58*, 397.
- [20] a) O. L. J. Pursiainen, J. J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn, T. Ruhl, *Opt. Express* **2007**, *15*, 9553; b) O. L. J. Pursiainen, J. J. Baumberg, K. Ryan, J. Bauer, H. Winkler, B. Viel, T. Ruhl, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 101902; c) T. Ruhl, *Dissertation*, TU Darmstadt, Darmstadt **2003**.
- [21] a) J. D. Forster, H. Noh, S. F. Liew, V. Saranathan, C. F. Schreck, L. Yang, J. G. Park, R. O. Prum, S. G. Mochrie, C. S. O'Hern, H. Cao, E. R. Dufresne, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2939; b) L. Schertel, L. Siedentop, J. M. Meijer, P. Keim, C. M. Aegerter, G. J. Aubry, G. Maret, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900442; c) E. S. A. Goerlitzer, R. N. Klupp Taylor, N. Vogel, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1706654.
- [22] C. E. Finlayson, G. Rosetta, J. J. Baumberg, *Materials* **2021**, *14*, 5298.
- [23] a) S. C. Daminabo, S. Goel, S. A. Grammatikos, H. Y. Nezhad, V. K. Thakur, *Mater. Today Chem.* **2020**, *16*, 100248; b) R. Arrigo, A. Frache, *Polymers* **2022**, *14*, 1754.
- [24] 3D-Printy, <https://www.thingiverse.com/thing:6234369> (accessed: September 2024).
- [25] A. Tesar, <https://www.thingiverse.com/thing:4589832> (accessed: September 2024).
- [26] Gordyt47, <https://www.printables.com/de/model/569151> (accessed: September 2024).
- [27] C. G. Schäfer, *Dissertation*, TU Darmstadt, Darmstadt **2016**.

5 Fazit und Ausblick

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit polymere CSP untersucht und weiterentwickelt, deren scherinduzierte Selbstanordnung die großtechnisch-skalierbare Produktion von bioinspirierten Strukturfarben ermöglicht. Die inhärenten Vorteile von Strukturfarben bieten vielversprechende Möglichkeiten zur Substitution konventioneller Farbstoffe. Sie sind langlebig, ungiftig, umweltfreundlich und erscheinen oft mit irisierendem Schillern. Darüber hinaus können gezielt Stimuli-Responsivitäten eingebaut werden, um die Farben durch externe Reize reversibel zu schalten. Um industrielle Anwendungen von CSP als smarte Funktionswerkstoffe zu ermöglichen, wurden innovative Partikelsynthesen entwickelt. Dabei wurden neue Adressierbarkeiten implementiert und Strategien zur Adaption thermischer, rheologischer und optischer Eigenschaften etabliert. Durch gezielte Additivierung erfolgte eine Feineinstellung von Oberflächeneigenschaften, Rheologie, Mechanik und Temperaturstabilität. Ein entscheidender Nachteil literaturbekannter CSP – und auch von Strukturfarben im Allgemeinen – waren die limitierten Möglichkeiten zur makroskopischen Formgebung, die sich weitgehend auf dünne Filme und Folien beschränkten. Durch den Einsatz additiver Fertigungsverfahren konnten im Rahmen dieser Arbeit komplexe dreidimensionale Makrostrukturen gefertigt werden. Daraus resultiert ein höheres Potential zur Kommerzialisierung in etablierten Anwendungsfeldern, während gleichzeitig eine Vielzahl gänzlich neuer Gebrauchsmöglichkeiten erschlossen wird.

Die holistische Weiterentwicklung von CSP-basierten Materialien erfolgte in mehreren Teilschritten, die als einzelne Publikationen in renommierten Fachzeitschriften veröffentlicht wurden. Im ersten Teil der Arbeit wurden Strategien zur Synthese pH-responsiver und mechanochromer Opalfilme mit irisierenden Strukturfarben entwickelt. Erstmals wurden pH-responsive Copolymere in die Partikelarchitektur integriert. Durch die Verwendung von P(4VP-co-BuA) als Schalenpolymer wurden basische Funktionalitäten eingeführt, Säuregruppen durch P(MAA-co-BuA). Neben der obligatorischen pH-Responsivität begründete sich die Wahl der funktionalen Comonomere in deren Eignung zur Emulsionspolymerisation und der Kompatibilität mit BuA als Basismonomer. Mit dem pH-Wert wurde die Palette an adressierbaren Reizen in CSP um einen wichtigen Stimulus erweitert und vervollständigt. Diese neue Responsivität konnte bereits mit der charakteristischen Mechanochromie elastomerer Opale kombiniert werden. Perspektivisch könnte das System zusätzlich mit weiteren literaturbekannten Responsivitäten gegenüber Stimuli wie Temperatur, Licht oder Redoxchemie kombiniert werden. Im Zusammenspiel mit den inhärenten Vorteilen von Strukturfarben qualifizieren die multiplen Möglichkeiten zur Farbschaltung die entwickelten Materialien für Anzeigetechnologien, fälschungssichere Echtheitsmerkmale, Sensoren und

Überwachungseinrichtungen. Darüber hinaus eröffnet die pH-Responsivität spannende Optionen zur Kombination von Opalfilmen mit lebender Materie, etwa zur Visualisierung bakterieller Aktivitäten.

In der zweiten Publikation wurden CSP mit Cellulose als funktionalem Füllstoff additiviert. In Abhängigkeit der Füllstoff-Beschaffenheit wurden zwei Wege zur Herstellung von Kompositmaterialien entwickelt. Zum einen wurden Cellulosefasern unmittelbar nach der Synthese zur Partikelemulsion gegeben. Die Gefriertrocknung der so erhaltenen Dispersion gewährleistete eine homogene Mischung, auch bei hohen Celluloseanteilen von bis zu 50 wt%. Im Zuge einer zweiten Strategie wurde MCC in der getrockneten Partikelmasse dispergiert. Während der anschließenden Extrusion wurden die Mischungen homogenisiert. Gleichzeitig wurden dabei Aggregate und Agglomerate aufgebrochen. Durch Variation des Cellulosegehalts konnten Hydrophilie und Benetzbarkeit gezielt eingestellt werden. Die winkelabhängige und mechanochrome Strukturfarbe der Opalfilme wurde durch die Inkorporation der Cellulose nicht beeinträchtigt und konnte sogar durch einen fluoreszierenden Farbstoff ergänzt werden. Außerdem konnten die mechanischen Eigenschaften der CSP verbessert werden. Mit den erzielten Verbesserungen der Benetzbarkeit, Optik und Festigkeit gewinnen CSP-basierte Opale an anwendungstechnischer Attraktivität. Damit wird der Transfer von der akademischen Forschung zur industriellen Produktion gefördert. In zukünftigen Arbeiten gilt es, die Interaktionen zwischen CSP und Cellulose auf molekularer Ebene zu untersuchen, daraus Struktur-Wirkungs-Beziehungen abzuleiten und davon ausgehend makroskopische Eigenschaften der Komposite weiter zu verbessern.

In der dritten Studie wurde die thermische Stabilität von CSP untersucht und entscheidend verbessert. Wie phänomenologisch und analytisch gezeigt wurde, kommt es bei der Verarbeitung von *state-of-the-art* CSP bei höheren Temperaturen zu interpartikulären Vernetzungsreaktionen. Diese resultieren in einem Verlust der Fließ- und Verarbeitungsfähigkeit. Als Ursache erwiesen sich reaktive Pfropfanker in der Zwischenschale. Um eine solche Nachvernetzung zu unterbinden, war es notwendig, die reaktiven Funktionalitäten während der Partikelsynthese möglichst vollständig zu konsumieren. Dies gelang einerseits durch eine Reduktion des Gehalts an ALMA in der Zwischenschale. Dadurch wurden weniger Pfropfanker eingeführt. Ergänzend wurde eine erhöhte Menge an schalenformender Monomeremulsion zugegeben, woraus eine höhere Absättigung der vorhandenen Pfropfanker resultierte. Zusätzlich zu der optimierten Partikelarchitektur wurden die CSP mit Antioxidantien additiviert. Durch Kombination aller entwickelten Strategien konnte eine Temperaturstabilität bis 250 °C erzielt werden. Verglichen mit den literaturüblichen Verarbeitungstemperaturen von < 200 °C erwies sich die temperaturinduzierte Viskositätsreduktion bei > 200 °C für CSP-typische Verarbeitungsmethoden vorteilhaft. Beispielsweise konnte der Extruderdurchsatz gesteigert und die Motorauslastung reduziert werden. Perspektivisch ermöglicht die verbesserte Temperaturstabilität eine Inkorporation neuer (Co-)Polymere mit hohen

Glastemperaturen und erweitert somit auch die Möglichkeiten zur Partikelkomposition. Vorrangig wurde mit dieser Publikation aber der Grundstein zur wirtschaftlichen Nutzung neuer Verarbeitungsmethoden für CSP gelegt, die hohe Verarbeitungstemperaturen erfordern. Dazu zählen verschiedene Techniken des 3D Drucks, aber auch andere polymerübliche Technologien wie Spritzguss, Formpressen oder Beschichtungsprozesse. In Zukunft könnten diese Verfahren zur kommerziellen Einzel-, Kleinserien- und Massenfertigung von CSP-basierten Endprodukten mit schillernden und schaltbaren Strukturfarben genutzt werden.

Ausgehend von den temperaturstabilen CSP wurden zwei Verfahren zur additiven Fertigung von dreidimensionalen Objekten mit irisierenden Strukturfarben entwickelt. Neben den thermischen Eigenschaften mussten auch die verfahrensspezifischen rheologischen Anforderungen erfüllt werden. Dies gelang durch Weiterentwicklungen in der Partikelarchitektur und -komposition. Bei beiden 3D Druckverfahren erfolgte eine scherinduzierte Selbstanordnung der Kernpartikel während des Druckvorgangs. Dabei wurde keine perfekte Fernordnung etabliert, wie es beispielsweise mit BIOS möglich ist. Dennoch zeigten die Objekte winkelabhängige Strukturfarben, was zu einer irisierend-opaleszenten Optik führte und das Vorliegen eines gewissen Grades an Fernordnung bewies. Um die Qualität der Strukturfarbe zu optimieren, sollten in zukünftigen Forschungsarbeiten Strategien zur Verbesserung der Ordnung erdacht werden. Ein vielversprechender Ansatz zur Nachordnung wurde bereits im Rahmen dieser Arbeit entwickelt: Durch Applikation von *Ironing* Skripten wurden gedruckte Oberflächen geglättet, indem die Düse nach erfolgtem Druck ein zweites Mal über die oberste Schicht gefahren wurde. Die sicht- und messbare Intensität der Reflexionsfarbe konnte damit erhöht werden.

Zusammenfassend wurden die charakteristischen optischen Eigenschaften CSP-basierter Materialien konserviert, während die erzielbare Formvielfalt von dünnen, zweidimensionalen Filmen und Folien auf geometrisch komplexe Druckobjekte erweitert wurde. Verglichen mit anderen literaturbekannten Ansätzen zum 3D Druck von Strukturfarben erwies sich die *bottom-up* Selbstassemblierung polymerer CSP als überlegene Strategie. Vergleichbare Geometriemerkmale wie Überhänge oder Hohlräume wären beispielsweise auch durch 2PL realisierbar. Derartige *top-down* Verfahren sind jedoch mit einem hohem Zeit-, Kosten- und Geräteaufwand verbunden und nur für Bauteilgrößen im mm-Bereich geeignet. Die hier entwickelten Druckmethoden aus der Kategorie MEX ermöglichen hingegen eine wirtschaftlich effiziente Materialverarbeitung und sind industriell skalierbar. Darüber hinaus sind auch die Partikelsynthesen in Emulsion zur großtechnischen Umsetzung geeignet.

Der extrusionsbasierte Druck von CSP mit weicher Schale unter Verwendung des *Saarpricom Delta UpsD 3D Drucker*s ist am ehesten in die Kategorie DIW einzuordnen. In diesem Bereich gibt es bereits einige Ansätze zum Druck von Strukturfarben. Die Verwendung des einzigartigen Druckers in Kombination mit CSP als kolloidalen Bausteinen zur Selbstanordnung bietet jedoch mehrere Vorteile

gegenüber literaturbekannten Methoden. Durch eine temperatur- und scherinduzierte Viskositätsreduktion unter Druckbedingungen kann ein Material verarbeitet werden, das nach erfolgter Materialdeposition eine hohe Standfestigkeit und Steifigkeit besitzt. Eine Nachbehandlung ist dafür nicht erforderlich. Dies ermöglicht die Herstellung dreidimensionaler Objekte mit überlegener Komplexität, insbesondere in vertikaler Richtung. Im Gegensatz zu vielen literaturbekannten Ansätzen mit isotroper Strukturfarbe können photonische Kristalle produziert werden, deren charakteristische Irideszenz zu einer opaleszenten Optik führt. Die gedruckten Bauteile sind elastisch deformierbar, wobei sich die Strukturfarbe belastungsabhängig ändert. Neben Anwendungen in der Sensorik eröffnen die mechanochromen Eigenschaften auch Möglichkeiten zur aktiven Farbschaltung für Sicherheitsmerkmale und Displaytechnologien. In zukünftigen Arbeiten könnten weitere Responsivitäten eingebaut werden, indem entsprechend adressierbare Copolymere in der Partikelschale implementiert werden.

Neben CSP mit viskoelastischer Schale wurden auch Partikel mit thermoplastischer Schale synthetisiert und mittels FFF verarbeitet. Im Unterschied zu anderen Drucktechniken sind kaum Strategien zur additiven Fertigung von Strukturfarben mit FFF bekannt. Verglichen mit den wenigen literaturbekannten Ansätzen ist das entwickelte System nicht nur hinsichtlich Druckgeschwindigkeit, Auflösung und Bauteilqualität überlegen: Die Synthese ist wirtschaftlich und technisch skalierbar, die Reflexionsfarbe kann durch Variation der Partikelgröße über das gesamte sichtbare Spektrum eingestellt werden, die Winkelabhängigkeit führt zu einer irisierenden Optik und perspektivisch könnte die Farbe Stimuli-responsiv geschaltet werden. Darüber hinaus sind die Filamente mit kommerziell erhältlichen, kostengünstigen 3D Druckern verarbeitbar. Während die Druckparameter mit denen von Standardfilamenten vergleichbar sind, zeichnen sich die Druckobjekte durch überlegene optische Eigenschaften aus, die auf langlebigen und nachhaltigen Strukturfarben basieren. Potenzielle Einsatzgebiete reichen von Hobbyanwendungen über industrielle Prototypen bis hin zur großtechnischen Fertigung individueller Produkte.

