

# **Grenzflächenverhalten und Strukturierung von dünnen, amphiphilen Blockcopolymerfilmen**

Dissertation zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

Fachbereich Chemie und Pharmazie  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

**Lutz Funk**

geboren in Andernach

**September 2005**

Die vorliegende Arbeit wurde unter Betreuung von \_\_\_\_\_ in der Zeit vom  
Oktober 2001 bis September 2005 am Institut für Organische Chemie der Johannes  
Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Dekan:

Erster Berichterstatter:

Zweiter Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 13.01.2006

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Funktionale Polymere und „smart surfaces“ .....	1
1.2	Eigenschaften und Morphologien von Blockcopolymeren.....	2
1.3	Dünne Blockcopolymerfilme und der Einfluss von Grenzflächen.....	4
1.4	Wechsel der Oberflächenlamelle.....	8
1.5	Kontrollierte radikalische Polymerisation .....	12
1.6	Soft Lithographie.....	15
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>Synthese</b> .....	<b>20</b>
3.1	Synthesekonzepte .....	20
3.2	Synthesen der Monomere.....	27
3.3	Synthese des TEMPO Unimers.....	33
3.4	Darstellung der Homopolymere .....	36
3.5	Aufbau der Blockcopolymeren .....	40
3.6	Polymeranaloge Reaktionen.....	46
<b>4</b>	<b>Charakterisierungen</b> .....	<b>51</b>
4.1	Untersuchung des thermischen Verhaltens der Polymere .....	51
4.2	Darstellung und Charakterisierung dünner Blockcopolymerfilme.....	55
4.3	Reorientierung der Filmoberflächen.....	60
4.3.1	Kontaktwinkelmessungen .....	60
4.3.2	NEXAFS Messungen.....	66
4.3.3	AFM Messungen .....	74
4.3.4	Optische Mikroskopie.....	83

<b>5</b>	<b>Strukturierungen und Modifikationen von dünnen Blockcopolymerfilmen....</b>	<b>85</b>
5.1	Strukturierungen von Filmoberflächen.....	85
5.2	PDMS Stempel und deren Modifizierung.....	89
5.3	Stromlose Abscheidung von Kupfer auf strukturierten Blockcopolymeroberflächen .....	94
5.4	Weitere Oberflächenmodifizierungen.....	99
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>102</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>105</b>
7.1	Verwendete Geräte .....	105
7.2	Chemikalien .....	108
7.3	Synthese der Monomere und des Initiatorsystems .....	108
7.3.1	Synthese von 1-Butoxy-4-vinyl-benzen .....	108
7.3.2	Synthese von 1-(4-Octyl-phenyl)-ethanon.....	109
7.3.3	Synthese von 1-(4-Octyl-phenyl)-ethanol.....	110
7.3.4	Synthese von 4-Octyl-1-vinyl-benzen .....	112
7.3.5	Synthese von Di-tert-butyl-di-peroxyoxalat.....	113
7.3.6	Synthese von 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin .....	113
7.3.7	Synthese von Essigsäure-2-brom-ethylester .....	114
7.3.8	Synthese von Essigsäure-2-(4-formyl-phenoxy)-ethylester.....	115
7.3.9	Synthese von Essigsäure-2-(4-vinyl-phenoxy)-ethylester .....	115
7.3.10	Synthese von Essigsäure-2-(2-chlor-ethoxy)-ethylester .....	117
7.3.11	Synthese von Essigsäure-2-(2-(4-formyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester .....	117
7.3.12	Synthese von Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester.....	118
7.3.13	Synthese von 2-(2-(2-Chlor-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion .....	120
7.3.14	Synthese von 4-(2-(2-(1,3-Dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-ethoxy)-ethoxy)- benzaldehyd.....	120
7.3.15	Synthese von 2-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion .....	122

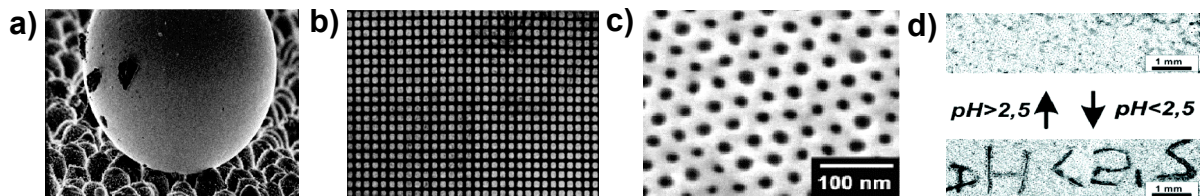
7.3.16	Synthese von 4-(2-(1,3-Dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-ethoxy)-benzaldehyd ...	123
7.3.17	Synthese von 2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion.....	124
7.3.18	Synthese von (4-Formyl-phenoxy)-essigsäuremethylester.....	125
7.3.19	Synthese von (4-Vinyl-phenoxy)-essigsäuremethylester.....	126
7.4	Polymerisationen und polymeranaloge Umsetzungen.....	128
7.4.1	Homopolymerisationen in Substanz oder Lösung.....	128
7.4.2	Darstellung der Blockcopolymere.....	130
7.4.3	Polymeranaloge Hydrazinolyse der Essigsäureester Endgruppen.....	131
7.4.4	Hydrazinolyse der Phthalsäureimid Endgruppen.....	133
7.5	Herstellung der Polydimethylsiloxan-Stempel und deren Hydrophilisierung.....	135
7.6	Herstellung dünner Blockcopolymerfilme und deren Strukturierung.....	137
7.7	Abscheidung von elementarem Kupfer auf strukturierten dünnen Blockcopolymerfilmen.....	139
<b>8</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>142</b>



# 1 Einleitung

## Funktionale Polymere und „smart surfaces“

Makromolekulare Materialien bieten eine außergewöhnliche Vielfalt an Möglichkeiten, Oberflächen mit speziellen topologischen und funktionellen Eigenschaften darzustellen. Begründet ist diese Vielfalt in den zahlreichen Polymerarchitekturen und inkorporierbaren funktionellen Gruppen, die dem Chemiker bei der Synthese zur Verfügung stehen. Mit Hilfe dieser ist er in der Lage zielgerichtet Polymere herzustellen, die aufgrund ihrer Struktur und chemischen Beschaffenheit zu den gewünschten Eigenschaften der Oberflächen führen. Ein bekannter Effekt, der aus dem Zusammenspiel von Topologie und chemischen Eigenschaften resultiert, ist die Superhydrophobizität von Oberflächen, die auch wegen ihres Auftretens in der Natur als „Lotus Effekt“<sup>1,2</sup> bezeichnet wird und die bereits Anwendung in selbst reinigenden Oberflächen findet (siehe *Abbildung 1*).



**Abbildung 1:** a) Mikroskopische Aufnahme eines Quecksilbertropfens auf einem Lotusblatt<sup>3</sup> b) Konfokale Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme eines Gitters von an der Oberfläche verankertem Biotinamin mit Fluoreszenzmarker<sup>4</sup> c) SEM Aufnahme eines porösen Blockcopolymerfilms<sup>5</sup> d) „smart surface“ aus Polymerbürsten, die auf Änderungen des pH-Werts reversibel reagiert<sup>6</sup>.