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1 Strukturfarben in der Natur | 5 |
| Abbildung 2 Schematische Einteilung photonischer Materialien | 6 |
| Abbildung 3 Lichtreflexion an geordneten Partikelschichten..... | 7 |
| Abbildung 4 Kontraktion kolloidal-kristalliner CSP | 9 |
| Abbildung 5 Möglichkeiten zur Änderung der Mikrostruktur photonischer Materialien..... | 10 |
| Abbildung 6 Ablauf der Emulsionspolymerisation | 17 |
| Abbildung 7 Mechanismen zur Bildung von polydispersen Fehl- und Sekundärpartikeln..... | 21 |
| Abbildung 8 Partikelmorphologien von Struktur-latices aus zwei polymeren Komponenten | 22 |
| Abbildung 9 Denkbare Partikelarchitekturen von CSP..... | 24 |
| Abbildung 10 Funktionsweise Stimuli-responsiver Materialien..... | 29 |
| Abbildung 11 Anordnungsmechanismen von CSP..... | 34 |
| Abbildung 12 Ablauf des Schmelze-Scher Verfahrens..... | 37 |
| Abbildung 13 Ablauf des EIRS Verfahrens..... | 39 |
| Abbildung 14 Darstellung des BIOS Verfahrens | 40 |
| Abbildung 15 Verbesserung der Farbsättigung durch Ruß..... | 42 |
| Abbildung 16 Schematische Übersicht über die Kategorien der 3D Druckverfahren..... | 50 |
| Abbildung 17 Aufbau eines FFF Druckers | 54 |
| Abbildung 18 Aufbau des <i>Saarpricom Delta UpsD 3D Druckers</i> | 57 |
| Abbildung 19 Strukturfarben in der additiven Fertigung..... | 60 |

Literaturverzeichnis

1. W. Nachtigall *Bionik*, Springer, **2002**.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-18996-8>
2. A. von Gleich *Bionik*, Vieweg+Teubner, **1998**.
<https://doi.org/10.1007/978-3-663-01343-3>
3. W. Nachtigall *Vorbild Natur*, Springer, **1997**.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-60866-7>
4. Y. Bar-Cohen *Int. J. Aeronaut. Space* 13, 1-13, **2012**.
<https://doi.org/10.5139/ijass.2012.13.1.1>
5. T.A. Lenau *Sens. Rev.* 29, 2, 97, **2009**.
<https://doi.org/10.1108/sr.2009.08729baa.002>
6. E. Banken, J. Oeffner *Front. Space Technol.* 3, 1000788, **2023**.
<https://doi.org/10.3389/frspt.2022.1000788>
7. A. Marmur *Langmuir* 20, 3517-3519, **2004**.
<https://doi.org/10.1021/la036369u>
8. D. McMullan *The Early Development of the Scanning Electron Microscope*, in *Biological Low-Voltage Scanning Electron Microscopy*, pp. 1-25, Springer, **2008**.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-72972-5_1
9. Y.T. Cheng, D.E. Rodak, C.A. Wong, C.A. Hayden *Nanotechnology* 17, 1359-1362, **2006**.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/5/032>
10. K. Li, C. Li, H. Li, et al. *iScience* 24, 102121, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102121>
11. J. Teyssier, S.V. Saenko, D. van der Marel, M.C. Milinkovitch *Nat. Commun.* 6, 6368, **2015**.
<https://doi.org/10.1038/ncomms7368>
12. D.E. McCoy, T. Feo, T.A. Harvey, R.O. Prum *Nat. Commun.* 9, 1, **2018**.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-02088-w>
13. S.M. Doucet, M.G. Meadows *J. R. Soc. Interface.* 6, 2, 115-132, **2009**.
<https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0395.focus>
14. R. Riedler, C. Pesme, J. Druzik, et al. *J. Am. Inst. Conserv.* 53, 44-65, **2014**.
<https://doi.org/10.1179/1945233013y.0000000020>
15. S. Yoshioka, S. Kinoshita *Proc. Biol. Sci.* 273, 129-134, **2006**.
<https://doi.org/10.1098/rspb.2005.3314>
16. J. Sun, B. Bhushan, J. Tong *RSC Adv.* 3, 35, 14862-14889, **2013**.
<https://doi.org/10.1039/c3ra41096j>
17. G. Liao, H. Zuo, X. Jiang, et al. *Front. Mech. Eng.* 7, 394-400, **2012**.
<https://doi.org/10.1007/s11465-012-0347-y>
18. A.E. Seago, P. Brady, J.P. Vigneron, T.D. Schultz *J. R. Soc. Interface* 6, 2, S165-184, **2009**.
<https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0354.focus>

19. J.P. Vigneron, J.M. Pasteels, D.M. Windsor, et al. *Phys. Rev. E* 76, 031907, **2007**.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.031907>
20. V. Sharma, M. Crne, J.O. Park, M. Srinivasarao *Science* 325, 449-451, **2009**.
<https://doi.org/10.1126/science.1172051>
21. J.V. Sanders *Nature* 204, 1151-1153, **1964**.
<https://doi.org/10.1038/2041151a0>
22. R.K. Iler *Nature* 207, 472-473, **1965**.
<https://doi.org/10.1038/207472a0>
23. A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, S. Gürses *Dyes and Pigments*, Springer, **2016**.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7>
24. B. Villmann, C. Weickhardt *Stud. Conserv.* 66, 167-173, **2020**.
<https://doi.org/10.1080/00393630.2020.1762401>
25. P.V. Braun *Nature* 472, 423-424, **2011**.
<https://doi.org/10.1038/472423a>
26. M. Bastian, T. Hochrein *Einfärben von Kunststoffen*, Hanser, **2018**.
27. R. Vaz, M.F. Frasco, M.G.F. Sales *Nanoscale Adv.* 2, 5106-5129, **2020**.
<https://doi.org/10.1039/d0na00445f>
28. Y. Wang, G. Zheng, N. Jiang, et al. *Nat. Rev. Methods Primers* 3, 68, **2023**.
<https://doi.org/10.1038/s43586-023-00251-w>
29. A. Biswas, I.S. Bayer, A.S. Biris, et al. *Adv. Colloid Interface Sci.* 170, 2-27, **2012**.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.11.001>
30. N. Abid, A.M. Khan, S. Shujait, et al. *Adv. Colloid Interface Sci.* 300, 102597, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>
31. P. Liu, L. Bai, J. Yang, et al. *Nanoscale Adv.* 1, 1672-1685, **2019**.
<https://doi.org/10.1039/c8na00328a>
32. J.F. Galisteo-Lopez, M. Ibisate, R. Sapienza, et al. *Adv. Mater.* 23, 30-69, **2011**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201000356>
33. M. Shimomura, T. Sawadaishi *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6, 11-16, **2001**.
[https://doi.org/10.1016/s1359-0294\(00\)00081-9](https://doi.org/10.1016/s1359-0294(00)00081-9)
34. F.H. Schacher, P.A. Rugar, I. Manners *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 7898-7921, **2012**.
<https://doi.org/10.1002/anie.201200310>
35. M. Gallei *Macromol. Rapid. Commun.* 39, 1700648, **2018**.
<https://doi.org/10.1002/marc.201700648>
36. W. Weißbach, M. Dahms, C. Jaroschek *Werkstoffe und ihre Anwendungen*, Vieweg+Teubner, **2018**. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-19892-3>
37. D. Stephan *Nanomaterialien im Bauwesen*, Kassel University Press, **2011**.
38. G. Neroth, D. Vollenschaar *Wendehorst Baustoffkunde*, Vieweg+Teubner, **2011**.
<https://doi.org/10.1007/978-3-8348-9919-4>
39. H. Domininghaus *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, Springer, **2012**.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-16173-5>

40. T. Kuhlman, J. Farrington *Sustainability* 2, 3436-3448, **2010**.
<https://doi.org/10.3390/su2113436>
41. C.A. Ruggerio *Sci. Total. Environ.* 786, 147481, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147481>
42. A. Beena Unni, T. Muringayil Joseph *Polymers* 16, 13, 1769, **2024**.
<https://doi.org/10.3390/polym16131769>
43. T.D. Moshood, G. Nawansir, F. Mahmud, et al. *Clean. Eng. Technol.* 6, 100404, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100404>
44. N. Evode, S.A. Qamar, M. Bilal, et al. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 4, 100142, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100142>
45. T.D. Moshood, G. Nawansir, F. Mahmud, et al. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 5, 100273, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100273>
46. T.H. Epps III, L.T.J. Korley, T. Yan, et al. *JACS Au* 2, 3-11, **2022**.
<https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00191>
47. S. Chawla, B.S. Varghese, C. Hussain, et al. *Chemosphere* 308, 135867, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135867>
48. A. Muposhi, M. Mpinganjira, M. Wait *Waste Manag. Res.* 40, 248-261, **2022**.
<https://doi.org/10.1177/0734242X211003965>
49. Z. Tadmor, C.G. Gogos *Principles of Polymer Processing*, Wiley, **2006**.
50. N. Rudolph *Thermal Analysis and Rheology in Polymer Additive Manufacturing*, Netzsch-Gerätebau, **2023**.
51. W. Keim *Kunststoffe*, Wiley, **2006**.
<https://doi.org/10.1002/3527608974>
52. M. Askari, D.A. Hutchins, P.J. Thomas, et al. *Addit. Manuf.* 36, 101562, **2020**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101562>
53. S.C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, et al. *Chem. Rev.* 117, 10212-10290, **2017**.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>
54. J. Prusa *Basics of 3D Printing* Prusa Research, **2020**.
55. T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, et al. *Compos. B Eng.* 143, 172-196, **2018**.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
56. P. Vukusic, J.R. Sambles *Nature* 424, 852-855, **2003**.
<https://doi.org/10.1038/nature01941>
57. E.S.A. Goerlitzer, R.N. Klupp Taylor, N. Vogel *Adv. Mater.* 30, e1706654, **2018**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201706654>
58. A.R. Parker *Phil. Trans. R. Soc. A* 367, 1759-1782, **2009**.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0016>
59. A.R. Parker *J. Opt. A: Pure Appl. Op.* 2, 6, R15-R28, **2000**.
<https://doi.org/10.1088/1464-4258/2/6/201>
60. L.E. Schweikert, L.E. Bagge, L.F. Naughton, et al. *Nat. Commun.* 14, 4642, **2023**.
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-40166-4>

61. G. Isapour, M. Lattuada *Adv. Mater.* 30, e1707069, **2018**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201707069>
62. R. Xiong, J. Luan, S. Kang, et al. *Chem. Soc. Rev.* 49, 983-1031, **2020**.
<https://doi.org/10.1039/c8cs01007b>
63. H. Fudouzi *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12, 064704, **2011**.
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/6/064704>
64. S. Kinoshita, S. Yoshioka, J. Miyazaki *Rep. Prog. Phys.* 71, 076401, **2008**.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/71/7/076401>
65. E. Adachi *J. Morphol.* 268, 826-829, **2007**.
<https://doi.org/10.1002/jmor.10557>
66. Y. Yang, X. Song, X. Li, et al. *Adv. Mater.* 30, 36, e1706539, **2018**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201706539>
67. K. Chung, S. Yu, C.J. Heo, et al. *Adv. Mater.* 24, 2375-2379, **2012**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201200521>
68. X. Yang, Z. Peng, H. Zuo, et al. *Sens. Actuators A* 167, 367-373, **2011**.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.03.035>
69. J. Zi, X. Yu, Y. Li, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 100, 12576-12578, **2003**.
<https://doi.org/10.1073/pnas.2133313100>
70. G.H. Lee, T.M. Choi, B. Kim, et al. *ACS Nano* 11, 11350-11357, **2017**.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b05885>
71. Z.L. Zhang, X. Dong, Y.N. Fan, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 46710-46718, **2020**.
<https://doi.org/10.1021/acscami.0c13551>
72. Y. Wu, Y. Wang, S. Zhang, S. Wu *ACS Nano* 15, 15720-15729, **2021**.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c05612>
73. W. Zhang, H. Tian, T. Liu, et al. *Mater. Horiz.* 10, 2024-2034, **2023**.
<https://doi.org/10.1039/d3mh00070b>
74. M. Vatankhah-Varnosfaderani, A.N. Keith, Y. Cong, et al. *Science* 359, 1509-1513, **2018**.
<https://doi.org/10.1126/science.aar5308>
75. D.G. Stavenga, B.D. Wilts, H.L. Leertouwer, T. Hariyama *Phil. Trans. R. Soc. B* 366, 709-723, **2011**. <https://doi.org/10.1098/rstb.2010.0197>
76. F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 6212-6233, **2009**.
<https://doi.org/10.1002/anie.200900210>
77. P.J. Darragh, A.J. Gaskin, J.V. Sanders *Sci. Am.* 234, 84-95, **1976**.
<https://doi.org/10.1038/scientificamerican0476-84>
78. C.E. Finlayson, J.J. Baumberg *Polym. Int.* 62, 1403-1407, **2013**.
<https://doi.org/10.1002/pi.4582>
79. A.C. Edrington, A.M. Urbas, P. DeRege, et al. *Adv. Mater.* 13, 421-425, **2001**.
[https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200103\)13:6<421::AID-ADMA421>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200103)13:6<421::AID-ADMA421>3.0.CO;2-%23)
80. R. De La Rue *Nat. Mater.* 2, 74-76, **2003**.
<https://doi.org/10.1038/nmat818>

81. L.D. Bonifacio, B.V. Lotsch, D.P. Puzzo, et al. *Adv. Mater.* 21, 1641-1646, **2009**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200802348>
82. N. Vogel, S. Utech, G.T. England, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112, 10845-10850, **2015**.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1506272112>
83. J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Princeton University Press, **2008**.
84. H.-Y. Lee, T. Yao *J. Appl. Phys.* 93, 819-830, **2003**.
<https://doi.org/10.1063/1.1530726>
85. F. Xia, H. Wang, D. Xiao, et al. *Nat. Photonics* 8, 899-907, **2014**.
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.271>
86. S. Magkiriadou, J.G. Park, Y.S. Kim, V.N. Manoharan *Phys. Rev. E* 90, 062302, **2014**.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.062302>
87. V.N. Manoharan, A.B. Stephenson *Phys. Today* 74, 62-63, **2021**.
<https://doi.org/10.1063/pt.3.4663>
88. J.G. Park, S.H. Kim, S. Magkiriadou, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 2899-2903, **2014**.
<https://doi.org/10.1002/anie.201309306>
89. P.D. García, R. Sapienza, Á. Blanco, C. López *Adv. Mater.* 19, 2597-2602, **2007**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200602426>
90. Y. Hu, Y. Zhang, D. Yang, et al. *Mater. Adv.* 2, 6499-6518, **2021**.
<https://doi.org/10.1039/d1ma00477h>
91. L. Schertel, L. Siedentop, J.M. Meijer, et al. *Adv. Opt. Mater.* 7, 15, 1900442, **2019**.
<https://doi.org/10.1002/adom.201900442>
92. S. Kinoshita, S. Yoshioka *ChemPhysChem* 6, 1442-1459, **2005**.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200500007>
93. L. Shi, Y. Zhang, B. Dong, et al. *Adv. Mater.* 25, 5314-5320, **2013**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201301909>
94. P. Wu, J. Wang, L. Jiang *Mater. Horiz.* 7, 338-365, **2020**.
<https://doi.org/10.1039/c9mh01389j>
95. P. Jiang, G.N. Ostojic, R. Narat, et al. *Adv. Mater.* 13, 389-393, **2001**.
[https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200103\)13:6<389::Aid-adma389>3.0.Co;2-I](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200103)13:6<389::Aid-adma389>3.0.Co;2-I)
96. L. Gonzalez-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, et al. *Chem. Rev.* 112, 2268-2285, **2012**.
<https://doi.org/10.1021/cr200063f>
97. J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve, S. Fan *Nature* 386, 143-149, **1997**.
<https://doi.org/10.1038/386143a0>
98. E. Armstrong, C. O'Dwyer *J. Mater. Chem. C* 3, 6109-6143, **2015**.
<https://doi.org/10.1039/c5tc01083g>
99. E. Yablonovitch *Sci. Am.* 285, 46-55, **2001**.
<https://doi.org/10.1038/scientificamerican1201-46>
100. A.P. Hynninen, J.H. Thijssen, E.C. Vermolen, et al. *Nat. Mater.* 6, 202-205, **2007**.
<https://doi.org/10.1038/nmat1841>