Im Blickpunkt der Materialwissenschaften stehen seit neuerer Zeit unter anderem die Erzeugung von Strukturen im Mikro und Nanometerbereich<sup>7</sup> auf Polymeroberflächen und die Darstellung von Oberflächen, die bestimmte Eigenschaften unter externen Einflüssen reversibel ändern. Letztere werden in der englischsprachigen Literatur als „stimuli responsive surfaces“ oder als „smart surfaces“ bezeichnet<sup>8,9,10</sup>. Die Triebkraft für zunehmende Miniaturisierung von Strukturen und Strukturmerkmalen war sicherlich der Bedarf zur Entwicklung von immer kleineren elektronischen Schaltkreisen, doch bald wurde das

Potential von kleinen funktionalen Oberflächenstrukturen auch für andere Zwecke erkannt und genutzt. Ein Beispiel sind die so genannten analytischen Biochips, auf deren Oberfläche verschiedene molekulare Wiedererkennungsstrukturen auf lateral begrenzten Bereichen fixiert sind und mit denen sich ein „screening“ von Lösungen auf die entsprechenden Substanzen durchführen lässt<sup>4</sup>. Bei den „intelligenten“ Polymeroberflächen ist es das Ziel, bestimmte Funktionseinheiten mit unterschiedlichen Eigenschaften durch Grenzflächenwechselwirkungen gezielt an die Oberfläche eines Polymerfilms zu bringen. Prädestiniert für solche Zwecke sind vor allem Blockcopolymere, die aus zwei oder mehreren Polymersträngen mit unterschiedlichen Eigenschaften und Funktionalitäten bestehen können, die kovalent miteinander verknüpft sind. Diese Verknüpfung führt zusammen mit der Unverträglichkeit der Polymerblöcke zum Phänomen der Mikrophasenseparation. Es entstehen Morphologien im Nanometerbereich innerhalb des Volumens des Polymers; eine Nanostruktur ist dem Blockcopolymer also inhärent, die auf verschiedene Arten genutzt werden kann<sup>11,12,13,14</sup>.

Durch gezielte und strukturierte Grenzflächenwechselwirkungen kann die Zusammensetzung von Blockcopolymeroberflächen lokal gesteuert werden. Grundlage dafür ist die Tatsache, dass das Blockcopolymeresystem seine Energie dadurch minimiert, dass die Blöcke mit der niedrigsten Grenzflächenenergie an die Oberfläche wandern. Somit erscheinen auch die unterschiedlichen Funktionen, die in den jeweiligen Blöcken enthalten sind, an der Oberfläche des Blockcopolymerfilms, und stehen für eine weitere Modifizierung dieser bereit. So könnten diese beispielsweise zum Aufbau von Sensorstrukturen genutzt werden.

In dieser Arbeit sollen nun die Möglichkeiten zum Aufbau eines Systems zur Erzeugung von funktionalisierten Oberflächenstrukturen basierend auf Filmen amphiphiler Blockcopolymere untersucht werden. Zur Induktion der Grenzflächenwechselwirkungen sollen elastomere Stempel dienen, wie sie in anderen „Soft Lithographischen“ Techniken Verwendung finden. Die Grundlagen für diese Arbeit sollen in den folgenden Kapiteln der Einleitung vermittelt werden.

### **Eigenschaften und Morphologien von Blockcopolymeren**

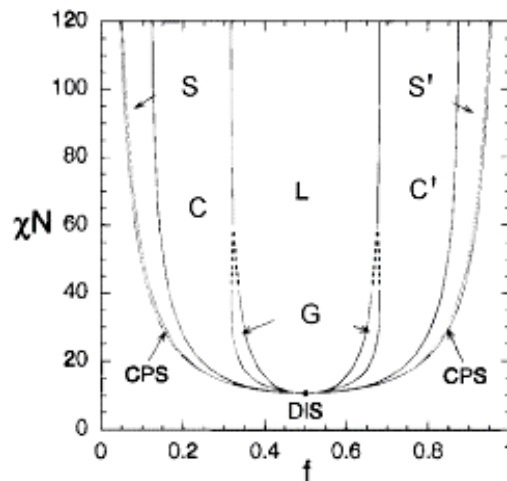
Klassische Diblockcopolymere bestehen aus zwei Homopolymersträngen, die durch eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sind. Wegen der meist vorliegenden enthalpischen Unverträglichkeit der unterschiedlichen Homopolymerblöcke, die durch einen entropisch nur



geringen Energiegewinn bei der Mischung in der Regel nicht ausgeglichen werden kann, kommt es zu einer Mikrophasenseparation des Blockcopolymers. Als Maß für die Unverträglichkeit der Polymerketten wird oft das Produkt  $N\chi$  angeführt, wobei  $N$  für den Polymerisationsgrad steht und  $\chi$  der Flory Huggins Wechselwirkungsparameter ist.

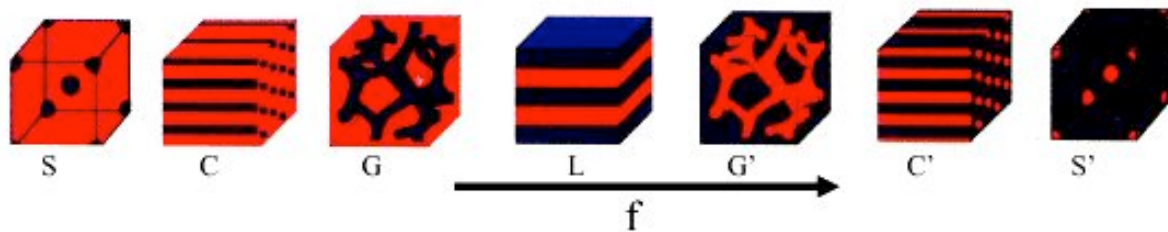
$$\chi = \frac{Z(\epsilon_{12} - \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}))}{k_B T}$$

Der Flory Huggins Wechselwirkungsparameter setzt die freie Energie, die benötigt wird um Kontaktpaare gleicher Monomereinheiten aufzubrechen und ein gemischtes Kontaktpaar auszubilden, in Verhältnis zur thermischen Energie. Der Zahl  $Z$  steht hierbei für die Anzahl der angrenzenden Monomereinheiten um ein gemischtes Kontaktpaar. Dass nun das Produkt  $N\chi$  zur Beschreibung des Phasenzustandes des Blockcopolymers herangezogen wird liegt daran, dass sich die entropischen und enthalpischen Beiträge zu der freien Energie proportional zu  $N^{-1}$  und  $\chi$  verhalten. Je nach der Größe dieses Produkts wendet man verschiedene Ansätze zur Beschreibung der Eigenschaften an ( $\chi N \approx 10$  weak segregation limit (wsl)<sup>15</sup>;  $\chi N > 100$  strong segregation limit (ssl)<sup>16</sup>; zwischen beiden Regimen: intermediate segregation limit (isl)<sup>17</sup>). Ein solches Phasendiagramm zeigt die **Abbildung 2**.



**Abbildung 2:** „Mean field“ Phasendiagramm berechnet durch „self consistent field theory“ Näherung. Bei den Phasen handelt es sich um: L (lamellare Struktur); C (hexagonal gepackte Zylinder); S (Kugeln in einem bcc Gitter); G (doppelt gyroide Struktur); CPS (Kugeln in dichtester Packung)<sup>17</sup>.

Durch innermolekulare Phasenseparation und die anschließende Aggregation gleichartiger Polymerblöcke kommt es in Abhängigkeit des Volumenbruchs der Polymerblöcke zur Bildung charakteristischer Morphologien im Volumen des Blockcopolymers. So bilden sich in einem Diblockcopolymer, wenn das Volumen des einen Polymerblocks im Verhältnis zum zweiten sehr klein ist, kugelförmige Domänen aus, die in verschiedenen Packungsformen wie  $cp$  oder  $bcc$  vorliegen können. Bei steigendem Anteil der Polymerkomponente bilden sich hexagonal gepackte Zylinderdomänen und doppelt gyroide Strukturen (bicontinuous  $Ia\bar{3}d$  cubic). Ist das Volumen beider Polymerblöcke ungefähr gleich groß, bilden sich schließlich lamellare Domänen aus. Die Abhängigkeit der Morphologie vom Volumenbruch der Blöcke ist in **Abbildung 3** grafisch dargestellt.



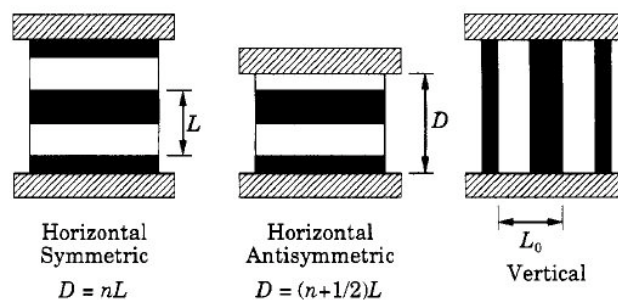
**Abbildung 3:** Darstellung der Morphologieabfolge in Abhängigkeit des Volumenbruchs: :  $L$  (lamellare Struktur);  $C$  (hexagonal gepackte Zylinder);  $S$  (Kugelmorphologie);  $G$  (doppelt gyroide Struktur).

Neben den oben erwähnten Gleichgewichtsstrukturen sind noch weitere metastabile Morphologien aus der Literatur bekannt. Zu den bekanntesten gehört die perforierte Lamellenstruktur (perforated layer) und die geordnete bikontinuierliche doppelte Diamantstruktur (ordered bicontinuous double diamond structure).

## Dünne Blockcopolymerfilme und der Einfluss von Grenzflächen<sup>18</sup>

Grenzflächen besitzen einen großen Einfluss auf den Aufbau dünner Blockcopolymerfilme, der sich am stärksten bei Blockcopolymeren mit einer lamellaren Morphologie zeigt. Bei ungefähr symmetrischen Blockcopolymeren, bei denen beide Blocktypen denselben Platzbedarf haben, lagern sich die jeweils gleichartigen Polymerblöcke nebeneinander in einer Ebene an. In der Masse des Blockcopolymers werden aus diesen Schichten Lamellen gebildet, indem sich die gleichartigen und somit verträglichen Seiten der Schichten einander zuwenden. Dies hat zur Folge, dass die Dicke der entstehenden Lamellen dem Zweifachen der

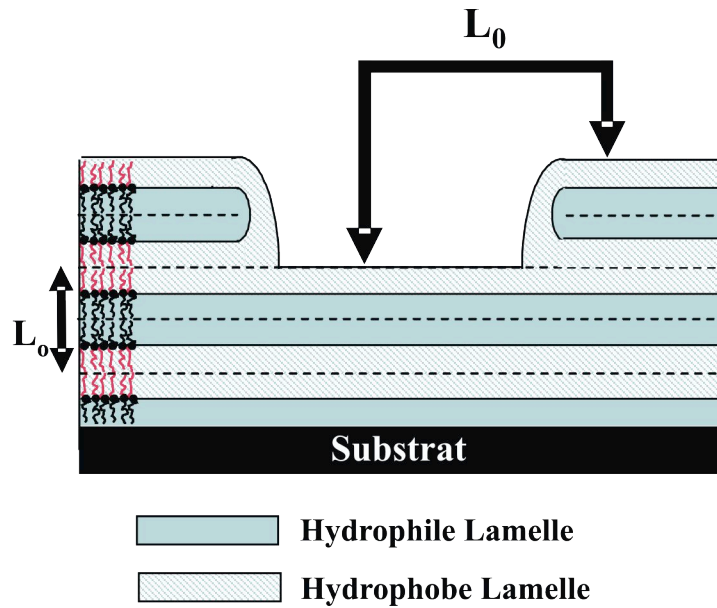
Knäueldicke des jeweiligen Polymerblocks entspricht. Bei der Betrachtung der Grenzflächen eines Blockcopolymers zu verschiedenen Medien wurde experimentell festgestellt, dass die abschließende Lamelle immer nur von einem Blocktypus gebildet wird. Der Grund hierfür liegt darin, dass zur Minimierung der Energie des Systems die Blöcke mit der niedrigeren Oberflächenenergie zur Grenzfläche segregieren und dort unabhängig von der Morphologie im Inneren des Blockcopolymers eine Abschlusslamelle bilden, deren Dicke nur dem einfachen Knäueldurchmesser entspricht<sup>19</sup>. In dünnen lamellaren Filmen wirkt diese Oberflächenlamelle als ordnender Faktor, da sich die inneren Lamellen durch die oben beschriebenen Verknüpfungen parallel zu dieser anlagern. Je nachdem, ob beide Grenzflächen vom den gleichen oder von unterschiedlichen Blöcken gebildet werden spricht man von einer symmetrischen oder antisymmetrischen Benetzung. Durch die Darstellung von neutralen, nicht präferierenden Substraten, die aus statistischen Copolymeren der jeweiligen Block bildenden Monomeren hergestellt wurden, gelang es auch dünne Blockcopolymerfilme mit Lamellenmorphologien senkrecht zu den Substraten zu erzeugen<sup>20</sup>.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung des Einflusses von Grenzflächen auf dünne Blockcopolymerfilme mit lamellarer Morphologie und die Quantelung der Filmdicke in Abhängigkeit der Art der Benetzung.<sup>21</sup>

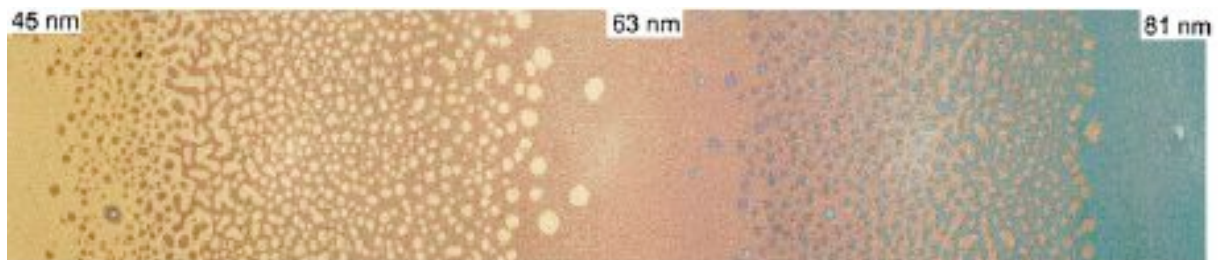
Die parallele Anordnung der Lamellen zum Substrat führt zu einer Quantelung der Filmdicken, die ein Vielfaches einer Lamellenperiode  $L_0$  betragen können. Für Filme, die die Grenzflächen symmetrisch benetzen, gilt für deren Dicke die Formel  $D = nL_0$ , für antisymmetrische benetzende Filme  $D = (n + \frac{1}{2})L_0$  (siehe **Abbildung 4**).

Diejenigen Filme, die nicht diesen Dicken entsprechen und eine Grenzfläche zu einem gasförmigen Medium besitzen, zeigen keine glatten Oberflächen, sondern charakteristische Muster, wie Inseln, Löcher oder so genannte „spinodale Strukturen“<sup>22</sup>.



**Abbildung 5:** Schematischer Schnitt durch einen dünnen Blockcopolymerfilm mit Lochstrukturen an der Oberfläche. Die Höhe der Lochstrukturen entspricht der Dicke einer Doppellamelle  $L_0$ .

Diese Strukturen kommen dadurch zustande, dass aus überschüssigem Material zusätzlich zu der gequantelten Dicke des Films eine unvollständige Lamelle direkt unterhalb der Oberflächelamelle gebildet wird, die je nach der Menge des überschüssigen Materials zu den beschriebenen Strukturen führt (siehe **Abbildung 5** und **Abbildung 6**). Die Höhe der Strukturen auf der Oberfläche entspricht wieder der Lamellenperiode  $L_0$ . Daran, dass die Oberfläche einheitlich aus einem Blocktyp gebildet wird, ändert die unvollständige Lamelle hingegen nichts.