101. C. López *Adv. Mater.* 15, 1679-1704, **2003**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200300386>
102. G. von Freymann, V. Kitaev, B.V. Lotsch, G.A. Ozin *Chem. Soc. Rev.* 42, 2528-2554, **2013**.
<https://doi.org/10.1039/c2cs35309a>
103. J. Ge, Y. Yin *Angew. Chem.* 123, 1530-1561, **2011**.
<https://doi.org/10.1002/ange.200907091>
104. J. Ge, Y. Yin *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 1492-1522, **2011**.
<https://doi.org/10.1002/anie.200907091>
105. P. Spahn, C.E. Finlayson, W.M. Etah, et al. *J. Mater. Chem.* 21, 8893, **2011**.
<https://doi.org/10.1039/c1jm00063b>
106. T. Ruhl *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
107. C.G. Schäfer *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2016**.
108. T. Ruhl, P. Spahn, C. Hermann, et al. *Adv. Funct. Mater.* 16, 885-890, **2006**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200600068>
109. T. Ruhl, P. Spahn, H. Winkler, G.P. Hellmann *Macromol. Chem. Phys.* 205, 1385-1393, **2004**.
<https://doi.org/10.1002/macp.200400009>
110. B. Viel, T. Ruhl, G.P. Hellmann *Chem. Mater.* 19, 5673-5679, **2007**.
<https://doi.org/10.1021/cm062582a>
111. C.G. Schäfer, M. Gallei, J.T. Zahn, et al. *Chem. Mater.* 25, 2309-2318, **2013**.
<https://doi.org/10.1021/cm400911j>
112. C.G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, et al. *Macromol. Rapid. Commun.* 35, 1852-1860, **2014**.
<https://doi.org/10.1002/marc.201400421>
113. T. An, X. Jiang, F. Gao, et al. *Nat. Commun.* 15, 5215, **2024**.
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3451710/v1>
114. C.G. Schäfer, D.A. Smolin, G.P. Hellmann, M. Gallei *Langmuir* 29, 11275-11283, **2013**.
<https://doi.org/10.1021/la4023695>
115. C.G. Schäfer, B. Viel, G.P. Hellmann, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 10623-10632, **2013**.
<https://doi.org/10.1021/am402588v>
116. P. Spahn *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
117. T. Ruhl, P. Spahn, G.P. Hellmann *Polymer* 44, 7625-7634, **2003**.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.047>
118. C.I. Aguirre, E. Reguera, A. Stein *Adv. Funct. Mater.* 20, 2565-2578, **2010**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201000143>
119. Y. Yin *Responsive Photonic Nanostructures*, Royal Society of Chemistry, **2013**.
<https://doi.org/10.1039/9781849737760>
120. Z. Meng, Y. Liu, H. Huang, S. Wu *Adv. Colloid Interface Sci.* 333, 103272, **2024**.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103272>
121. V. Astratov, A. Adawi, S. Fricker, et al. *Phys. Rev. B* 66, 165215, **2002**.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.165215>

122. Z.-Y. Li, Z.-Q. Zhang *Phys. Rev. B* 62, 1516, **2000**.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.1516>
123. M. Liu, J. Fu, S. Yang, et al. *Adv. Mater.* 35, e2207985, **2023**.
<https://doi.org/10.1002/adma.202207985>
124. A. Kontogeorgos, D.R. Snoswell, C.E. Finlayson, et al. *Phys. Rev. Lett.* 105, 233909, **2010**.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.233909>
125. J.M. Clough, C. Weder, S. Schrettl *Macromol. Rapid. Commun.* 42, e2000528, **2021**.
<https://doi.org/10.1002/marc.202000528>
126. G. Chen, W. Hong *Adv. Opt. Mater.* 8, 2000984, **2020**.
<https://doi.org/10.1002/adom.202000984>
127. C. Tang *Materials* 17, 16, 3980, **2024**.
<https://doi.org/10.3390/ma17163980>
128. X. Chen, J. Chen, X. Song, et al. *Adv. Mater.* e2403766, **2024**.
<https://doi.org/10.1002/adma.202403766>
129. Y. Takeoka *J. Mater. Chem. C* 1, 38, 6059-6074, **2013**.
<https://doi.org/10.1039/c3tc30885e>
130. E. Graugnard, S.N. Dunham, J.S. King, et al. *Appl. Phys. Lett.* 91, 111101, **2007**.
<https://doi.org/10.1063/1.2777153>
131. J. Wang, Y. Han *J. Colloid Interface Sci.* 353, 498-505, **2011**.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.10.002>
132. M. Honda, T. Seki, Y. Takeoka *Adv. Mater.* 21, 1801-1804, **2009**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200801258>
133. G. Pan, R. Kesavamoorthy, S.A. Asher *Phys. Rev. Lett.* 78, 3860-3863, **1997**.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.3860>
134. N.X.V. Lan, J. Moon, T.H. Kang, et al. *Chem. Mater.* 33, 1714-1722, **2021**.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04495>
135. C.-Y. Kuo, S.-Y. Lu, S. Chen, et al. *Sens. Actuators A* 124, 452-458, **2007**.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.01.010>
136. J. Sussman, D. Snoswell, A. Kontogeorgos, et al. *Appl. Phys. Lett.* 95, 173116, **2009**.
<https://doi.org/10.1063/1.3256193>
137. C.E. Finlayson, A.I. Haines, D.R.E. Snoswell, et al. *Appl. Phys. Lett.* 99, 261913, **2011**.
<https://doi.org/10.1063/1.3672215>
138. F. Fleischhaker, A.C. Arsenault, Z. Wang, et al. *Adv. Mater.* 17, 2455-2458, **2005**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200501055>
139. N. Tétreault, A.C. Arsenault, A. Mihi, et al. *Adv. Mater.* 17, 1912-1916, **2005**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200500029>
140. R. Ozaki, T. Matsui, M. Ozaki, K. Yoshino *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L1482-L1484, **2002**.
<https://doi.org/10.1143/jjap.41.L1482>
141. M. Qi, E. Lidorikis, P.T. Rakich, et al. *Nature* 429, 538-542, **2004**.
<https://doi.org/10.1038/nature02575>

142. P.V. Braun, S.A. Rinne, F. García-Santamaría *Adv. Mater.* 18, 2665-2678, **2006**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200600769>
143. M.R. Islam, Z. Lu, X. Li, et al. *Anal. Chim. Acta.* 789, 17-32, **2013**.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.05.009>
144. M. Li, Q. Lyu, B. Peng, et al. *Adv. Mater.* 34, 52, e2110488, **2022**.
<https://doi.org/10.1002/adma.202110488>
145. Y. Zhao, Z. Xie, H. Gu, et al. *Chem. Soc. Rev.* 41, 3297-3317, **2012**.
<https://doi.org/10.1039/c2cs15267c>
146. J. Xu, Z. Guo *J. Colloid Interface Sci.* 406, 1-17, **2013**.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.05.028>
147. L. Shang, W. Zhang, K. Xu, Y. Zhao *Mater. Horiz.* 6, 945-958, **2019**.
<https://doi.org/10.1039/c9mh00101h>
148. M. Huang, S.-G. Lu, Y. Ren, et al. *J. Text. Inst.* 111, 756-764, **2019**.
<https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1663623>
149. F. Chen, Y. Huang, R. Li, et al. *Chem. Commun.* 57, 13448-13464, **2021**.
<https://doi.org/10.1039/d1cc04386b>
150. Z. Xuan, J. Li, Q. Liu, et al. *Innovation* 2, 100081, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100081>
151. X. Hou, F. Li, Y. Song, M. Li *J. Phys. Chem. Lett.* 13, 2885-2900, **2022**.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c04219>
152. Y. Qi, S. Zhang *Nano Res.* 17, 79-96, **2023**.
<https://doi.org/10.1007/s12274-023-5801-0>
153. Q. Lyu, M. Li, L. Zhang, J. Zhu *Macromol. Rapid Commun.* 43, e2100867, **2022**.
<https://doi.org/10.1002/marc.202100867>
154. Z. Cai, Z. Li, S. Ravaine, et al. *Chem. Soc. Rev.* 50, 5898-5951, **2021**.
<https://doi.org/10.1039/d0cs00706d>
155. Z. Zhang, Z. Chen, L. Shang, Y. Zhao *Adv. Mater. Technol.* 6, 11, 2100296, **2021**.
<https://doi.org/10.1002/admt.202100296>
156. K.R. Phillips, G.T. England, S. Sunny, et al. *Chem. Soc. Rev.* 45, 281-322, **2016**.
<https://doi.org/10.1039/c5cs00533g>
157. G. Isapour, M. Lattuada *ACS Appl. Nano Mater.* 4, 3389-3396, **2021**.
<https://doi.org/10.1021/acsnm.0c03150>
158. Y. Wu, R. Sun, Y. Han, et al. *Chem. Eng. J.* 451, 4, 139075, **2023**.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139075>
159. H. Fudouzi, T. Sawada *Langmuir* 22, 1365-1368, **2006**.
<https://doi.org/10.1021/la0521037>
160. E.P. Chan, J.J. Walsh, E.L. Thomas, C.M. Stafford *Adv. Mater.* 23, 4702-4706, **2011**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201102662>
161. C. Fenzl, T. Hirsch, O.S. Wolfbeis *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 3318-3335, **2014**.
<https://doi.org/10.1002/anie.201307828>

162. X. Jia, K. Wang, J. Wang, et al. *Eur. Polym. J.* 83, 60–66, **2016**.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.006>
163. T. Hiratani, O. Kose, W.Y. Hamad, M.J. MacLachlan *Mater. Horiz.* 5, 1076–1081, **2018**.
<https://doi.org/10.1039/c8mh00586a>
164. X. Shen, P. Wu, C.G. Schäfer, et al. *Nanoscale* 11, 1253–1261, **2019**.
<https://doi.org/10.1039/c8nr08544g>
165. J. Kredel, M. Gallei *Polymers* 11, 12, 2114, **2019**.
<https://doi.org/10.3390/polym11122114>
166. M. Qin, M. Sun, M. Hua, X. He *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 23, 13–27, **2019**.
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.10.001>
167. R.R. Sahu, A.S. Ramasamy, S. Bhonsle, et al. *Nat. Nanotechnol.* 19, 766–774, **2024**.
<https://doi.org/10.1038/s41565-024-01625-1>
168. H. Wang, K.Q. Zhang *Sensors* 13, 4192–4213, **2013**.
<https://doi.org/10.3390/s130404192>
169. T. Ding, S.K. Smoukov, J.J. Baumberg *Nanoscale* 7, 1857–1863, **2015**.
<https://doi.org/10.1039/c4nr05934d>
170. J. Li, T. Zheng *Sens. Actuators A* 131, 190–195, **2008**.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.11.006>
171. Y. Qi, S. Zhang *Smart Mol.* 1, 3, e20230018, **2023**.
<https://doi.org/10.1002/smo.20230018>
172. J. Wang, Z. Zhou, X. Li, C. Chang *Int. J. Biol. Macromol.* 275, 1, 133501, **2024**.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133501>
173. L. Nucara, V. Piazza, F. Greco, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 4818–4827, **2017**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b14455>
174. S.Y. Leo, W. Zhang, Y. Zhang, et al. *Small* 14, e1703515, **2018**.
<https://doi.org/10.1002/smll.201703515>
175. X. Dong, P. Wu, C.G. Schäfer, et al. *Mater. Des.* 160, 417–426, **2018**.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.09.026>
176. J. Liu, D. Ma, C. Qi, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16, 2, 2740–2750, **2024**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.3c15120>
177. W. Wang, Y. Zhou, L. Yang, et al. *Adv. Funct. Mater.* 32, 40, 2204744, **2022**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202204744>
178. T. Chang, B. Wang, D. Yuan, et al. *Chem. Eng. J.* 446, 1, 136630, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136630>
179. H. Nam, K. Song, D. Ha, T. Kim *Sci. Rep.* 6, 30885, **2016**.
<https://doi.org/10.1038/srep30885>
180. X. He, Y. Gu, B. Yu, et al. *J. Mater. Chem. C* 7, 14069–14074, **2019**.
<https://doi.org/10.1039/c9tc05291g>
181. H. Li, M. Zhu, F. Tian, et al. *Chem. Eng. J.* 426, 130683, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130683>

182. J. Wang, F. Pang, Q. Fu, *J. Ge Sci. China Mater.* 66, 1623–1631, **2022**.
<https://doi.org/10.1007/s40843-022-2256-8>
183. W. Hong, Z. Yuan, X. Chen *Small* 16, e1907626, **2020**.
<https://doi.org/10.1002/smll.201907626>
184. T. Ding, G. Cao, C.G. Schäfer, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 13497–13502, **2015**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b02768>
185. Z. Wang, F. Meng, S. Zhang, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 56413–56423, **2020**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c15859>
186. H. Hu, J. Tang, H. Zhong, et al. *Sci. Rep.* 3, 1484, **2013**.
<https://doi.org/10.1038/srep01484>
187. Y. Li, Y. Mao, J. Wang, et al. *Nanoscale* 14, 8833–8841, **2022**.
<https://doi.org/10.1039/d2nr01479c>
188. H. Huang, H. Li, J. Yin, et al. *Adv. Mater.* 35, e2211117, **2023**.
<https://doi.org/10.1002/adma.202211117>
189. I.B. Burgess, L. Mishchenko, B.D. Hatton, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 12430–12432, **2011**.
<https://doi.org/10.1021/ja2053013>
190. J. Zhang, J. Zhang, Y. Ou, et al. *Small* 17, e2007426, **2021**.
<https://doi.org/10.1002/smll.202007426>
191. C. Li, B.V. Lotsch *Chem. Commun.* 48, 6169–6171, **2012**.
<https://doi.org/10.1039/c2cc31916k>
192. L. Jia, M. Li, L. Jiang, et al. *J. Mater. Chem. C* 8, 9286–9292, **2020**.
<https://doi.org/10.1039/d0tc02033h>
193. F. Bian, L. Sun, H. Chen, et al. *Adv. Sci.* 9, e2105278, **2022**.
<https://doi.org/10.1002/advs.202105278>
194. D. Yang, Y. Hu, Y. Hu, S. Huang *J. Phys. Chem. C* 124, 11, 6328–6336, **2020**.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00344>
195. Y. Hu, D. Yang, D. Ma, S. Huang *Chem. Eng. J.* 429, 132342, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132342>
196. J. Wei, X. Aeby, G. Nyström *Adv. Mater. Technol.* 8, 1, 2200897, **2022**.
<https://doi.org/10.1002/admt.202200897>
197. D. Yang, S. Ye, J. Ge *Adv. Funct. Mater.* 24, 3197–3205, **2014**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201303555>
198. M. Kuang, J. Wang, B. Bao, et al. *Adv. Opt. Mater.* 2, 34–38, **2014**.
<https://doi.org/10.1002/adom.201300369>
199. X. Li, L. Chen, D. Weng, et al. *Chem. Eng. J.* 427, 130658, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130658>
200. A.C. Arsenault, D.P. Puzzo, I. Manners, G.A. Ozin *Nat. Photonics* 1, 468–472, **2007**.
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.140>
201. A. Núñez-Montenegro, D.M.A. Crista, J.C.G.E. da Silva *Eur. J. Wood Prod.* 78, 293–300, **2020**.
<https://doi.org/10.1007/s00107-020-01499-9>