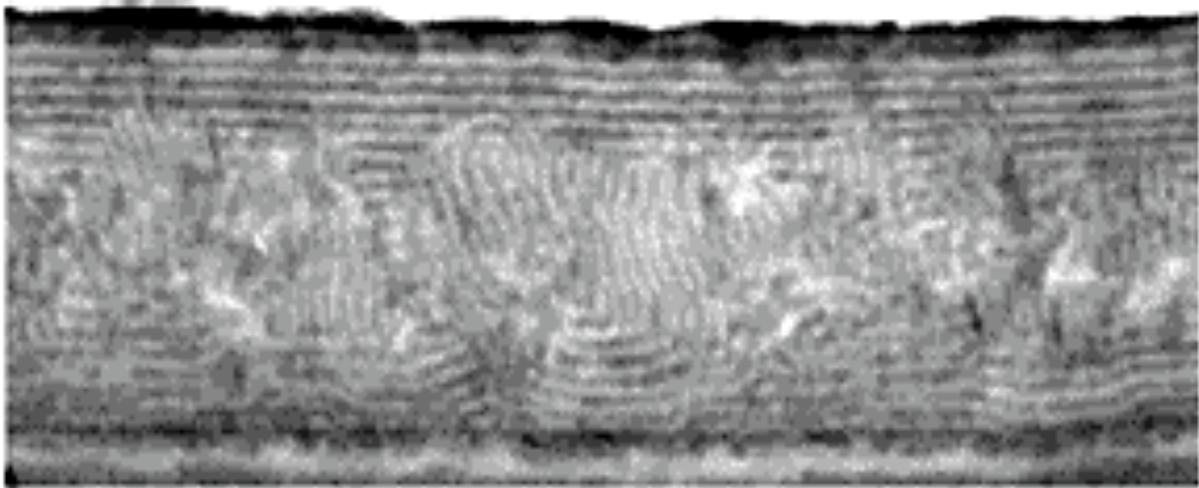


**Abbildung 6:** Film eines symmetrischen PS-b-PMMA Blockcopolymeren mit einem Dickegradienten von 45 nm bis 81 nm. Der Film zeigt je nach Dicke eine flache Oberfläche, Inseln, spinodale Muster und Lochstrukturen.<sup>23</sup>

Dünne Blockcopolymerfilme, die sich zwischen „harten“, präferierenden Substraten wie beispielsweise Siliziumwafer befinden, können keine unvollständige Lamelle ausbilden, da

der dazu notwendige Materialtransport horizontal und vertikal zur Grenzfläche nicht möglich ist. In diesen Fällen gleicht das System den Materialüberschuss dadurch aus, dass es durch Änderung der Konformation der Polymerknäuel und somit der Gleichgewichtsdicke  $L_0$  der Lamellen in einen energetisch günstigeren Zustand gelangt<sup>24,21</sup>.

Die Frage der Entstehung von geordneten Strukturen in dünnen Blockcopolymerfilmen wurde in mehreren Studien untersucht<sup>25, 26</sup>. So stellte man in Neutronen- und Röntgenstreuungsexperimenten mit symmetrischen Blockcopolymeren aus deuteriertem Styren und Methylmethacrylat fest, dass der Ordnungsprozess auf verschiedenen Zeitskalen abläuft. Einige experimentelle Hinweise deuten darauf hin, dass sich aufgrund der starken Wechselwirkung des PMMA Blocks mit der Oxidoberfläche des Siliziumwafers bereits während des ersten Kontakts der Polymerlösung mit dem Substrat, also vor der eigentlichen Beschichtung, eine Blockcopolymermonoschicht an der Grenzfläche bildet. Diese Monoschicht übt im Folgenden einen großen Einfluss auf den Selbstorganisationsprozess im Film aus. Nach der Herstellung des dünnen Blockcopolymerfilms durch „spin coating“ befindet sich dieser bis auf die besagte Monoschicht in einem Ungleichgewichtszustand bezüglich seiner Morphologie und kann durch Temperung über die Glastemperaturen der Polymerblöcke in den Gleichgewichtszustand überführt werden. Es konnte gezeigt werden, dass im Falle des untersuchten 80 nm dicken Poly(d-PS-*block*-PMMA) Films eine Schichtung von  $2,5 L_0$  bereits nach 6 min Tempern bei 170°C grob vorgebildet war. Die Lamellen beginnen sich von der Grenzfläche zum Substrat aus zu bilden und schreiten von dort aus bis zur Polymer Luft Grenzfläche fort, so dass die Gleichgewichtsdicke der Lamellen zuerst in der Nachbarschaft zum Substrat erreicht wird. Der notwendige Materialtransport erfolgt durch Kanäle in den bereits vorgeprägten Lamellen, die sich wieder schließen, wenn die Lamelledicke  $L_0$  erreicht ist. Dieser Prozess verläuft in einem Zeitraum von etwa einer halben Stunde. Bei Filmen, deren Dicke nicht einem Vielfachen von  $L_0$  entspricht, laufen zunächst die gleichen Vorgänge bis zur Bildung einer einheitlichen Oberflächenlamelle ab. Die Ausbildung von topologischen Strukturen wie Inseln, Löchern und spinodalen Strukturen benötigt mehr Zeit als die anderen beschriebenen Ordnungsprozesse; im Fall des untersuchten Poly(d-PS-*block*-PMMA) Films mit einer Dicke von  $2,1 L_0$  ungefähr 16 Stunden. Den ordnenden Einfluss von Grenzflächen auf die Morphologie innerhalb eines Films zeigt die TEM Aufnahme in **Abbildung 7**.



**Abbildung 7:** TEM Schnitt eines symmetrischen Poly(PS-block-PMMA) Films mit einer Dicke von ungefähr 700 nm. Zu erkennen ist der ordnende Einfluss der Grenzflächen auf die lamellare Morphologie in deren Nachbarschaft, der sich aufgrund der Dicke des Films in dessen Mitte verliert.<sup>27</sup>

Dynamische Prozesse in dünnen Blockcopolymerfilmen werden außerdem immer von einem Anstieg der Oberflächenrauigkeit der Filmoberfläche im einstelligen Nanometerbereich begleitet.

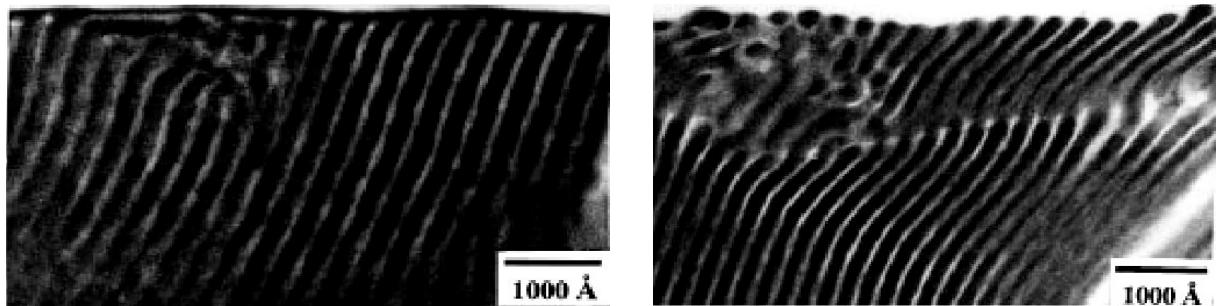
Aufgrund der geordneten, periodischen Strukturen in einem Größenbereich von ungefähr 5 nm bis 50 nm, die aus der Selbstorganisation der Morphologien in dünnen Blockcopolymerfilmen resultieren, werden diese Filme oft als Template in der Nanotechnologie verwendet. Beispiele sind ihre Verwendung zur Herstellung von Quantenpunkten („quantum dots“)<sup>28,29</sup>, Nanodrähten<sup>30,31</sup>, Nanoporen<sup>32</sup>, magnetischen Speichermedien<sup>33</sup> und Siliziumkondensatoren<sup>18</sup>.

### **Wechsel der Oberflächenlamelle**

Eine Änderung der Oberflächenzusammensetzung von Polymerfilmen, induziert durch Grenzflächenwechselwirkungen, kann nicht nur bei Blockcopolymerfilmen beobachtet werden, sondern beispielsweise auch bei Polymerblends bzw. Multischichten oder bei an Oberflächen verankerten, gemischten Polymerbürsten<sup>34</sup>. Besonders intensiv untersucht ist der Mechanismus der Reorientierung zweier übereinander auf ein Substrat geschichteten, dünnen

Homopolymerfilmen, deren Grenzflächenenergie zu dem jeweils angrenzenden Medium (Luft; Träger) ungünstig im Vergleich zu dem nicht angrenzenden Medium ist<sup>35,36</sup>.