202. G. Rosetta, M. Gunn, J.J. Tomes, et al. *Molecules* 27, 12, 3774, **2022**.
<https://doi.org/10.3390/molecules27123774>
203. H. Zhang, J. Guo, Y. Wang, et al. *Adv. Sci.* 8, 20, e2102156, **2021**.
<https://doi.org/10.1002/advs.202102156>
204. C.Y. Oh, J.S. Kim, T.S. Shim *Adv. Opt. Mater.* 12, 30, 2401382, **2024**.
<https://doi.org/10.1002/adom.202401382>
205. H. Cong, B. Yu, S. Wang, et al. *Opt. Express* 21, 17831-17838, **2013**.
<https://doi.org/10.1364/OE.21.017831>
206. W.L. Bi, A. Tang, Y. Tian, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16, 35639-35650, **2024**.
<https://doi.org/10.1021/acscami.4c09497>
207. B.E. Droguet, H.L. Liang, B. Frka-Petesic, et al. *Nat. Mater.* 21, 352-358, **2022**.
<https://doi.org/10.1038/s41563-021-01135-8>
208. Q. Yang, W. Ling, Y. Xu, et al. *Chem. Eng. J.* 455, 140591, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140591>
209. Q. Li, Y. Zhang, L. Shi, et al. *ACS Nano* 12, 3095-3102, **2018**.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08259>
210. A. Biswas, I.S. Bayer, A.S. Biris, et al. *Adv. Colloid Interface Sci.* 170, 2-27, **2012**.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.11.001>
211. K. Zhu, C. Fang, M. Pu, et al. *J. Mater. Sci. Technol.* 141, 78-99, **2023**.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.08.044>
212. A.-Q. Xie, Q. Li, Y. Xi, et al. *Acc. Mater. Res.* 4, 403-415, **2023**.
<https://doi.org/10.1021/accountsmr.2c00236>
213. N. Vogel, M. Retsch, C.A. Fustin, et al. *Chem. Rev.* 115, 6265-6311, **2015**.
<https://doi.org/10.1021/cr400081d>
214. G. von Freymann, A. Ledermann, M. Thiel, et al. *Adv. Funct. Mater.* 20, 1038-1052, **2010**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200901838>
215. C. Paquet, E. Kumacheva *Mater. Today* 11, 48-56, **2008**.
[https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(08\)70056-7](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(08)70056-7)
216. J.B. Kim, S.Y. Lee, J.M. Lee, S.H. Kim *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 14485-14509, **2019**.
<https://doi.org/10.1021/acscami.8b21276>
217. A.G. Dumanli, T. Savin *Chem. Soc. Rev.* 45, 6698-6724, **2016**.
<https://doi.org/10.1039/c6cs00129g>
218. J.H. Moon, S. Yang *Chem. Rev.* 110, 547-574, **2010**.
<https://doi.org/10.1021/cr900080v>
219. S.M. Yang, S.G. Jang, D.G. Choi, et al. *Small* 2, 458-475, **2006**.
<https://doi.org/10.1002/smll.200500390>
220. S.-H. Kang, T.-Y. Tai, T.-H. Fang *Curr. Appl. Phys.* 10, 625-630, **2010**.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.08.007>
221. W.B. Jung, S. Jang, S.Y. Cho, et al. *Adv. Mater.* 32, e1907101, **2020**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201907101>

222. Y. Fang, Y. Ni, S.Y. Leo, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 23650-23659, **2015**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b07220>
223. M. Campbell, D. Sharp, M. Harrison, et al. *Nature* 404, 53-56, **2000**.
<https://doi.org/10.1038/35003523>
224. National Research Council *Biomolecular Self-Assembling Materials: Scientific and Technological Frontier*, National Academies Press, **1996**. <https://doi.org/10.17226/5502>
225. Y. Li, G. Duan, G. Liu, W. Cai *Chem. Soc. Rev.* 42, 3614-3627, **2013**.
<https://doi.org/10.1039/c3cs35482b>
226. E.R. Dufresne, H. Noh, V. Saranathan, et al. *Soft Matter* 5, 9, 1792-1795, **2009**.
<https://doi.org/10.1039/b902775k>
227. C. Chen, R.A.L. Wylie, D. Klinger, L.A. Connal *Chem. Mater.* 29, 1918-1945, **2017**.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04700>
228. S. Zhang *Mater. Today* 6, 20-27, **2003**.
[https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(03\)00530-3](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(03)00530-3)
229. H.B. Yao, H.Y. Fang, X.H. Wang, S.H. Yu *Chem. Soc. Rev.* 40, 3764-3785, **2011**.
<https://doi.org/10.1039/c0cs00121j>
230. L. Schertel, S. Magkiriadou, P. Yazhgur, A. Demirörs *Chimia* 76, 10, 833-840, **2022**.
<https://doi.org/10.2533/chimia.2022.833>
231. I.W. Hamley *Angew. Chem.* 115, 1730-1752, **2003**.
<https://doi.org/10.1002/ange.200200546>
232. N. Denkov, O. Veleev, P. Kralchevski, et al. *Langmuir* 8, 3183-3190, **1992**.
<https://doi.org/10.1021/la00048a054>
233. S. Maenosono, C. Dushkin, Y. Yamaguchi, et al. *Colloid Polym. Sci.* 277, 1152-1161, **1999**.
<https://doi.org/10.1007/s003960050504>
234. L. Malaquin, T. Kraus, H. Schmid, et al. *Langmuir* 23, 11513-11521, **2007**.
<https://doi.org/10.1021/la700852c>
235. D.J. Norris, E.G. Arlinghaus, L. Meng, et al. *Adv. Mater.* 16, 1393-1399, **2004**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200400455>
236. L.M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, et al. *Langmuir* 18, 3319-3323, **2002**.
<https://doi.org/10.1021/la015659c>
237. G. Lozano, H. Míguez *Langmuir* 23, 9933-9938, **2007**.
<https://doi.org/10.1021/la701737v>
238. N.D. Denkov, O.D. Veleev, P. Kralchevsky, et al. *Nature* 361, 26, **1993**.
<https://doi.org/10.1038/361026a0>
239. P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin *Chem. Mater.* 11, 2132-2140, **1999**.
<https://doi.org/10.1021/cm990080>
240. Y.G. Ko, D.H. Shin *J. Phys. Chem. B* 111, 1545-1551, **2007**.
<https://doi.org/10.1021/jp0672860>
241. B. Hatton, L. Mishchenko, S. Davis, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107, 10354-10359, **2010**.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1000954107>

242. B.G. Prevo, D.M. Kuncicky, O.D. Velev *Colloids Surf. A* 311, 2-10, **2007**.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.08.030>
243. Y. Huang, J. Zhou, B. Su, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 17053-17058, **2012**.
<https://doi.org/10.1021/ja304751k>
244. F. Fu, L. Shang, Z. Chen, et al. *Sci. Robot.* 3, 16, eaar8580, **2018**.
<https://doi.org/10.1126/scirobotics.aar8580>
245. V.L. Colvin *MRS Bulletin* 26, 637-641, **2011**.
<https://doi.org/10.1557/mrs2001.159>
246. P. Jiang, M.J. McFarland *J. Am. Chem. Soc.* 126, 13778-13786, **2004**.
<https://doi.org/10.1021/ja0470923>
247. M. Giuliani, W. González-Vinas, K.M. Poduska, A. Yethiraj *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 1481-1486, **2010**. <https://doi.org/10.1021/jz1002605>
248. Y. Wang, W. Zhou *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 1563-1583, **2010**.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2030>
249. Y.G. Ko, D.H. Shin, G.S. Lee, U.S. Choi *Colloids Surf. A* 385, 188-194, **2011**.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.06.011>
250. D. Meyerhofer *J. Appl. Phys.* 49, 3993-3997, **1978**.
<https://doi.org/10.1063/1.325357>
251. A. Kontogeorgos *phd thesis*, University of Cambridge, **2013**.
252. J.M.G. Cowie *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, Vieweg+Teubner, **1997**.
253. K. Matyjaszewski, T.P. Davis *Handbook of radical polymerization*, Wiley, **2002**.
<https://doi.org/10.1002/0471220450>
254. G. Odian *Principles of Polymerization*, Wiley, **2004**.
<https://doi.org/10.1002/047147875X>
255. B. Tiede *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, Wiley, **2014**.
256. M. Brahm *Polymerchemie kompakt*, Hirzel, **2016**.
257. M.D. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser, **2010**.
<https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8891-1>
258. R. Arshady *Colloid Polym. Sci.* 270, 717-732, **1992**.
<https://doi.org/10.1007/bf00776142>
259. M. Antonietti, K. Tauer *Macromol. Chem. Phys.* 204, 207-219, **2003**.
<https://doi.org/10.1002/macp.200290083>
260. S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, R. Mülhaupt *Polymere*, Springer, **2024**.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-64601-4>
261. H.-G. Elias *Makromoleküle*, Wiley, **2009**.
262. A. van Herk *Chemistry and technology of emulsion polymerisation*, Wiley, **2013**.
263. P.A. Lovell, F.J. Schork *Biomacromolecules* 21, 4396-4441, **2020**.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00769>

264. Q. Wang, S. Fu, T. Yu *Prog. Polym. Sci.* 19, 703-753, **1994**.
[https://doi.org/10.1016/0079-6700\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)90031-0)
265. M.S.D. Juang, I.M. Krieger *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 14, 2089-2107, **1976**.
<https://doi.org/10.1002/pol.1976.170140901>
266. T. Tanrisever, O. Okay, I.Ç. Sönmezoğlu *J. Appl. Polym. Sci.* 61, 485-493, **1996**.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960718\)61:3<485::AID-APP11>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960718)61:3<485::AID-APP11>3.0.CO;2-0)
267. Z. Song, G.W. Poehlein *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 28, 2359-2392, **1990**.
<https://doi.org/10.1002/pola.1990.080280911>
268. J. Herrera-Ordonez *Chem. Eng. J. Adv.* 11, 15, 100331, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100331>
269. I.M. Kolthoff, I.K. Miller *J. Am. Chem. Soc.* 73, 3055-3059, **1951**.
<https://doi.org/10.1021/ja01151a024>
270. A.E. Alexander, D.H. Napper *Prog. Polym. Sci.* 3, 145-197, **1971**.
[https://doi.org/10.1016/0079-6700\(71\)90004-9](https://doi.org/10.1016/0079-6700(71)90004-9)
271. U.S. Satpathy, A.S. Dunn *Br. Polym. J.* 20, 521-524, **1988**.
<https://doi.org/10.1002/pi.4980200610>
272. C.S. Chern *Prog. Polym. Sci.* 31, 443-486, **2006**.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001>
273. J. Ugelstad, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 11, 503-513, **1973**.
<https://doi.org/10.1002/pol.1973.130110803>
274. M. Nomura, H. Tobita, K. Suzuki *Emulsion polymerization: Kinetic and mechanistic aspects, in Polymer Particles*, pp. 1-128, Springer, **2005**. <https://doi.org/10.1007/b100116>
275. W.D. Harkins *J. Polym. Sci.* 5, 217-251, **1950**.
<https://doi.org/10.1002/pol.1950.120050208>
276. W.D. Harkins *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1428-1444, **1947**.
<https://doi.org/10.1021/ja01198a053>
277. W.V. Smith, R.H. Ewart *J. Chem. Phys.* 16, 592-599, **1948**.
<https://doi.org/10.1063/1.1746951>
278. R.M. Fitch, C.-h. Tsai *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* 8, 10, 703-710, **1970**.
<https://doi.org/10.1002/pol.1970.110081007>
279. R.M. Fitch, R.C. Watson *J. Colloid Interface Sci.* 68, 14-20, **1979**.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(79\)90254-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90254-6)
280. R.M. Fitch *Br. Polym. J.* 5, 467-483, **1973**.
<https://doi.org/10.1002/pi.4980050606>
281. F.K. Hansen, J. Ugelstad *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 16, 1953-1979, **1978**.
<https://doi.org/10.1002/pol.1978.170160814>
282. J. Ugelstad, F.K. Hansen *Rubber Chem. Technol.* 49, 536-609, **1976**.
<https://doi.org/10.5254/1.3534976>
283. M.A. Dubé, J.B. Soares, A. Penlidis, A.E. Hamielec *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 966-1015, **1997**.
<https://doi.org/10.1021/ie960481o>

284. J.T. O'toole *J. Appl. Polym. Sci.* 9, 1291-1297, **1965**.
<https://doi.org/10.1002/app.1965.070090410>
285. J.M. Asua *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 42, 1025-1041, **2004**.
<https://doi.org/10.1002/pola.11096>
286. B.S. Hawkett, D.H. Napper, R.G. Gilbert *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 76, 1323-1343, **1980**.
<https://doi.org/10.1039/F19807601323>
287. J.T.G. Overbeek *Adv. Colloid Interface Sci.* 15, 251-277, **1982**.
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(82\)80003-1](https://doi.org/10.1016/0001-8686(82)80003-1)
288. R.H. Ewart, C.I. Carr *J. Phys. Chem.* 58, 640-644, **1954**.
<https://doi.org/10.1021/j150518a011>
289. J. Stubbs, O. Karlsson, J.-E. Jönsson, et al. *Colloids Surf. A* 153, 255-270, **1999**.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00449-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00449-X)
290. C.J. Ferguson, G.T. Russell, R.G. Gilbert *Polymer* 43, 4557-4570, **2002**.
[https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(02\)00311-7](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(02)00311-7)
291. D.H. Napper *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 9, 2089-2091, **1971**.
<https://doi.org/10.1002/pol.1971.150090726>
292. J.M. Stubbs, D.C. Sundberg *Prog. Org. Coat.* 61, 156-165, **2008**.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.09.038>
293. Y.C. Chen, V. Dimonie, M.S. El-Aasser *J. Appl. Polym. Sci.* 42, 1049-1063, **1991**.
<https://doi.org/10.1002/app.1991.070420418>
294. P. Keusch, R.A. Graff, D.J. Williams *Macromolecules* 7, 304-310, **1974**.
<https://doi.org/10.1021/ma60039a010>
295. D.C. Sundberg, A.P. Casassa, J. Pantazopoulos, et al. *J. Appl. Polym. Sci.* 41, 1425-1442, **1990**.
<https://doi.org/10.1002/app.1990.070410706>
296. D.I. Lee, T. Ishikawa *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 21, 147-154, **1983**.
<https://doi.org/10.1002/pol.1983.170210115>
297. C. P. Roe *Ind. Eng. Chem.* 60, 9, 20-33, **1968**.
<https://doi.org/10.1021/ie50705a006>
298. Y.-C. Chen, V. Dimonie, M.S. El-Aasser *J. Appl. Polym. Sci.* 45, 487-499, **1992**.
<https://doi.org/10.1002/app.1992.070450313>
299. T. Ruhl, P. Spahn, G.P. Hellmann, H. Winkler *Colloidal crystals from core-shell latex spheres by compression molding*, in *Mesophases, Polymers, and Particles*, pp. 82-87, Springer, **2004**.
<https://doi.org/10.1007/b100307>
300. T. Ruhl, G.P. Hellmann *Macromol. Chem. Phys.* 202, 3502-3505, **2001**.
[https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20011201\)202:18<3502::Aid-macp3502>3.0.Co;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20011201)202:18<3502::Aid-macp3502>3.0.Co;2-6)
301. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke *Polymer Handbook*, Wiley, **1999**.
302. J. Xu, B. Chen, Q. Zhang, B. Guo *Polymer* 45, 8651-8659, **2004**.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.057>
303. A.R. Katritzky, S. Sild, M. Karelson *J. Chem. Inf. Comput.* 38, 1171-1176, **1998**.
<https://doi.org/10.1021/ci980087w>