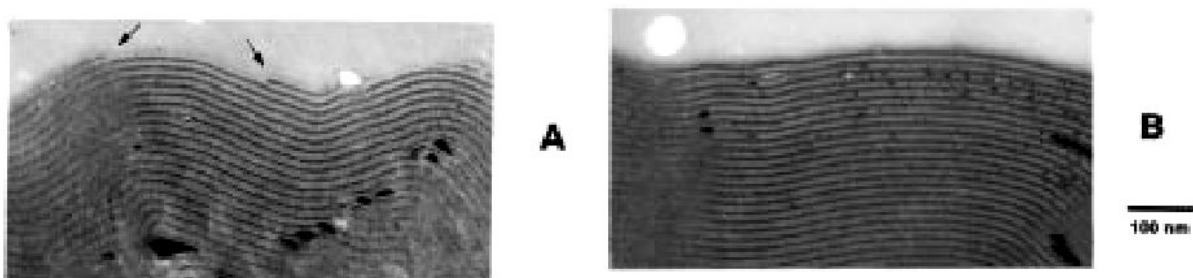
Was die Blockcopolymeren betrifft, ist die Änderung der Zusammensetzung der Filmoberflächen durch Röntgen Photoelektronenspektroskopie (XPS)<sup>37</sup>, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)<sup>39,40</sup>, Infrarotspektroskopie (ATR-IR)<sup>38</sup>, Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS), Kontaktwinkelmessungen und Neutronenstreuexperimente (NR) bestätigt worden. Die in **Abbildung 8** gezeigten TEM Aufnahmen der mikrotomischen Schnitte eines lamellaren Poly((HEMA)-block-(isopren)) Blockcopolymeren zeigen deutlich die einheitliche Oberflächenlamelle aus angefärbten Poly(isopren) Blöcken an der Luft-Polymer Grenzfläche, wie sie nach dem Tempern des Films an der Luft vorliegt. Dabei scheint die Orientierung der Lamellen innerhalb des Films keinen Einfluss auf die Form der Oberflächenlamelle zu haben, was TEM Aufnahmen von Blockcopolymeren mit Zylindermorphologie bestätigen. Ausnahmen würden wahrscheinlich Blockcopolymeren bilden, deren Minderheitenkomponente in so geringem Maße vorliegt, dass die Materialmenge nicht ausreicht eine komplette Lamelle vollständig auszubilden.



**Abbildung 8:** TEM Aufnahme eines Schnitts durch einen 3  $\mu\text{m}$  Film aus Poly((HEMA)-block-(isopren)). Links: nach dem „spin coating“; rechts: nachdem die Oberfläche 300 s in Kontakt mit Wasser stand.<sup>39</sup>

Nachdem die Oberfläche des Blockcopolymerfilms für eine gewisse Zeit mit Wasser in Berührung gekommen ist, ändert sich das Bild an der Oberfläche. Die oberste Poly(isopren) Lamelle bricht auf (siehe **Abbildung 8** rechts) und die nicht angefärbten Poly(HEMA) Blöcke segregieren an die Oberfläche, wobei sie die dort befindlichen Poly(isopren) Blöcke umfließen und diese zurück in das Innere des Films wandern. TEM Experimente mit weiteren amphiphilen AB und ABA Blockcopolymeren zeigten alle die einheitliche Bildung der Oberfläche aus den Blöcken mit der niedrigsten Grenzflächenenergie, allerdings auch, dass

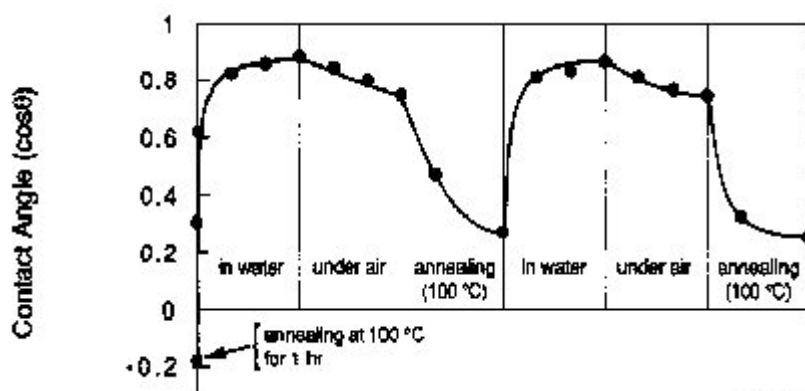
der Mechanismus der Reorientierung stark von der vorliegenden Morphologie des Blockcopolymeren und dessen Orientierung zur Oberfläche abhängig ist. Bei lamellaren AB Blockcopolymerfilmen, deren Morphologie durch den Einfluss von Grenzflächen komplett parallel zu der Oberfläche orientiert ist, scheinen zunächst wenige Wassermoleküle durch Defekte in der obersten hydrophoben Lamelle in die angrenzende hydrophile Lamelle zu gelangen. Dies führt zu einer Quellung der hydrophilen Lamelle an dieser Stelle, was in einem Aufbrechen der Oberfläche resultiert. Der gequollene hydrophile Polymerblock ist mobil und schiebt sich über die bisher die Oberfläche bildende, hydrophobe Lamelle, so dass die Oberflächenenergie erniedrigt wird. Bei dieser Art Faltungsmechanismus entstehen terrassenartige Strukturen, die im Laufe des Prozesses fusionieren, so dass am Ende wieder eine glatte Oberfläche entsteht. Die bisher untersuchten lamellaren Filme haben in der Regel eine Dicke von mehreren 100 nm, so dass es sich aufgrund der größeren Anzahl von hydrophil hydrophoben Doppellamellen nicht in dem Sinne um dünne Filme handelt, dass deren Morphologie vollständig von beiden Grenzflächen bestimmt wird. So ist der zusätzliche Einfluss der Grenzfläche zum Substrat auf den Reorientierungsprozess an der Grenzfläche zum ausgewechselten Medium noch nicht untersucht. Bei dünnen lamellaren Filmen stellt sich außerdem noch die Frage nach dem Einfluss von Morphologien an der Oberfläche (Löcher, Inseln, spinodale Strukturen) auf den Reorientierungsprozess hinzu, wenn die Filmdicke des Blockcopolymeren von einem Vielfachen der Dicke  $L_0$  einer Doppellamelle abweicht. Dickere Filme besitzen diesbezüglich einheitlich flache Oberflächen, da überschüssiges Material innerhalb des Polymerfilms untergebracht werden kann und keine Terrassen auf der Oberfläche des Films ausbildet.



**Abbildung 9:** Mikrotomische TEM Aufnahme eines lamellaren Poly((Octenylstyren)-block-(HEMA)) Films: **A)** Oberfläche wurde 10 s in Wasser getaucht **B)** Oberfläche nach 30 min in Kontakt mit Wasser.<sup>40</sup>



Eine weniger aufwändige Methode zur qualitativen Bestimmung der Zusammensetzung der Filmoberfläche ist die Messung des Kontaktwinkels. Vergleiche von Kontaktwinkelmessungen mit anderen strukturaufklärenden Methoden zeigten eine gute Korrelation der erhaltenen Ergebnisse. Durch Messung der Kontaktwinkel von Filmen der entsprechenden Homopolymere können die Randbedingungen der Zusammensetzung der Oberflächen der Blockcopolymerfilme ermittelt werden, auf Basis derer eine Einschätzung über deren Zustand vorgenommen werden kann. In der Regel werden diese Grenzbedingungen vom Blockcopolymeren eingehalten, mit nur geringen Abweichungen in Richtung zu höheren Kontaktwinkeln (bei hydrophil orientierten Oberflächen) bzw. zu niedrigeren Kontaktwinkeln (bei hydrophob orientierten Oberflächen). Auf diese Weise lassen sich auch zeitliche Veränderungen der Zusammensetzung der Oberfläche als Antwort auf äußere Stimuli verfolgen.



**Abbildung 10:** Kosinus des statischen Kontaktwinkels eines Wassertropfens auf der Oberfläche eines Poly((4-Octylstyren)-block-(DIMA)) Films in Abhängigkeit von unterschiedlichen Bedingungen und deren Dauer.<sup>41</sup>

Ein Beispiel für den zeitlichen Ablauf zeigt Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden., aus der hervorgeht, dass der Prozess der Reorientierung eines amphiphilen Blockcopolymers durch polare bzw. unpolare Grenzflächenwechselwirkungen reversibel ist. Der Kontaktwinkel eines Poly((4-Octylstyren)-block-(DIMA)) Films sinkt nach dem Benetzen der Oberfläche mit Wasser innerhalb von 10 min drastisch und steigt nach dem Trocknen an der Luft nur langsam wieder an. Erst das Tempern des Films bei 100 °C führt zu einem rascheren Anstieg des Kontaktwinkels, wobei der Ausgangswert der hydrophoben Lamelle vor der Behandlung der Oberfläche mit Wasser nicht mehr erreicht wird. Der Grund

hierfür und für das nur langsame Ansteigen des Kontaktwinkels bei Lagerung an Luft liegt sicherlich an der Aufnahme von Wasser und die daraus resultierende Quellung der hydrophilen Poly(DIMA) Blöcke, denen das Wasser nur sehr schwer wieder entzogen werden kann.

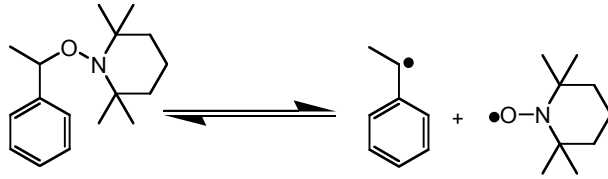
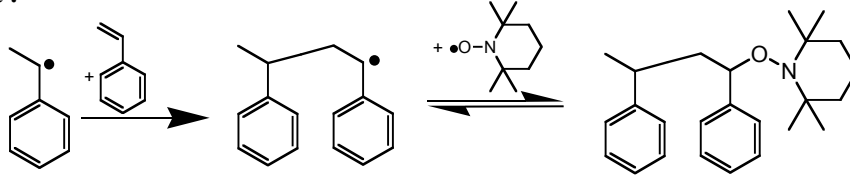
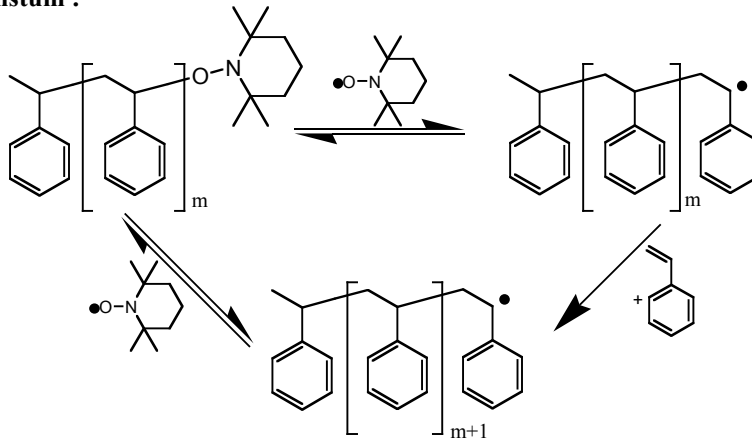
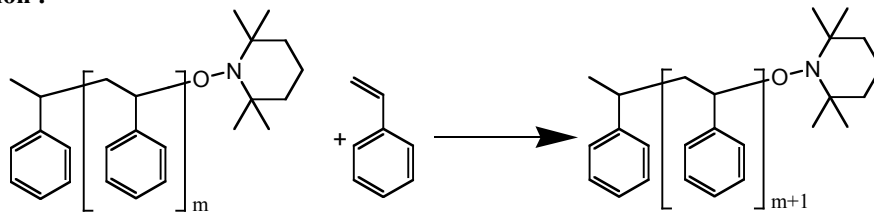
### **Kontrollierte radikalische Polymerisation**

Die Techniken der lebenden Polymerisation ermöglichen die Darstellung von Polymeren mit wohl definierten Architekturen, Zusammensetzungen und Eigenschaften. So ist es für die Synthese von Blockcopolymeren unerlässlich, dass das Kettenende des zunächst herzustellenden Homopolymers für eine weitere Polymerisation mit anderen Monomeren reinitiiert ist; das Homopolymer also als makromolekularer Initiator fungieren kann. Lange Zeit standen dabei die Methoden wie die anionische oder kationische Polymerisation im Zentrum der Forschung zum Thema lebende Polymerisation. Durch die Entwicklung der kontrollierten radikalischen Polymerisation wurden die bisherigen synthetischen Möglichkeiten deutlich erweitert, da sich diese Methode toleranter gegenüber funktionellen Gruppen verhält. Auch bezüglich des präparativen Aufwands ist die kontrollierte radikalische Polymerisation wesentlich einfacher zu handhaben und eventuelle Unreinheiten im Reaktionsansatz wirken sich nicht so drastisch auf das resultierende Polymer aus. Anzumerken ist allerdings, dass die erreichte Polydispersität in der Regel über den Werten liegt, wie sie beispielsweise mit der lebenden anionischen Polymerisation erreicht werden können, jedoch deutlich unter einem Wert für die Polydispersität von 1,5, welcher als die obere Grenze für eine lebende Polymerisation angesehen wird<sup>50</sup>. Grundlage der kontrollierten radikalischen Polymerisation ist wie bei allen lebenden Polymerisationen die Vermeidung von Abbruchreaktionen, in diesem Fall also Rekombination oder Disproportionierung der aktiven Kettenenden. Dieses kann realisiert werden, indem man die Anzahl der aktiven Kettenenden gering hält. Dabei wirkt sich eine Verringerung der Radikalkonzentration stärker auf die Abbruchgeschwindigkeit als auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerketten aus, da die Konzentration der freien Radikalketten quadratisch in das Geschwindigkeitsgesetz eingeht (Wachstum:  $v_p = k_p [P^*][M]$ ; Abbruch:  $v_{ab} = k_{ab} [P^*]^2$ ). Zu diesem Zweck überführt man die Mehrzahl dieser aktiven Enden durch eine schnelle Gleichgewichtsreaktion in eine so genannte „schlafende Spezies“, so dass diese nicht mehr als freie Radikale vorliegen.

Je nach Art der schlafenden Spezies unterscheidet man verschiedene Formen der kontrollierten radikalischen Polymerisation:

- Die kontrollierte radikalische Polymerisation unter Verwendung persistenten Radikalen („stable free radical polymerisation“ SFRP)<sup>42</sup>. Hier dienen meistens Nitroxylradikale zum Abfangen der aktiven Kettenenden. Die resultierenden Alkoxyamine können thermisch wieder in die freien Radikale gespalten werden. Sie ist hauptsächlich für Styrenmonomere geeignet; die Polymerisation von Acrylaten gelingt inzwischen durch speziell angepasste Nitroxidstrukturen. Außerdem zeichnet sich die SFRP wegen der Verwendung von unimolekularen Initiatoren durch ihre besonders einfache Durchführung aus.
- Die „Atom transfer radical polymerization“ (ATRP)<sup>43,44</sup>. Die schlafende Spezies sind Alkylhalogenide, die mittels koordinierter Übergangsmetalle katalytisch gespalten werden. Für die ATRP Polymerisation eignen sich Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Acrylnitril und Styrenen. Somit stellt die ATRP wahrscheinlich die flexibelste Methode der kontrollierten radikalischen Polymerisation dar.
- Die „Reversible addition fragmentation chain transfer process“ (RAFT)<sup>45,46</sup>. Hierbei werden die aktiven Kettenenden durch Addition an Dithioester zur schlafenden Spezies, die durch anschließend Fragmentierung wieder freigesetzt werden. Diese Methode ist ebenfalls auf eine Vielzahl von Monomeren wie Styrene und (Meth-)Acrylate anwendbar.

Aufgrund der Verwendung von Styrenmonomeren und bereits vorhandener Erfahrungen in der Arbeitsgruppe auf dem Gebiet der Nitroxid vermittelten kontrollierten radikalischen Polymerisation, speziell auch die Synthese von Blockcopolymeren betreffend, wird in dieser Arbeit auf die NMP Methode zurückgegriffen.

**Dissoziation des Unimers :****Kettenstart :****Kettenwachstum :****Nettoreaktion :**

**Abbildung 11:** Schema der Gleichgewichtsprozesse während einer Nitroxid vermittelten kontrollierten radikalischen Polymerisation.