304. A.K. Boehm *Dissertation*, Universität des Saarlandes, **2022**.
305. S. Vowinkel *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2019**.
306. A.M. Schlander *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2021**.
307. D. Scheid *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2016**.
308. A.M. Schlander, M. Gallei *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 44764-44773, **2019**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b17606>
309. A.K. Boehm, S. Husmann, M. Besch, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13, 61166-61179, **2021**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c19027>
310. A.K. Boehm, E. Ionescu, M. Koch, M. Gallei *Molecules* 24, 19, 3553, **2019**.
<https://doi.org/10.3390/molecules24193553>
311. F. Bertini, G. Audisio, V.V. Zuev *Polym. Degrad. Stab.* 89, 233-239, **2005**.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.023>
312. P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G.D. Sorarù *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 7, 1805-1837, **2010**.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x>
313. S. Vowinkel, A. Boehm, T. Schäfer, et al. *Mater. Des.* 160, 926-935, **2018**.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.032>
314. Z.-L. Xie, A. Jeličić, F.-P. Wang, et al. *J. Mater. Chem.* 20, 9543-9549, **2010**.
<https://doi.org/10.1039/C0JM01733G>
315. S. Vowinkel, F. Malz, K. Rode, M. Gallei *J. Mater. Sci.* 52, 11179-11190, **2017**.
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-0891-2>
316. C.G. Schäfer, S. Vowinkel, G.P. Hellmann, et al. *J. Mater. Chem. C* 2, 37, 7960-7975, **2014**.
<https://doi.org/10.1039/c4tc00633j>
317. J.-g. Liu, M. Ueda *J. Mater. Chem.* 19, 8907-8919, **2009**.
<https://doi.org/10.1039/B909690F>
318. C. Lü, B. Yang *J. Mater. Chem.* 19, 2884-2901, **2009**.
<https://doi.org/10.1039/B816254A>
319. K.W. Shah, G.F. Huseien, H.W. Kua *Micro* 1, 55-85, **2021**.
<https://doi.org/10.3390/micro1010006>
320. H.K. Schmidt *Chem. Unserer Zeit* 35, 176-184, **2001**.
[https://doi.org/10.1002/1521-3781\(200106\)35:3<176::Aid-ciuz176>3.0.Co;2-b](https://doi.org/10.1002/1521-3781(200106)35:3<176::Aid-ciuz176>3.0.Co;2-b)
321. Y. Xue, F. Wang, H. Luo, J. Zhu *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 34355-34363, **2019**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b12060>
322. E. Zanchetta, G. Della Giustina, A. Gandin, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 107, 122-132, **2021**.
<https://doi.org/10.1007/s10971-021-05633-8>
323. D. Yoshioka, K. Kishikawa, M. Kohri *Nanomaterials* 12, 19, 3338, **2022**.
<https://doi.org/10.3390/nano12193338>
324. M. Müller, R. Zentel, T. Maka, et al. *Adv. Mater.* 12, 1499-1503, **2000**.
[https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200010\)12:20<1499::Aid-adma1499>3.0.Co;2-m](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200010)12:20<1499::Aid-adma1499>3.0.Co;2-m)

325. F. Wang, X. Zhang, Y. Lin, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 5009-5016, **2016**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b11919>
326. C. Wu, Q. Fang, J. Li, X. Su *J. Mater. Chem. C* 12, 6952-6960, **2024**.
<https://doi.org/10.1039/d4tc00345d>
327. J. Kredel, C. Dietz, M. Gallei *Molecules* 24, 2, 333, **2019**.
<https://doi.org/10.3390/molecules24020333>
328. T. Winter, X. Su, T.A. Hatton, M. Gallei *Macromol. Rapid. Commun.* 39, e1800428, **2018**.
<https://doi.org/10.1002/marc.201800428>
329. N.P. Johnson, D.W. McComb, A. Richel, et al. *Synth. Met.* 116, 469-473, **2001**.
[https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(00\)00417-3](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(00)00417-3)
330. F. Meseguer, A. Blanco, H. Míguez, et al. *Colloids Surf. A* 202, 281-290, **2002**.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01084-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01084-6)
331. A. Stein, F. Li, N.R. Denny *Chem. Mater.* 20, 649-666, **2008**.
<https://doi.org/10.1021/cm702107n>
332. G.I.N. Waterhouse, M.R. Waterland *Polyhedron* 26, 356-368, **2007**.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.06.024>
333. C.G. Schäfer, T. Winter, S. Heidt, et al. *J. Mater. Chem. C* 3, 2204-2214, **2015**.
<https://doi.org/10.1039/c4tc02788d>
334. X. Zhang, Q. Lyu, X. Chen, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16, 12, 15308-15321, **2024**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.4c00184>
335. X. Xu, S.A. Asher *J. Am. Chem. Soc.* 126, 7940-7945, **2004**.
<https://doi.org/10.1021/ja049453k>
336. Y. Gotoh, H. Suzuki, N. Kumano, et al. *New J. Chem.* 36, 11, 2171-2175, **2012**.
<https://doi.org/10.1039/c2nj40368d>
337. D. Yang, W. Luo, Y. Huang, S. Huang *ACS Omega* 4, 528-534, **2019**.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02987>
338. C.G. Schäfer, M. Gallei, D. Scheid *Stimuli-Responsive Colloidal Crystal Films, Advanced Architectures in Photonics*, Prag, **2014**.
339. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62-69, **1968**.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)
340. T. Winter *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2022**.
341. J. Kredel *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2020**.
342. G. Schmidt-Naake, B. Bulmahn, G. Janke, B. Witt *Angew. Makromol. Chem.* 248, 23-40, **2003**.
<https://doi.org/10.1002/apmc.1997.052480102>
343. A. Matsumoto, K. Kodama, H. Aota, I. Capek *Eur. Polym. J.* 35, 1509-1517, **1999**.
[https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00216-X](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00216-X)
344. F.V. Friess, M. Gallei *Chem. Commun.* 60, 8462-8465, **2024**.
<https://doi.org/10.1039/d4cc02165g>
345. A. Matsumoto, S. Asai, H. Aota *Macromol. Chem. Phys.* 201, 2735-2741, **2000**.
[https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20001201\)201:18<2735::Aid-macp2735>3.0.Co;2-f](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20001201)201:18<2735::Aid-macp2735>3.0.Co;2-f)

346. M. Henze, D. Mädge, O. Prucker, J. Rühle *Macromolecules* 47, 2929-2937, **2014**.
<https://doi.org/10.1021/ma402607d>
347. A.H.E. Müller, K. Matyjaszewski *Controlled and living polymerizations*, Wiley, **2009**.
348. Q. Zhao, C.E. Finlayson, D.R. Snoswell, et al. *Nat. Commun.* 7, 11661, **2016**.
<https://doi.org/10.1038/ncomms11661>
349. C.E. Finlayson, J.J. Baumberg *Materials* 10, 688, **2017**.
<https://doi.org/10.3390/ma10070688>
350. C.E. Finlayson, G. Rosetta, J.J. Tomes *Appl. Sci.* 12, 10, 4888, **2022**.
<https://doi.org/10.3390/app12104888>
351. D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, et al. *J. Mater. Chem. C* 2, 14, 2583-2590, **2014**.
<https://doi.org/10.1039/c3tc32525c>
352. T. Winter, A. Boehm, V. Presser, M. Gallei *Macromol. Rapid. Commun.* 42, e2000557, **2021**.
<https://doi.org/10.1002/marc.202000557>
353. P. Wu, X. Shen, C.G. Schäfer, et al. *Nanoscale* 11, 20015-20023, **2019**.
<https://doi.org/10.1039/c9nr05361a>
354. O.L.J. Pursiainen, J.J. Baumberg, K. Ryan, et al. *Appl. Phys. Lett.* 87, 101902, **2005**.
<https://doi.org/10.1063/1.2032590>
355. Y.-S. Cho, Y.K. Kim, K.C. Chung, C.J. Choi *J. Dispersion Sci. Technol.* 32, 1408-1415, **2011**.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2010.513279>
356. M.A. Stuart, W.T. Huck, J. Genzer, et al. *Nat. Mater.* 9, 101-113, **2010**.
<https://doi.org/10.1038/nmat2614>
357. F. Liu, M.W. Urban *Prog. Polym. Sci.* 35, 3-23, **2010**.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.10.002>
358. D. Roy, J.N. Cambre, B.S. Sumerlin *Prog. Polym. Sci.* 35, 278-301, **2010**.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.10.008>
359. M. Wei, Y. Gao, X. Li, M.J. Serpe *Polym. Chem.* 8, 127-143, **2017**.
<https://doi.org/10.1039/C6PY01585A>
360. P. Theato, B.S. Sumerlin, R.K. O'Reilly, T.H. Epps III *Chem. Soc. Rev.* 42, 7055-7056, **2013**.
<https://doi.org/10.1039/C3CS90057F>
361. Y. Shi, Z. Chen *J. Mater. Chem. C* 6, 11817-11834, **2018**.
<https://doi.org/10.1039/C8TC02980F>
362. F. Liu, M.W. Urban *Macromolecules* 41, 6531-6539, **2008**.
<https://doi.org/10.1021/ma8006784>
363. B.V.K.J. Schmidt, J. Elbert, C. Barner-Kowollik, M. Gallei *Macromol. Rapid. Commun.* 35, 708-714, **2014**. <https://doi.org/10.1002/marc.201300870>
364. L. Liu, P. Du, X. Zhao, et al. *Eur. Polym. J.* 69, 540-551, **2015**.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.026>
365. J. Niskanen, H. Tenhu *Polym. Chem.* 8, 220-232, **2017**.
<https://doi.org/10.1039/c6py01612j>

366. D. Han, Z. Lu, S.A. Chester, H. Lee *Sci. Rep.* 8, 1, 1963, **2018**.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-20385-2>
367. F.D. Jochum, P. Theato *Chem. Soc. Rev.* 42, 7468-7483, **2013**.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35191A>
368. F.D. Jochum, P. Theato *Chem. Commun.* 46, 6717-6719, **2010**.
<https://doi.org/10.1039/C0CC01288B>
369. S. Dai, P. Ravi, K.C. Tam *Soft Matter* 5, 2513-2533, **2009**.
<https://doi.org/10.1039/B820044K>
370. S. Dutta, D. Cohn *J. Mater. Chem. B* 5, 9514-9521, **2017**.
<https://doi.org/10.1039/c7tb02368e>
371. B. Yu, Q. Song, H. Cong, et al. *Sci. Rep.* 7, 12112, **2017**.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-12426-z>
372. T. Ding, C. Rüttiger, X. Zheng, et al. *Adv. Opt. Mater.* 4, 877-882, **2016**.
<https://doi.org/10.1002/adom.201600094>
373. Y. Hu, J. Wang, H. Wang, et al. *Langmuir* 28, 17186-17192, **2012**.
<https://doi.org/10.1021/la304058j>
374. M. Zhou, F. Xing, M. Ren, et al. *ChemPhysChem* 10, 523-526, **2009**.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200800323>
375. C.E. Reese, A.V. Mikhonin, M. Kamenjicki, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 1493-1496, **2004**.
<https://doi.org/10.1021/ja037118a>
376. Y. Takeoka, M. Watanabe *Adv. Mater.* 15, 199-201, **2003**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200390044>
377. Z. Chen, M. Mo, F. Fu, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 38901-38907, **2017**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b11258>
378. J. Wang, Y. Hu, R. Deng, et al. *Langmuir* 29, 8825-8834, **2013**.
<https://doi.org/10.1021/la401540s>
379. Y. Xia, S. Gao, H. He, et al. *J. Phys. Chem. C* 124, 16083-16089, **2020**.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02878>
380. M. Honda, T. Seki, Y. Takeoka *Adv. Mater.* 21, 1801-1804, **2009**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200801258>
381. J. Wang, Y. Sun, P. Jia, et al. *Chem. Eng. J.* 476, 146602, **2023**.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146602>
382. Y.F. Yue, M.A. Haque, T. Kurokawa, et al. *Adv. Mater.* 25, 3106-3110, **2013**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201300775>
383. J. Wang, Y. Zhang, S. Wang, et al. *Acc. Chem. Res.* 44, 405-415, **2011**.
<https://doi.org/10.1021/ar1001236>
384. Y. Yang, H. Kim, J. Xu, et al. *Adv. Mater.* 30, e1707344, **2018**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201707344>
385. X. Hongbo, L. Dan, W. Suli, et al. *J. Colloid Interface Sci.* 605, 803-812, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.112>

386. J. Hou, H. Zhang, Q. Yang, et al. *Small* 11, 2738-2742, **2015**.
<https://doi.org/10.1002/smll.201403640>
387. L. Duan, B. You, S. Zhou, L. Wu *J. Mater. Chem.* 21, 687-692, **2011**.
<https://doi.org/10.1039/C0JM02484H>
388. Z. Shen, Y. Yang, F. Lu, et al. *J. Colloid Interface Sci.* 389, 77-84, **2013**.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.063>
389. C. Fenzl, T. Hirsch, O.S. Wolfbeis *Sensors* 12, 16954-16963, **2012**.
<https://doi.org/10.3390/s121216954>
390. C. Fenzl, S. Wilhelm, T. Hirsch, O.S. Wolfbeis *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 173-178, **2013**.
<https://doi.org/10.1021/am302355g>
391. C.G. Schäfer, M. Biesalski, G.P. Hellmann, et al. *J. Nanophotonics* 7, 1, 070599, **2013**.
<https://doi.org/10.1117/1.Jnp.7.070599>
392. J.K. Chen, C.J. Chang *Materials* 7, 805-875, **2014**.
<https://doi.org/10.3390/ma7020805>
393. G. Kocak, C. Tuncer, V. Bütün *Polym. Chem.* 8, 144-176, **2017**.
<https://doi.org/10.1039/c6py01872f>
394. S.K. De, N.R. Aluru, B. Johnson, et al. *J. Microelectromech. Syst.* 11, 544-555, **2002**.
<https://doi.org/10.1109/jmems.2002.803281>
395. F. Ofridam, M. Tarhini, N. Lebaz, et al. *Polym. Adv. Technol.* 32, 1455-1484, **2021**.
<https://doi.org/10.1002/pat.5230>
396. E. Tian, Y. Ma, L. Cui, et al. *Macromol. Rapid. Commun.* 30, 1719-1724, **2009**.
<https://doi.org/10.1002/marc.200900342>
397. L. Li, Y. Long, J.M. Gao, et al. *Nanoscale* 8, 4458-4462, **2016**.
<https://doi.org/10.1039/c5nr07690k>
398. X. Fei, T. Lu, J. Ma, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 27091-27098, **2016**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b08724>
399. H. Park, Y.G. Koh, W. Lee *Sens. Actuators A* 345, 130359, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130359>
400. S. Yoon, H. Park, W. Lee *Lab Chip* 21, 2997-3003, **2021**.
<https://doi.org/10.1039/d1lc00199j>
401. Y. Yue, X. Li, T. Kurokawa, et al. *J. Mater. Chem. B* 4, 4104-4109, **2016**.
<https://doi.org/10.1039/c6tb00619a>
402. F. Meng, B. Ju, Z. Wang, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 144, 7610-7615, **2022**.
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c02894>
403. A.K. Yetisen, H. Butt, S.-H. Yun *ACS Sensors* 1, 493-497, **2016**.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00108>
404. J. Shin, P.V. Braun, W. Lee *Sens. Actuators A* 150, 183-190, **2010**.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.07.018>
405. D. Men, H. Zhang, L. Hang, et al. *J. Mater. Chem. C* 3, 3659-3665, **2015**.
<https://doi.org/10.1039/c5tc00174a>

406. J. Liao, C. Zhu, B. Gao, et al. *Adv. Funct. Mater.* 29, 39, 1902954, **2019**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201902954>
407. Y.J. Lee, P.V. Braun *Adv. Mater.* 15, 563-566, **2003**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200304588>
408. K. Lee, S.A. Asher *J. Am. Chem. Soc.* 122, 9534-9537, **2000**.
<https://doi.org/10.1021/ja002017n>
409. D. Kim, K.-S. Hwang, J.-H. Kim, et al. *ACS Appl. Polym. Mater.* 3, 2902-2910, **2021**.
<https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01382>
410. H. Jiang, Y. Zhu, C. Chen, et al. *New J. Chem.* 36, 4, 1051-1056, **2012**.
<https://doi.org/10.1039/c2nj20989f>
411. Khoerunnisa, Z.A. Mazrad, I. In, S.Y. Park *Biosens. Bioelectron.* 90, 394-402, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.12.013>
412. P.T.M. Phuong, B. Ryplida, I. In, S.Y. Park *Mater. Sci. Eng. C* 101, 159-168, **2019**.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.098>
413. D. Xu, W. Zhu, Q. An, et al. *Chem. Commun.* 48, 3494-3496, **2012**.
<https://doi.org/10.1039/C2CC18081B>
414. T. Sawai, S. Yamazaki, Y. Ikariyama, M. Aizawa *Macromolecules* 24, 2117-2118, **1991**.
<https://doi.org/10.1021/ma00008a067>
415. R.A. Siegel, B.A. Firestone *Macromolecules* 21, 3254-3259, **2002**.
<https://doi.org/10.1021/ma00189a021>
416. P. Gupta, K. Vermani, S. Garg *Drug. Discov. Today* 7, 569-579, **2002**.
[https://doi.org/10.1016/s1359-6446\(02\)02255-9](https://doi.org/10.1016/s1359-6446(02)02255-9)
417. C. Zhao, S. Nie, M. Tang, S. Sun *Prog. Polym. Sci.* 36, 1499-1520, **2011**.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.004>
418. C.A. Schoener, H.N. Hutson, N.A. Peppas *Polym. Int.* 61, 874-879, **2012**.
<https://doi.org/10.1002/pi.4219>
419. E. Arenas, H. Tiznado, D. Domínguez *Procedia Eng.* 35, 85-91, **2012**.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.04.168>
420. M. Nadgorny, Z. Xiao, C. Chen, L.A. Connal *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 28946-28954, **2016**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b07388>
421. J. Gacanin, J. Hedrich, S. Sieste, et al. *Adv. Mater.* 31, e1805044, **2019**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201805044>
422. A. Muzaffar, M.B. Ahamed, K. Deshmukh, et al. *3D and 4D printing of pH-responsive and functional polymers and their composites*, in *3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials*, pp. 85-117, Elsevier, **2020**.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816805-9.00004-1>
423. A.C. Foss, T. Goto, M. Morishita, N.A. Peppas *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 57, 163-169, **2004**.
[https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(03\)00145-0](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00145-0)
424. N. Bhuchar, R. Sunasee, K. Ishihara, et al. *Bioconjug. Chem.* 23, 75-83, **2012**.
<https://doi.org/10.1021/bc2003814>

425. R. Pietschnig *Chem. Soc. Rev.* 45, 5216-5231, **2016**.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00196C>
426. A.S. Abd-El-Aziz, C. Agatemor, N. Etkin *Macromol. Rapid. Commun.* 35, 513-559, **2014**.
<https://doi.org/10.1002/marc.201300826>
427. G.R. Whittell, I. Manners *Adv. Mater.* 19, 3439-3468, **2007**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200702876>
428. M. Gallei *Macromol. Chem. Phys.* 215, 699-704, **2014**.
<https://doi.org/10.1002/macp.201300762>
429. M.A. Hempenius, C. Cirimi, F.L. Savio, et al. *Macromol. Rapid. Commun.* 31, 772-783, **2010**.
<https://doi.org/10.1002/marc.200900908>
430. M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, et al. *Macromolecules* 45, 8970-8981, **2012**.
<https://doi.org/10.1021/ma3020195>
431. G. Ghimire, Y. Yi, M.A. Derylo, et al. *Langmuir* 31, 12307-12314, **2015**.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02996>
432. M. Saleem, L. Wang, H. Yu, et al. *Colloid Polym. Sci.* 295, 995-1006, **2017**.
<https://doi.org/10.1007/s00396-017-4049-1>
433. R.H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, et al. *ACS Nano* 6, 9042-9049, **2012**.
<https://doi.org/10.1021/nn3031589>
434. D.P. Puzzo, A.C. Arsenault, I. Manners, G.A. Ozin *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 943-947, **2009**.
<https://doi.org/10.1002/anie.200804391>
435. D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu, M. Gallei *Langmuir* 30, 1204-1209, **2014**.
<https://doi.org/10.1021/la404285c>
436. D. Scheid, D. Stock, T. Winter, et al. *J. Mater. Chem. C* 4, 2187-2196, **2016**.
<https://doi.org/10.1039/c5tc04388c>
437. D. Scheid, M. von der Lühe, M. Gallei *Macromol. Rapid. Commun.* 37, 1573-1580, **2016**.
<https://doi.org/10.1002/marc.201600338>
438. T. Winter, M. Bitsch, F. Müller, et al. *ACS Appl. Polym. Mater.* 3, 4651-4660, **2021**.
<https://doi.org/10.1021/acscpm.1c00746>
439. F.D. Jochum, L. zur Borg, P.J. Roth, P. Theato *Macromolecules* 42, 7854-7862, **2009**.
<https://doi.org/10.1021/ma901295f>
440. S. Son, E. Shin, B.-S. Kim *Biomacromolecules* 15, 628-634, **2014**.
<https://doi.org/10.1021/bm401670t>
441. F. Ercole, T.P. Davis, R.A. Evans *Polym. Chem.* 1, 37-54, **2010**.
<https://doi.org/10.1039/B9PY00300B>
442. Y. Zhao, T. Ikeda *Smart light-responsive materials: azobenzene-containing polymers and liquid crystals*, Wiley, **2009**. <https://doi.org/10.1002/9780470439098>
443. G.S. Kumar, D. Neckers *Chem. Rev.* 89, 1915-1925, **1989**.
<https://doi.org/10.1021/cr00098a012>
444. H.Y. Jiang, S. Kelch, A. Lendlein *Adv. Mater.* 18, 1471-1475, **2006**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200502266>

445. C.J. Barrett, J.-i. Mamiya, K.G. Yager, T. Ikeda *Soft Matter* 3, 1249-1261, **2007**.
<https://doi.org/10.1039/B705619B>
446. S. Ulrich, X. Wang, M. Rottmar, et al. *Small* 17, e2101337, **2021**.
<https://doi.org/10.1002/smll.202101337>
447. Q. Zhao, C.E. Finlayson, C.G. Schäfer, et al. *Adv. Opt. Mater.* 4, 1494-1500, **2016**.
<https://doi.org/10.1002/adom.201600328>
448. C.E. Finlayson, P. Spahn, D.R. Snoswell, et al. *Adv. Mater.* 23, 1540-1544, **2011**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201003934>
449. C.E. Finlayson, G. Rosetta, J.J. Baumberg *Materials* 14, 18, 5298, **2021**.
<https://doi.org/10.3390/ma14185298>
450. H.S. Wong, M. Mackley, S. Butler, et al. *J. Rheol.* 58, 397-409, **2014**.
<https://doi.org/10.1122/1.4862920>
451. O.L.J. Pursiainen, J.J. Baumberg, H. Winkler, et al. *Adv. Mater.* 20, 1484-1487, **2008**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200701363>
452. D.R. Snoswell, A. Kontogeorgos, J.J. Baumberg, et al. *Phys. Rev. E* 81, 020401, **2010**.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.020401>
453. C.E. Finlayson, C. Goddard, E. Papachristodoulou, et al. *Opt. Express* 19, 3144-3154, **2011**.
<https://doi.org/10.1364/OE.19.003144>
454. D.R. Snoswell, C.E. Finlayson, Q. Zhao, J.J. Baumberg *Phys. Rev. E* 92, 052315, **2015**.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.052315>
455. M. Ahles, T. Ruhl, G.P. Hellmann, et al. *Opt. Commun.* 246, 1-7, **2005**.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2004.10.050>
456. O.L.J. Pursiainen, J.J. Baumberg, H. Winkler, et al. *Opt. Express* 15, 9553-9561, **2007**.
<https://doi.org/10.1364/oe.15.009553>
457. A.I. Haines, C.E. Finlayson, D.R. Snoswell, et al. *Adv. Mater.* 24, 44, OP305-OP308, **2012**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201202169>
458. H. Li, P. Wu, G. Zhao, et al. *J. Colloid Interface Sci.* 584, 145-153, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.084>
459. M. Li, B. Peng, Q. Lyu, et al. *Nat. Commun.* 15, 1874, **2024**.
<https://doi.org/10.1038/s41467-024-46237-4>
460. G. Rosetta, L. Macaire, M. Butters, C.E. Finlayson *Polymers* 15, 17, 3507, **2023**.
<https://doi.org/10.3390/polym15173507>
461. G. Rosetta, T. An, Q. Zhao, et al. *Opt. Express* 28, 36219-36228, **2020**.
<https://doi.org/10.1364/OE.410338>
462. Y. Imai, C.E. Finlayson, P. Goldberg-Oppenheimer, et al. *Soft Matter* 8, 6280-6290, **2012**.
<https://doi.org/10.1039/c2sm06740d>
463. A. Demirörs, E. Poloni, M. Chiesa, et al. *Nat. Commun.* 13, 4397, **2022**.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-32060-2>
464. Y. Takeoka, S. Yoshioka, M. Teshima, et al. *Sci. Rep.* 3, 2371, **2013**.
<https://doi.org/10.1038/srep02371>

465. D.P. Josephson, M. Miller, A. Stein *Z. Anorg. Allg. Chem* 640, 655-662, **2014**.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201300578>
466. Y. Takeoka, S. Yoshioka, A. Takano, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 125, 7402-7406, **2013**.
<https://doi.org/10.1002/anie.201301321>
467. C.H. Lim, H. Kang, S.-H. Kim *Langmuir* 30, 8350-8356, **2014**.
<https://doi.org/10.1021/la502157p>
468. C.I. Aguirre, E. Reguera, A. Stein *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 3257-3262, **2010**.
<https://doi.org/10.1021/am100704f>
469. M. Teshima, T. Seki, R. Kawano, et al. *J. Mater. Chem. C* 3, 769-777, **2015**.
<https://doi.org/10.1039/C4TC01929F>
470. X. Yang, D. Ge, G. Wu, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 16289-16295, **2016**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b03739>
471. J.D. Forster, H. Noh, S.F. Liew, et al. *Adv. Mater.* 22, 2939-2944, **2010**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200903693>
472. J.J. Baumberg, O.L.J. Pursiainen, P. Spahn *Phys. Rev. B* 80, 201103, **2009**.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.201103>
473. M. Bitsch, A.K. Boehm, A. Grandjean, et al. *Molecules* 26, 7350, **2021**.
<https://doi.org/10.3390/molecules26237350>
474. C. López, A. Blanco, H. Míguez, F. Meseguer *Opt. Mater.* 13, 187-192, **1999**.
[https://doi.org/10.1016/s0925-3467\(99\)00029-4](https://doi.org/10.1016/s0925-3467(99)00029-4)
475. T. Yamasaki, T. Tsutsui *Appl. Phys. Lett.* 72, 1957-1959, **1998**.
<https://doi.org/10.1063/1.121234>
476. International Union of Pure and Applied Chemistry *Norrish Type I photoreaction*, in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, **2019**.
477. International Union of Pure and Applied Chemistry *Norrish Type II photoreaction*, in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, **2019**.
478. R.G.W. Norrish, C.H. Bamford *Nature* 140, 195-196, **1937**.
<https://doi.org/10.1038/140195b0>
479. S. Vowinkel, S. Paul, T. Gutmann, M. Gallei *Nanomaterials* 7, 11, 390, **2017**.
<https://doi.org/10.3390/nano7110390>
480. W. Xu, S. Jambhulkar, Y. Zhu, et al. *Compos. B Eng.* 223, 109102, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109102>
481. K. Rajaguru, T. Karthikeyan, V. Vijayan *Mater. Today Proc.* 21, 628-633, **2020**.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.728>
482. E. Westkämper, H.-J. Warnecke *Einführung in die Fertigungstechnik*, Vieweg+Teubner, **2010**.
<https://doi.org/10.1007/978-3-8348-9798-5>
483. A. Gebhardt *Additive Fertigungsverfahren*, Hanser, **2017**.
484. C.F. Durach, S. Kurpuweit, S.M. Wagner *Int. J. Phys. Distrib. Logist. Manag.* 47, 954-971, **2017**. <https://doi.org/10.1108/ijpdlm-11-2016-0332>

485. B. Ilschner, R.F. Singer *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik*, Springer, **2016**.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-53891-9>
486. K. Rajan, M. Samykano, K. Kadirgama, et al. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 120, 1531-1570, **2022**. <https://doi.org/10.1007/s00170-022-08860-7>
487. S. Graziosi, J. Faludi, T. Stanković, et al. *Nat. Sustain.* 7, 698-705, **2024**.
<https://doi.org/10.1038/s41893-024-01313-x>
488. S.A.M. Tofail, E.P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, et al. *Mater. Today* 21, 22-37, **2018**.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.07.001>
489. Protolabs *3D Printing Trend Report*, **2024**.
490. R. Jones, P. Haufe, E. Sells, et al. *Robotica* 29, 177-191, **2011**.
<https://doi.org/10.1017/S026357471000069X>
491. E. Sells, S. Bailard, Z. Smith, et al. *RepRap: the replicating rapid prototyper: maximizing customizability by breeding the means of production*, in *Handbook of Research in Mass Customization and Personalization*, pp. 568-580, World Scientific, **2010**.
https://doi.org/10.1142/9789814280280_0028
492. H. Bikas, P. Stavropoulos, G. Chryssolouris *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 83, 389-405, **2016**.
<https://doi.org/10.1007/s00170-015-7576-2>
493. J.W. Stansbury, M.J. Idacavage *Dent. Mater.* 32, 54-64, **2016**.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.018>
494. B.C. Gross, J.L. Erkal, S.Y. Lockwood, et al. *Anal. Chem.* 86, 3240-3253, **2014**.
<https://doi.org/10.1021/ac403397r>
495. A. Goyanes, J. Wang, A. Buanz, et al. *Mol. Pharmaceutics* 12, 11, 4077-4084, **2015**.
<https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.5b00510>
496. A. Goyanes, A.B. Buanz, A.W. Basit, S. Gaisford *Int. J. Pharm.* 476, 88-92, **2014**.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.09.044>
497. L.K. Prasad, H. Smyth *Drug Dev. Ind. Pharm.* 42, 1019-1031, **2016**.
<https://doi.org/10.3109/03639045.2015.1120743>
498. X. Zhai, Y. Ma, C. Hou, et al. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 3, 1109-1118, **2017**.
<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00224>
499. M. Mao, J. He, X. Li, et al. *Micromachines* 8, 4, 113, **2017**.
<https://doi.org/10.3390/mi8040113>
500. Y.L. Yap, W.Y. Yeong *Virtual Phys. Prototyp.* 9, 195-201, **2014**.
<https://doi.org/10.1080/17452759.2014.938993>
501. Y.L. Kong, I.A. Tamargo, H. Kim, et al. *Nano Lett.* 14, 7017-7023, **2014**.
<https://doi.org/10.1021/nl5033292>
502. N.W. Bartlett, M.T. Tolley, J.T. Overvelde, et al. *Science* 349, 161-165, **2015**.
<https://doi.org/10.1126/science.aab0129>
503. S.J. Leigh, R.J. Bradley, C.P. Purssell, et al. *PloS One* 7, e49365, **2012**.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0049365>