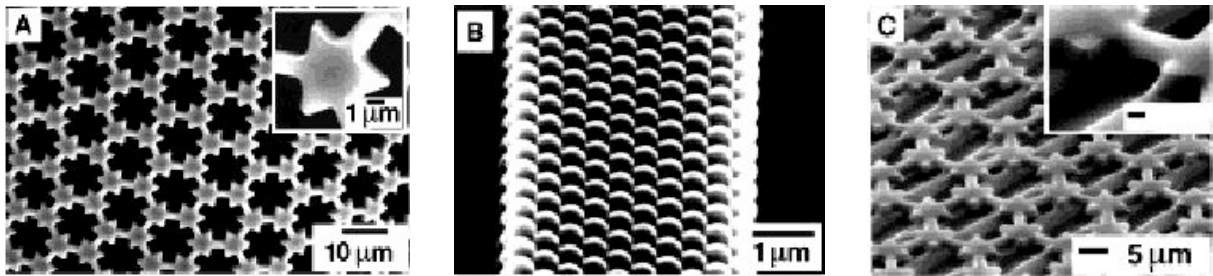
Das für die Polymerisation von Styrenmonomeren standardmäßig verwendete Nitroxid ist das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyradikal (TEMPO), welches jedoch in der Regel nicht als solches zu dem Polymerisationsansatz gegeben wird, sondern in Form eines so genannten Unimers. Dieses Unimer kann als schlafende Spezies eines Styrenpolymers mit dem Polymerisationsgrad 1 aufgefasst werden und thermisch in ein transientes Styrenradikal und ein persistentes TEMPO Radikal gespalten werden. Das transiente Radikal kann im Folgenden ein Monomer unter Verlängerung der Polymerkette insertieren oder mit einem persistenten Radikal zu der schlafenden Spezies rekombinieren. Die stark dominante Bildung

von Rekombinationsprodukten aus transientem und persistentem Radikal beruht auf dem so genannten „persistant radical effect“ (PRE)<sup>47</sup>; Produkte aus gleichartigen Radikalen sind im Polymerisationsansatz kaum zu finden. Somit können Abbruchreaktionen der aktiven Kettenenden auf ein Minimum reduziert werden und die Polymerisation kontrolliert durchgeführt werden. Nachteile der Polymerisation mit TEMPO sind, neben der Beschränktheit auf Styrenmonomere, die mit 125°C recht hohe Polymerisationstemperatur ( $E_a$  für die Dissoziation TEMPO-Polystyrylrest = 124 kJ/mol)<sup>48</sup> und die lange Dauer der Polymerisationen. Einige der genannten Probleme konnten inzwischen vermindert oder beseitigt werden, was meist mit der gezielten Veränderung der Struktur des verwendeten Nitroxids einhergeht<sup>49,50,51</sup>. Die Prozesse während der TEMPO Polymerisation sind in **Abbildung 11** zusammengefasst.

### **Soft Lithographie**<sup>52</sup>

Unter dem Begriff der „Soft Lithographie“ versteht man Techniken zur Erzeugung von Mikro- und Nanometer großen Strukturen, deren Grundlage die Verwendung eines elastomeren Stempels ist. Sie stellt ein von der Photolithographie grundsätzlich unterschiedlichen Ansatz dar, der durch seine Einfachheit und Kostengünstigkeit besticht. So kann die Soft Lithographie in einem herkömmlich ausgestatteten Labor durchgeführt werden und benötigt keine Reinraumbedingungen. Die elastomeren Stempel werden durch Abgießen eines Siliziummasters erhalten und können in der Regel mehrfach verwendet werden. Durch die elastomeren Eigenschaften passen sich die Stempel auch unebenen und gebogenen Oberflächen an. Das am häufigsten als Stempelmateriale verwendete vernetzte Polydimethylsiloxan (PDMS) ist chemisch weitgehend inert, transparent (UV Aushärtung durch den Stempel) und zeichnet sich durch eine geringe Oberflächenenergie von  $21,6 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$  aus, weshalb sich die erzeugten Strukturen einfach vom Stempel ablösen lassen. Ein weiterer Pluspunkt der PDMS Stempel ist die einfache Modifizierbarkeit ihrer Oberflächen durch Plasmaoxidation<sup>53,54</sup> und anschließende Aufbringung von selbst organisierenden Monoschichten (SAM), was eine Vielzahl von verschiedenen Funktionalitäten und Oberflächenenergien ermöglicht<sup>55,56,57</sup>.

Beispiele für Strukturen, die mit softlithographischen Techniken hergestellt wurden, sind in **Abbildung 12** dargestellt.



**Abbildung 12:** A) SEM Aufnahme einer durch MIMIC erzeugten Polyacrylatstruktur<sup>58</sup> B) SEM Bild einer Struktur von kristallisierten Polymerkugeln (MIMIC<sup>59</sup>) C) SEM Aufnahme einer zweischichtigen Netzstruktur aus Epoxid erzeugt durch  $\mu$ TM.<sup>60</sup>

Die gängigsten Methoden der „Soft Lithographie“ sind:

- „Micro contact printing ( $\mu$ CP)“<sup>61</sup>. Der Stempel mit Reliefstruktur wird mit Molekülen benetzt, die zur Ausbildung einer selbst organisierten Monoschicht (SAM) befähigt sind. Diese werden durch direkten Kontakt des Stempels auf dem Substrat übertragen. Das klassische Beispiel hierfür stellt die Übertragung von Alkanthiolen auf Goldoberflächen dar. Die kleinsten auf diesem Wege bisher erreichten Strukturmerkmale liegen im Bereich von etwa 100 nm.
- „Replica molding (REM)“<sup>62</sup>. Der elastomere Stempel dient als Gussform zur Herstellung von Repliken aus ausgehärteten Kunststoffen, z.B. Polyurethan. Dabei erleichtern die elastomeren Eigenschaften der Form die Separation von der Replik nach dem Aushärten und erlauben außerdem eine Veränderung der ursprünglichen Strukturmerkmale durch Biegen oder Strecken der Gussform. Die bisher kleinste mit dieser Methode erzeugte Struktur waren Stege aus Polyurethan mit einer Breite von 30 nm.
- „Microtransfer molding ( $\mu$ TM)“. Hierbei wird die Reliefstruktur des Stempels mit einem Präpolymer gefüllt, der Stempel auf das Substrat gesetzt und dann das Polymer ausgehärtet. Nach dem Entfernen des Stempels verbleibt die ausgehärtete Polymerstruktur auf dem Träger. Ein Nachteil dieser Methode ist die Tatsache, dass die erzeugten Strukturen meist durch einen dünnen Film des Polymers miteinander verbunden bleiben. Die minimal erreichbare Strukturgröße beträgt ca. 100 nm.

- „Micromolding in capillaries (MIMIC)“<sup>58</sup>. Bei dieser Technik werden Präpolymere oder andere Materialien durch Kapillarkräfte in die Reliefstrukturen des Stempels gezogen und dort ausgehärtet beziehungsweise deponiert. Voraussetzung sind Strukturen die hydraulisch miteinander verbunden sind, wodurch freistehende Strukturen nicht möglich sind. Weitere Nachteile sind die teilweise sehr langsame und unvollständige Füllung der Kapillaren. Vorteile sind beispielsweise die Darstellbarkeit von ungewöhnlicheren Strukturen wie Polymermultischichten, Sol-Gel Materialien, biologischen Makromolekülen oder ähnlichem. Die kleinste erreichbare Strukturgröße liegt bei ungefähr 1  $\mu\text{m}$ .
- „Solvent-assisted micromolding (SAMIM)“<sup>63</sup>. Diese Methode beruht darauf, dass der elastomere Stempel mit einem Lösungsmittel benetzt wird, welches ein gutes Lösungsmittel für die zu strukturierende Polymeroberfläche darstellt. Der Stempel wird dann auf die Oberfläche aufgesetzt und quillt eine dünne Schicht des zu strukturierenden Polymers, so dass diese fluide wird und sich der Form des Stempels anpasst. Nach dem verdampfen des Lösungsmittels härten die Strukturen aus und der elastomere Stempel kann entfernt werden. Durch diese Technik wurden Strukturen mit einer Größe von 60 nm erzeugt.