504. G.I. Peterson, M.B. Larsen, M.A. Ganter, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 577-583, **2015**.
<https://doi.org/10.1021/am506745m>
505. S. Agarwala, G.L. Goh, Y.L. Yap, et al. *Sens. Actuators A* 263, 593-599, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.07.025>
506. P. Yang, L. Zhang, T. Kraus, et al. *Adv. Opt. Mater.* 8, 1, 1901429, **2020**.
<https://doi.org/10.1002/adom.201901429>
507. S. Lim, R.A. Buswell, T.T. Le, et al. *Autom. Constr.* 21, 262-268, **2012**.
<https://doi.org/10.1016/j.autcon.2011.06.010>
508. Y.W.D. Tay, B. Panda, S.C. Paul, et al. *Virtual Phys. Prototyp.* 12, 261-276, **2017**.
<https://doi.org/10.1080/17452759.2017.1326724>
509. M. Javaid, A. Haleem, R.P. Singh, et al. *Adv. Ind. Eng. Polym.* 4, 312-322, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.07.005>
510. M.A. Kuzina, M. Wilhelm, P.A. Levkin, et al. *Adv. Funct. Mater.* 34, 40, 2403694, **2024**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202403694>
511. D. Thomas *J. Adv. Manuf. Technol.* 85, 1857-1876, **2016**.
<https://doi.org/10.1007/s00170-015-7973-6>
512. W. Oropallo, L.A. Piegl *Eng. Comput.* 32, 135-148, **2016**.
<https://doi.org/10.1007/s00366-015-0407-0>
513. B. Wendel, D. Rietzel, F. Kühnlein, et al. *Macromol. Mater. Eng.* 293, 799-809, **2008**.
<https://doi.org/10.1002/mame.200800121>
514. D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann *Acta Mater.* 117, 371-392, **2016**.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.019>
515. B. Nie, L. Yang, H. Huang, et al. *Appl. Phys. A* 119, 1075-1080, **2015**.
<https://doi.org/10.1007/s00339-015-9070-y>
516. H. Attar, M. Calin, L. Zhang, et al. *Mater. Sci. Eng. A* 593, 170-177, **2014**.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.038>
517. H.D. Carlton, A. Haboub, G.F. Gallegos, et al. *Mater. Sci. Eng. A* 651, 406-414, **2016**.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.073>
518. S. Gorsse, C. Hutchinson, M. Gouné, R. Banerjee *Sci. Technol. Adv. Mater.* 18, 584-610, **2017**.
<https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1361305>
519. C. Mikler, V. Chaudhary, T. Borkar, et al. *Mater. Lett.* 192, 9-11, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.059>
520. H. Zhang, H. Zhu, T. Qi, et al. *Mater. Sci. Eng. A* 656, 47-54, **2016**.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.101>
521. A. Bellini *phd thesis*, Drexel University Philadelphia, **2002**.
522. T. Mühler, C.M. Gomes, J. Heinrich, J. Günster *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12, 18-25, **2015**.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12113>
523. N. Travitzky, A. Bonet, B. Dermeik, et al. *Adv. Eng. Mater.* 16, 729-754, **2014**.
<https://doi.org/10.1002/adem.201400097>

524. V.K. Balla, S. Bose, A. Bandyopadhyay *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 5, 234-242, **2008**.
<https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02202.x>
525. A. Zocca, P. Colombo, C.M. Gomes, J. Günster *J. Am. Ceram. Soc.* 98, 1983-2001, **2015**.
<https://doi.org/10.1111/jace.13700>
526. Z.C. Eckel, C. Zhou, J.H. Martin, et al. *Science* 351, 58-62, **2016**.
<https://doi.org/10.1126/science.aad2688>
527. Y. Wen, S. Xun, M. Haoye, et al. *Biomater. Sci.* 5, 1690-1698, **2017**.
<https://doi.org/10.1039/C7BM00315C>
528. M. Dehurtevent, L. Robberecht, J.-C. Hornez, et al. *Dent. Mater.* 33, 477-485, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.01.018>
529. R. Duballet, O. Baverel, J. Dirrenberger *Autom. Constr.* 83, 247-258, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.autcon.2017.08.018>
530. A. Perrot, D. Rangeard, A. Pierre *Mater. Struct.* 49, 1213-1220, **2016**.
<https://doi.org/10.1617/s11527-015-0571-0>
531. S.C. Paul, Y.W.D. Tay, B. Panda, M.J. Tan *Arch. Civ. Mech. Eng.* 18, 311-319, **2018**.
<https://doi.org/10.1016/j.acme.2017.02.008>
532. C. Gosselin, R. Duballet, P. Roux, et al. *Mater. Des.* 100, 102-109, **2016**.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.097>
533. T.T. Le, S.A. Austin, S. Lim, et al. *Mater. Struct.* 45, 1221-1232, **2012**.
<https://doi.org/10.1617/s11527-012-9828-z>
534. A. Kazemian, X. Yuan, E. Cochran, B. Khoshnevis *Constr. Build. Mater.* 145, 639-647, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.015>
535. B. Khoshnevis *Autom. Constr.* 13, 5-19, **2004**.
<https://doi.org/10.1016/j.autcon.2003.08.012>
536. Z. Liu, M. Zhang, B. Bhandari, Y. Wang *Trends Food Sci. Technol.* 69, 83-94, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.018>
537. N. Nachal, J. Moses, P. Karthik, C. Anandharamakrishnan *Food Eng. Rev.* 11, 123-141, **2019**.
<https://doi.org/10.1007/s12393-019-09199-8>
538. B. Pérez, H. Nykvist, A.F. Brøgger, et al. *Food Chem.* 287, 249-257, **2019**.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.090>
539. K. Markstedt, A. Mantas, I. Tournier, et al. *Biomacromolecules* 16, 1489-1496, **2015**.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00188>
540. Y. Gu, A. Forget, V.P. Shastri *Adv. Sci.* 9, e2103469, **2022**.
<https://doi.org/10.1002/advs.202103469>
541. N. Politakos *Polymers* 15, 2, 322, **2023**.
<https://doi.org/10.3390/polym15020322>
542. R.R. Jose, M.J. Rodriguez, T.A. Dixon, et al. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2, 1662-1678, **2016**.
<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00088>
543. M. Nadgorny, A. Ameli *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 17489-17507, **2018**.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b01786>

544. F.K. Aldawood *Actuators* 12, 3, 101, **2023**.
<https://doi.org/10.3390/act12030101>
545. M. Shahbazi, H. Jäger, R. Ettelaie, et al. *Addit. Manuf.* 71, 103598, **2023**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103598>
546. C.A. Spiegel, M. Hippler, A. Münchinger, et al. *Adv. Funct. Mater.* 30, 26, 1907615, **2019**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201907615>
547. M. Su, Y. Song *Chem. Rev.* 122, 5, 5144–5164, **2021**.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00303>
548. A.J. Boydston, B. Cao, A. Nelson, et al. *J. Mater. Chem. A* 6, 20621–20645, **2018**.
<https://doi.org/10.1039/c8ta07716a>
549. M. Falahati, P. Ahmadvand, S. Safaee, et al. *Mater. Today* 40, 215–245, **2020**.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.06.001>
550. H.Y. Jeong, E. Lee, S.-C. An, et al. *Nanophotonics* 9, 1139–1160, **2020**.
<https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0483>
551. P. Fu, H. Li, J. Gong, et al. *Prog. Polym. Sci.* 126, 101506, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101506>
552. R.T. Shafraneck, S.C. Millik, P.T. Smith, et al. *Prog. Polym. Sci.* 93, 36–67, **2019**.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.03.002>
553. L. Joharji, R.B. Mishra, F. Alam, et al. *Microelectron. Eng.* 265, 111874, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2022.111874>
554. B. Narupai, A. Nelson *ACS Macro Lett.* 9, 627–638, **2020**.
<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00200>
555. B. Xu, H. Wang, Z. Luo, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15, 11122–11130, **2023**.
<https://doi.org/10.1021/acsmami.2c22564>
556. S.Z. Guo, K. Qiu, F. Meng, et al. *Adv. Mater.* 29, 1701218, **2017**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201701218>
557. J.T. Muth, D.M. Vogt, R.L. Truby, et al. *Adv. Mater.* 26, 6307–6312, **2014**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201400334>
558. J. Chen, L. Xu, M. Yang, et al. *Chem. Mater.* 31, 8918–8926, **2019**.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02961>
559. Z. Lei, Q. Wang, P. Wu *Mater. Horiz.* 4, 694–700, **2017**.
<https://doi.org/10.1039/c7mh00262a>
560. R.C. Rohde, A. Basu, L.B. Okello, et al. *Polym. Chem.* 10, 5985–5991, **2019**.
<https://doi.org/10.1039/c9py01053j>
561. J.F. Christ, N. Aliheidari, A. Ameli, P. Potschke *Mater. Des.* 131, 394–401, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.011>
562. G.I. Peterson, M. Yurtoglu, M.B. Larsen, et al. *Rapid Prototyp. J.* 21, 520–527, **2015**.
<https://doi.org/10.1108/rpj-09-2014-0115>
563. K. Kim, J. Park, J.-h. Suh, et al. *Sens. Actuators A* 263, 493–500, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.07.020>

564. B. Cao, N. Boechler, A.J. Boydston *Polymer* 152, 4-8, **2018**.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.05.038>
565. T. Chen, H. Bakhshi, L. Liu, et al. *Adv. Funct. Mater.* 28, 19, 1800514, **2018**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201800514>
566. Y. Wang, R. Yin, L. Jin, et al. *Adv. Funct. Mater.* 33, 4, 2210614, **2022**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202210614>
567. S.E. Bakarich, R. Gorkin III, M. in het Panhuis, G.M. Spinks *Macromol. Rapid. Commun.* 36, 1211-1217, **2015**. <https://doi.org/10.1002/marc.201500079>
568. A. Hamidi, Y. Tadesse *Mater. Des.* 187, 108324, **2020**.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108324>
569. M. del Pozo, C. Delaney, C.W.M. Bastiaansen, et al. *ACS Nano* 14, 9832-9839, **2020**.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.0c02481>
570. T.J. Wallin, J. Pikul, R.F. Shepherd *Nat. Rev. Mater.* 3, 84-100, **2018**.
<https://doi.org/10.1038/s41578-018-0002-2>
571. A. Kotikian, R.L. Truby, J.W. Boley, et al. *Adv. Mater.* 30, 10, 1706164, **2018**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201706164>
572. Q. Lin, L. Li, M. Tang, et al. *J. Mater. Chem. C* 6, 11956-11960, **2018**.
<https://doi.org/10.1039/c8tc02834f>
573. S. Naficy, R. Gately, R. Gorkin, et al. *Macromol. Mater. Eng.* 302, 1, 1600212, **2017**.
<https://doi.org/10.1002/mame.201600212>
574. X. Kuang, K. Chen, C.K. Dunn, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 7381-7388, **2018**.
<https://doi.org/10.1021/acscami.7b18265>
575. H. Yang, W.R. Leow, T. Wang, et al. *Adv. Mater.* 29, 33, 1701627, **2017**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201701627>
576. Y. Yang, Y. Chen, Y. Wei, Y. Li *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 84, 2079-2095, **2015**.
<https://doi.org/10.1007/s00170-015-7843-2>
577. J. Meurer, R.H. Kampes, T. Bätz, et al. *Adv. Funct. Mater.* 32, 46, 2207313, **2022**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202207313>
578. A.S. Gladman, E.A. Matsumoto, R.G. Nuzzo, et al. *Nat. Mater.* 15, 413-418, **2016**.
<https://doi.org/10.1038/nmat4544>
579. J.N. Rodriguez, C. Zhu, E.B. Duoss, et al. *Sci. Rep.* 6, 27933, **2016**.
<https://doi.org/10.1038/srep27933>
580. T.C. Okwuosa, B.C. Pereira, B. Arafat, et al. *Pharm. Res.* 34, 427-437, **2017**.
<https://doi.org/10.1007/s11095-016-2073-3>
581. S. Liu, L. Li *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 26429-26437, **2017**.
<https://doi.org/10.1021/acscami.7b07445>
582. M. Nadgorny, Z. Xiao, L.A. Connal *Mol. Syst. Des. Eng.* 2, 283-292, **2017**.
<https://doi.org/10.1039/c7me00023e>
583. G.A. Appuhamillage, J.C. Reagan, S. Khorsandi, et al. *Polym. Chem.* 8, 2087-2092, **2017**.
<https://doi.org/10.1039/C7PY00310B>

584. M. Nadgorny, J. Collins, Z. Xiao, et al. *Polym. Chem.* 9, 1684-1692, **2018**.
<https://doi.org/10.1039/C7PY01945A>
585. DIN EN ISO/ASTM 52900 *Additive Fertigung - Grundlagen - Terminologie*, **2022**.
586. M. Ziaee, N.B. Crane *Addit. Manuf.* 28, 781-801, **2019**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.05.031>
587. X. Lv, F. Ye, L. Cheng, et al. *Ceram. Int.* 45, 12609-12624, **2019**.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.012>
588. M. Li, W. Du, A. Elwany, et al. *J. Manuf. Sci. Eng.* 142, 090801, **2020**.
<https://doi.org/10.1115/1.4047430>
589. I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, M. Khorasani *Binder jetting*, in *Additive Manufacturing Technologies*, pp. 237-252, Springer, **2021**. https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7_8
590. A. Mostafaei, A.M. Elliott, J.E. Barnes, et al. *Prog. Mater. Sci.* 119, 100707, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100707>
591. D.-G. Ahn *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.* 8, 703-742, **2021**.
<https://doi.org/10.1007/s40684-020-00302-7>
592. D. Svetlizky, M. Das, B. Zheng, et al. *Mater. Today* 49, 271-295, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.03.020>
593. S.-H. Li, P. Kumar, S. Chandra, U. Ramamurty *Int. Mater. Rev.* 68, 605-647, **2023**.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2022.2097411>
594. I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, M. Khorasani *Directed energy deposition*, in *Additive Manufacturing Technologies*, pp. 285-318, Springer, **2021**.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7_10
595. J. Huang, Q. Chen, H. Jiang, et al. *Virtual Phys. Prototyp.* 15, 148-162, **2020**.
<https://doi.org/10.1080/17452759.2019.1708027>
596. K.S. Pandya, S.S. Shindalkar, B. Kandasubramanian *Prog. Addit. Manuf.* 8, 1303-1328, **2023**.
<https://doi.org/10.1007/s40964-023-00399-7>
597. S.B. Balani, S.H. Ghaffar, M. Chougan, et al. *Results Eng.* 11, 100257, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2021.100257>
598. S.C. Daminabo, S. Goel, S.A. Grammatikos, et al. *Mater. Today Chem.* 16, 100248, **2020**.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100248>
599. I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, M. Khorasani *Material extrusion*, in *Additive Manufacturing Technologies*, pp. 171-201, Springer, **2021**. https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7_6
600. Z. Jiang, B. Diggle, M.L. Tan, et al. *Adv. Sci.* 7, 2001379, **2020**.
<https://doi.org/10.1002/advs.202001379>
601. X. Ang, J.Y. Tey, W.H. Yeo, K.P.Y. Shak *J. Manuf. Process.* 90, 28-42, **2023**.
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.01.077>
602. O. Gülcan, K. Günaydın, A. Tamer *Polymers* 13, 16, 2829, **2021**.
<https://doi.org/10.3390/polym13162829>
603. A. Elkaseer, K.J. Chen, J.C. Janhsen, et al. *Addit. Manuf.* 60, 103270, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103270>

604. K. Piłczyńska *Material jetting*, in *Polymers for 3D Printing*, pp. 91-103, Elsevier, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818311-3.00022-7>
605. I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, M. Khorasani *Material jetting*, in *Additive Manufacturing Technologies*, pp. 203-235, Springer, **2021**. https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7_7
606. W.E. King, A.T. Anderson, R.M. Ferencz, et al. *Appl. Phys. Rev.* 2, 4, 041304, **2015**.
<https://doi.org/10.1063/1.4937809>
607. S. Sun, M. Brandt, M. Easton *Powder bed fusion processes: An overview*, in *Laser additive manufacturing*, pp. 55-77, Elsevier, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100433-3.00002-6>
608. R. Goodridge, S. Ziegelmeier *Powder bed fusion of polymers*, in *Laser additive manufacturing*, pp. 181-204, Elsevier, **2017**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100433-3.00007-5>
609. S. Vock, B. Klöden, A. Kirchner, et al. *Prog. Addit. Manuf.* 4, 383-397, **2019**.
<https://doi.org/10.1007/s40964-019-00078-6>
610. I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, M. Khorasani *Powder bed fusion*, in *Additive Manufacturing Technologies*, pp. 125-170, Springer, **2021**. https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7_5
611. D.D. Singh, T. Mahender, A.R. Reddy *Mater. Today Proc.* 46, 350-355, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.415>
612. M. Mehrpouya, D. Tuma, T. Vaneker, et al. *Rapid Prototyp. J.* 28, 1-19, **2022**.
<https://doi.org/10.1108/RPJ-01-2022-0014>
613. I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, M. Khorasani *Sheet lamination*, in *Additive Manufacturing Technologies*, pp. 253-283, Springer, **2021**. https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7_9
614. M. Haddad, K.B. Nixon, S. Wolff *Sheet Lamination*, in *Springer Handbook of Additive Manufacturing*, pp. 407-423, Springer, **2023**. https://doi.org/10.1007/978-3-031-20752-5_25
615. J. Frketic, T. Dickens, S. Ramakrishnan *Addit. Manuf.* 14, 69-86, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.01.003>
616. A. Al Rashid, W. Ahmed, M.Y. Khalid, M. Koc *Addit. Manuf.* 47, 102279, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102279>
617. A. Andreu, P.-C. Su, J.-H. Kim, et al. *Addit. Manuf.* 44, 102024, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102024>
618. F. Zhang, L. Zhu, Z. Li, et al. *Addit. Manuf.* 48, 102423, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102423>
619. M. Pagac, J. Hajnys, Q.-P. Ma, et al. *Polymers* 13, 598, **2021**.
<https://doi.org/10.3390/polym13040598>
620. G. Vladić, B. Banjanin, N. Kašiković, Ž. Pavlović *Vat photopolymerization*, in *Polymers for 3D Printing*, pp. 65-74, Elsevier, **2022**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818311-3.00018-5>
621. I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, M. Khorasani *Vat photopolymerization*, in *Additive Manufacturing Technologies*, pp. 77-124, Springer, **2021**.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-56127-7_4
622. H. Gao, J. An, C.K. Chua, et al. *Mater. Today* 69, 107-132, **2023**.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.06.019>

623. B.M. Schmitt, C.F. Zirbes, C. Bonin, et al. *Mater. Res.* 20, 883-886, **2018**.
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1039>
624. S.A. Gold, R. Strong, B.N. Turner *Rapid Prototyp. J.* 20, 192-204, **2014**.
<https://doi.org/10.1108/rpj-01-2013-0012>
625. B.N. Turner, S.A. Gold *Rapid Prototyp. J.* 21, 250-261, **2015**.
<https://doi.org/10.1108/rpj-02-2013-0017>
626. A. Dey, I.N. Roan Eagle, N. Yodo *J. Manuf. Mater. Process.* 5, 3, 69, **2021**.
<https://doi.org/10.3390/jmmp5030069>
627. D. Fico, D. Rizzo, R. Casciaro, C. Esposito Corcione *Polymers* 14, 3, 465, **2022**.
<https://doi.org/10.3390/polym14030465>
628. P. Parandoush, D. Lin *Compos. Struct.* 182, 36-53, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.08.088>
629. B. Brenken, E. Barocio, A. Favalaro, et al. *Addit. Manuf.* 21, 1-16, **2018**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.01.002>
630. X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, et al. *Compos. B Eng.* 110, 442-458, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.034>
631. F. Ning, W. Cong, J. Qiu, et al. *Compos. B Eng.* 80, 369-378, **2015**.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.06.013>
632. L.G. Blok, M.L. Longana, H. Yu, B.K. Woods *Addit. Manuf.* 22, 176-186, **2018**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.039>
633. R.T.L. Ferreira, I.C. Amatte, T.A. Dutra, D. Bürger *Compos. B Eng.* 124, 88-100, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.013>
634. S. Balou, I. Ahmed, A. Priye *ACS Sustainable Chem. Eng.* 11, 34, 12667-12676, **2023**.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c02685>
635. C. Bell *3D printing with delta printers*, Springer, **2015**.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4842-1173-1>
636. M. Ratiu, D.M. Anton, D.C. Negrau *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 1169, 012026, **2021**.
<https://doi.org/10.1088/1757-899x/1169/1/012026>
637. T.N.A.T. Rahim, A.M. Abdullah, H.M. Akil *Polym. Rev.* 59, 589-624, **2019**.
<https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1597883>
638. V. Dhinakaran, K.P. Manoj Kumar, P.M. Bupathi Ram, et al. *Mater. Today Proc.* 27, 752-756, **2020**.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.036>
639. A. Yadav, P. Rohru, A. Babbar, et al. *Int. J. Interact. Des. Manuf.* 17, 2867-2889, **2022**.
<https://doi.org/10.1007/s12008-022-01026-5>
640. A.K. Sood, R.K. Ohdar, S.S. Mahapatra *J. Adv. Res.* 3, 81-90, **2012**.
<https://doi.org/10.1016/j.jare.2011.05.001>
641. S.K. Panda, S. Padhee, S. Anoop Kumar, S.S. Mahapatra *Intell. Inf. Manag.* 1, 89, **2009**.
<https://doi.org/10.4236/iim.2009.12014>
642. J.M. Chacón, M.A. Caminero, E. García-Plaza, P.J. Núñez *Mater. Des.* 124, 143-157, **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.065>

643. B.H. Lee, J. Abdullah, Z.A. Khan *J. Mater. Process. Technol.* 169, 54-61, **2005**.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.259>
644. F. Rayegani, G.C. Onwubolu *J. Adv. Manuf. Technol.* 73, 509-519, **2014**.
<https://doi.org/10.1007/s00170-014-5835-2>
645. S. Rouf, A. Raina, M. Irfan Ul Haq, et al. *Adv. Ind. Eng. Polym.* 5, 143-158, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.02.001>
646. O. Bouzaglou, O. Golan, N. Lachman *Polymers* 15, 2280, **2023**.
<https://doi.org/10.3390/polym15102280>
647. G.D. Goh, Y.L. Yap, H. Tan, et al. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 45, 113-133, **2020**.
<https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1549977>
648. R. Arrigo, A. Frache *Polymers* 14, 9, 1754, **2022**.
<https://doi.org/10.3390/polym14091754>
649. A.V. Pocius, D.A. Dillard, M.K. Chaudhury *Adhesion science and engineering*, Elsevier, **2002**.
650. I. Calafel, R. Aguirresarobe, M. Peñas, et al. *Materials* 13, 178, **2020**.
<https://doi.org/10.3390/ma13010178>
651. K.Y. Ho, K. Dodou *Int. J. Pharm.* 333, 24-33, **2007**.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.09.043>
652. M.I. Peñas, M.I. Calafel, R.H. Aguirresarobe, et al. *Polymers* 12, 2070, **2020**.
<https://doi.org/10.3390/polym12092070>
653. J.E. Seppala, K.D. Migler *Addit. Manuf.* 12, 71-76, **2016**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.06.007>
654. E. Chang *J. Adhes.* 34, 189-200, **1991**.
<https://doi.org/10.1080/00218469108026513>
655. J. Chen, D.E. Smith *Addit. Manuf.* 47, 102208, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102208>
656. N. Shen, S. Liu, P. Kasbe, et al. *ACS Appl. Polym. Mater.* 3, 4554-4562, **2021**.
<https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00616>
657. M.E. Mackay *J. Rheol.* 62, 1549-1561, **2018**.
<https://doi.org/10.1122/1.5037687>
658. N. Venkataraman, S. Rangarajan, M. Matthewson, et al. *Rapid Prototyp. J.* 6, 244-253, **2000**.
<https://doi.org/10.1108/13552540010373344>
659. A. Das, E.L. Gilmer, S. Biria, M.J. Bortner *ACS Appl. Polym. Mater.* 3, 1218-1249, **2021**.
<https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01228>
660. L. Li, Q. Lin, M. Tang, et al. *Chemistry* 25, 10768-10781, **2019**.
<https://doi.org/10.1002/chem.201900975>
661. D.M. Kirchmayer, R. Gorkin III, M. in het Panhuis *J. Mater. Chem. B* 3, 4105-4117, **2015**.
<https://doi.org/10.1039/c5tb00393h>
662. M. Saadi, A. Maguire, N.T. Pottackal, et al. *Adv. Mater.* 34, 2108855, **2022**.
<https://doi.org/10.1002/adma.202108855>

663. Y.S. Zhang, A. Khademhosseini *Science* 356, eaaf3627, **2017**.
<https://doi.org/10.1126/science.aaf3627>
664. Z. Katcharava, A. Marinow, R. Bhandary, W.H. Binder *Nanomaterials* 12, 11, 1859, **2022**.
<https://doi.org/10.3390/nano12111859>
665. R. Xing, J. Yang, D. Zhang, et al. *Matter* 6, 2248-2262, **2023**.
<https://doi.org/10.1016/j.matt.2023.06.015>
666. T.J. Hinton, Q. Jallerat, R.N. Palchesko, et al. *Sci. Adv.* 1, e1500758, **2015**.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1500758>
667. M. Guvendiren, H.D. Lu, J.A. Burdick *Soft Matter* 8, 260-272, **2012**.
<https://doi.org/10.1039/c1sm06513k>
668. Y.S. Zhang, K. Yue, J. Aleman, et al. *Ann. Biomed. Eng.* 45, 148-163, **2017**.
<https://doi.org/10.1007/s10439-016-1612-8>
669. Y. Gu, B. Schwarz, A. Forget, et al. *Bioengineering* 7, 4, 141, **2020**.
<https://doi.org/10.3390/bioengineering7040141>
670. L. Ouyang, C.B. Highley, W. Sun, J.A. Burdick *Adv. Mater.* 29, 8, 1604983, **2017**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201604983>
671. D. Wu, Y. Yu, J. Tan, et al. *Mater. Des.* 160, 486-495, **2018**.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.09.040>
672. H. Baniasadi, R. Abidnejad, M. Fazeli, et al. *Adv. Colloid Interface Sci.* 324, 103095, **2024**.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103095>
673. R.A. Barry, R.F. Shepherd, J.N. Hanson, et al. *Adv. Mater.* 21, 2407-2410, **2009**.
<https://doi.org/10.1002/adma.200803702>
674. F. Olate-Moya, L. Arens, M. Wilhelm, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 4343-4357, **2020**.
<https://doi.org/10.1021/acsmi.9b22062>
675. N. Paxton, W. Smolan, T. Böck, et al. *Biofabrication* 9, 044107, **2017**.
<https://doi.org/10.1088/1758-5090/aa8dd8>
676. D.A. Rau, M.J. Bortner, C.B. Williams *Addit. Manuf.* 75, 103745, **2023**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103745>
677. P.T. Smith, A. Basu, A. Saha, A. Nelson *Polymer* 152, 42-50, **2018**.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.01.070>
678. J.A. Lewis *Adv. Funct. Mater.* 16, 2193-2204, **2006**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200600434>
679. D.G. Karis, R.J. Ono, M. Zhang, et al. *Polym. Chem.* 8, 4199-4206, **2017**.
<https://doi.org/10.1039/c7py00831g>
680. N. Bauer *Masterthesis*, Universität des Saarlandes, **2017**.
681. Y. Kang, J. Zhao, Y. Zeng, et al. *Small* e2403525, **2024**.
<https://doi.org/10.1002/smll.202403525>
682. G. Li, M. Leng, S. Wang, et al. *Mater. Today* 69, 133-159, **2023**.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.08.022>

683. C.F. Zhao, J. Wang, Z.Q. Zhang, C. Chi *Adv. Mater. Technol.* 8, 2, 2200257, **2022**.
<https://doi.org/10.1002/admt.202200257>
684. Y. Zhu, T. Tang, S. Zhao, et al. *Addit. Manuf.* 52, 102682, **2022**.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102682>
685. R. Karyappa, D. Arora, T.L. Meng, et al. *Next Nanotechnology* 6, 100062, **2024**.
<https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2024.100062>
686. G. Zyla, A. Kovalev, C. Esen, et al. *J. Opt. Microsyst.* 2, 3, 031203, **2022**.
<https://doi.org/10.1117/1.Jom.2.3.031203>
687. X. Cao, Y. Du, Y. Guo, et al. *Adv. Mater.* 34, e2109161, **2022**.
<https://doi.org/10.1002/adma.202109161>
688. V. Mizeikis, V. Purlys, R. Buividas, S. Juodkakis *J. Laser Micro Nanoeng.* 9, 1, 42, **2014**.
<https://doi.org/10.2961/jlmn.2014.01.0009>
689. W. Zhang, H. Wang, H. Wang, et al. *Nat. Commun.* 12, 112, **2021**.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-20300-2>
690. I. Sakellari, E. Kabouraki, D. Gray, et al. *ACS Nano* 6, 2302-2311, **2012**.
<https://doi.org/10.1021/nn204454c>
691. Z. Gan, M.D. Turner, M. Gu *Sci. Adv.* 2, e1600084, **2016**.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1600084>
692. K. Liu, H. Ding, S. Li, et al. *Nat. Commun.* 13, 4563, **2022**.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-32317-w>
693. Y. Liu, H. Wang, J. Ho, et al. *Nat. Commun.* 10, 4340, **2019**.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-12360-w>
694. T. Mori, H. Wang, W. Zhang, et al. *Nat. Commun.* 14, 5876, **2023**.
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-41535-9>
695. A. Vyatskikh, R.C. Ng, B. Edwards, et al. *Nano Lett.* 20, 3513-3520, **2020**.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00454>
696. H. Liu, H. Wang, H. Wang, et al. *ACS Nano* 16, 8244-8252, **2022**.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.2c01999>
697. B.M. Boyle, T.A. French, R.M. Pearson, et al. *ACS Nano* 11, 3052-3058, **2017**.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00032>
698. A.T.L. Tan, J. Beroz, M. Kolle, A.J. Hart *Adv. Mater.* 30, e1803620, **2018**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201803620>
699. B.B. Patel, D.J. Walsh, D.H. Kim, et al. *Sci. Adv.* 6, eaaz7202, **2020**.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aaz7202>
700. A.T.L. Tan, S. Nagelberg, E. Chang-Davidson, et al. *Small* 16, e1905519, **2020**.
<https://doi.org/10.1002/smll.201905519>
701. Y. Fang, W. Fei, X. Shen, et al. *Mater. Horiz.* 8, 2079-2087, **2021**.
<https://doi.org/10.1039/d1mh00577d>
702. J.B. Kim, C. Chae, S.H. Han, et al. *Sci. Adv.* 7, eabj8780, **2021**.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.abj8780>

703. J. Sol, L.G. Smits, A. Schenning, M.G. Debije *Adv. Funct. Mater.* 32, 2201766, **2022**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202201766>
704. R. Bi, X. Li, X. Ou, et al. *Small*, 20, 5, e2306646, **2023**.
<https://doi.org/10.1002/smll.202306646>
705. C.L.C. Chan, I.M. Lei, G.T. van de Kerkhof, et al. *Adv. Funct. Mater.* 32, 15, 2108566, **2022**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202108566>
706. J. Park, J. Moon, H. Shin, et al. *J. Colloid Interface Sci.* 298, 713-719, **2006**.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.031>
707. P. Yazhgur, N. Müller, F. Scheffold *ACS Photonics* 9, 2809-2816, **2022**.
<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.2c00627>
708. L. Bai, V.C. Mai, Y. Lim, et al. *Adv. Mater.* 30, 1705667, **2018**.
<https://doi.org/10.1002/adma.201705667>
709. L. Wang, J. Wang, Y. Huang, et al. *J. Mater. Chem.* 22, 21405-21411, **2012**.
<https://doi.org/10.1039/c2jm33411a>
710. Q. Zhou, J.G. Park, J. Bae, et al. *Adv. Mater.* 32, e2001467, **2020**.
<https://doi.org/10.1002/adma.202001467>
711. Z. Hu, N.P. Bradshaw, B. Vanthournout, et al. *Chem. Mater.* 33, 6433-6442, **2021**.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01719>
712. K. Li, T. Li, T. Zhang, et al. *Sci. Adv.* 7, 39, eabh1992, **2021**.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.abh1992>
713. J.B. Kim, H.Y. Lee, C. Chae, et al. *Adv. Mater.* 36, e2307917, **2024**.
<https://doi.org/10.1002/adma.202307917>
714. Z. Hu, M. Li, Q. Lyu, et al. *Adv. Funct. Mater.* e2410921, **2024**.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202410921>
715. Z. Zhang, C. Wang, Q. Wang, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 119, 23, e2204113119, **2022**.
<https://doi.org/10.1073/pnas.2204113119>

Meiner Familie