In dieser Arbeit werden die elastomeren Stempel verwendet um strukturiert polare und unpolare Wechselwirkungen an der Grenzfläche zu dünnen amphiphilen Blockcopolymeren zu induzieren. Dabei hilft die einfache Modifizierbarkeit der PDMS Oberfläche deren hydrophobe Oberfläche sich durch „grafting from“ Polymerisation von Acrylamiden leicht in eine hydrophile Oberfläche überführen lässt und die luftgefüllten Kanäle des Stempels für eine hydrophobe Wechselwirkung verantwortlich sind. Bei hydrophoben PDMS Stempeln lassen sich eine strukturierte Wechselwirkung durch Wasser, welches durch Kapillarkräfte in Kanalstrukturen des Stempels gezogen wird, erzeugen.

## 2 Aufgabenstellung

Im Mittelpunkt dieser Promotion steht die Erarbeitung eines Systems zur Darstellung von strukturierten und funktionalisierten Oberflächen auf dünnen Polymerfilmen, basierend auf amphiphilen Blockcopolymeren und „soft lithographischen“ Techniken. Dabei soll die Eigenschaft der Blockcopolymeren ausgenutzt werden, dass die Oberfläche eines Films aus denjenigen Polymerblöcken gebildet wird, die die geringste Oberflächenenergie zum angrenzenden Medium aufweisen. Die Verwendung von amphiphilen Blockcopolymeren soll sicherstellen, dass sich die Oberflächenenergie der Blöcke stark unterscheidet und sich so die Zusammensetzung der Blockcopolymeroberfläche durch polare bzw. unpolare Wechselwirkungen an der Filmoberfläche steuern lässt.

Zum diesem Zweck sollen im ersten Teil der Arbeit Monomere dargestellt werden, die zu Polymeren führen, welche den Ansprüchen bezüglich der Untersuchung der Grenzflächenwechselwirkung dünner Blockcopolymerfilme und der Strukturierung und chemischen Modifizierung der Filmoberflächen genügen. Dazu müssen diese Monomere durch „kontrollierte radikalische Polymerisation“ polymerisierbar sein, ausgeprägte hydrophile bzw. hydrophobe Eigenschaften besitzen und eine Reihe von Polymeren mit verschiedenen Glastemperaturen oberhalb und unterhalb der Raumtemperatur liefern. Weiterhin sollen die hydrophilen Monomere hinsichtlich einer chemischen Modifizierung der Filmoberflächen funktionelle Gruppen tragen. Im nächsten Schritt sollen die Monomere zu amphiphilen Blockcopolymeren polymerisiert werden und ihr Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung und ihr thermisches Verhalten bestimmt werden.

Im Mittelpunkt des zweiten Teils der Arbeit stehen die Untersuchung des Grenzflächenverhaltens der Blockcopolymerfilme, sowie des Mechanismus und der Kinetik der Migration der unterschiedlichen Polymerblöcke an die Filmoberfläche. Dazu müssen zunächst dünne Polymerfilme durch Schleuderbeschichtung hergestellt werden und deren Verhalten und Zusammensetzung an der Oberfläche unter dem Einfluss polarer und unpolarer Wechselwirkungen erforscht werden. Geeignete Methoden hierfür sind beispielsweise Kontaktwinkelmessungen und die Rasterkraftmikroskopie.

Der letzte Teil der Arbeit soll sich schließlich der Strukturierung und chemischen Modifikation der Oberflächen von Blockcopolymerfilmen widmen. Die lateral strukturierte Induktion der polaren bzw. unpolaren Grenzflächenwechselwirkungen soll dabei sowohl



durch hydrophobe, als auch hydrophil modifizierte Stempel aus vernetztem Polydimethylsiloxan (PDMS) vorgenommen werden, wie sie standardmäßig für softlithographische Techniken verwendet werden.

Nach der Strukturierung der Blockcopolymeroberfläche soll dann auf den erhaltenen, chemisch funktionalisierten Strukturen durch einfache Reaktionen eine Oberflächenmodifizierung durchgeführt werden, um die Eignung des Systems zum Aufbau von Sensorstrukturen oder Ähnlichem zu demonstrieren. Dieses kann einerseits durch eine kovalente Bindungsknüpfung, andererseits über eine Templatstrategie erfolgen.

## 3 Synthese

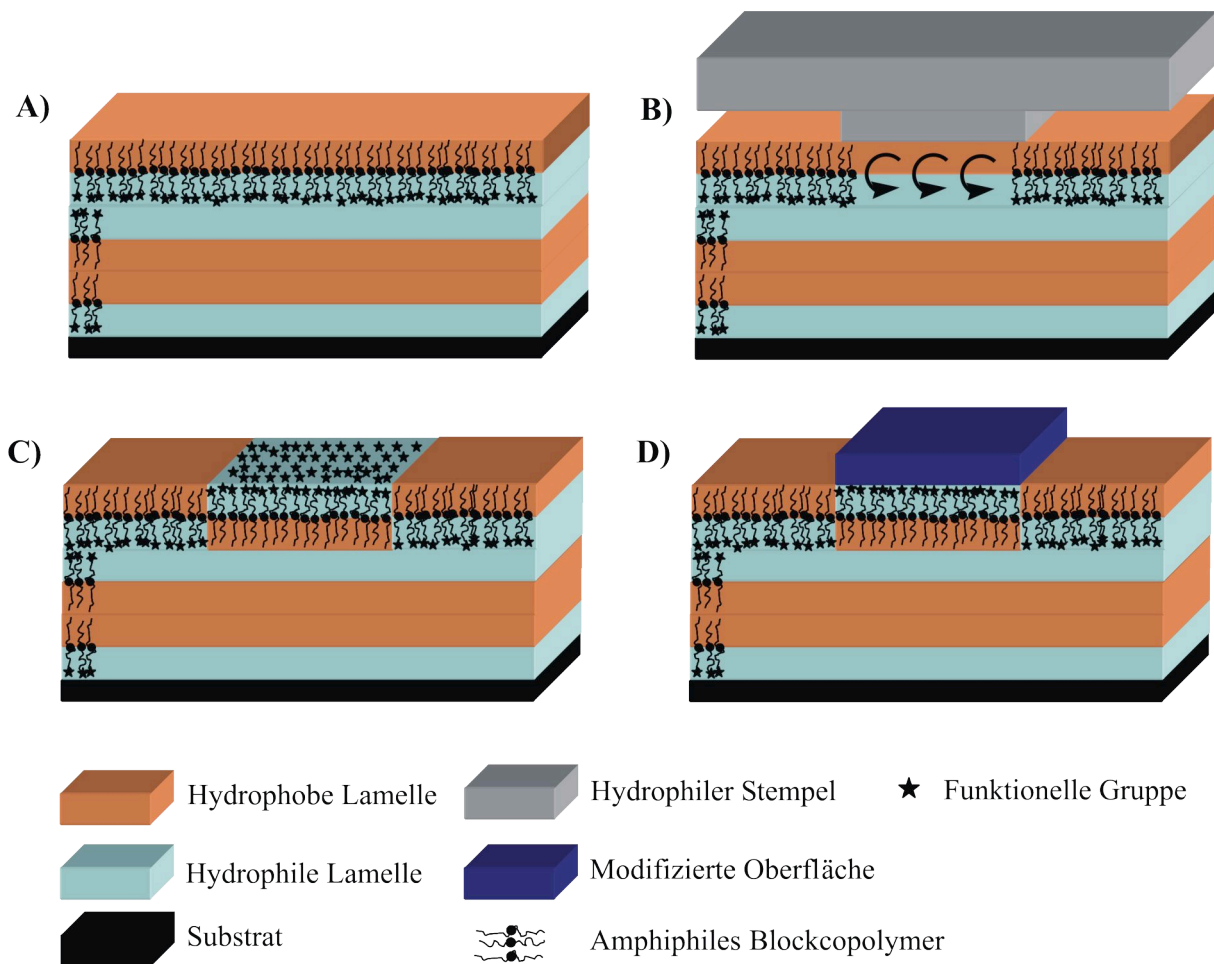
### Synthesekonzepte

Das Prinzip der Strukturierung von Oberflächen dünner Blockcopolymerfilme beruht auf der Eigenschaft der Blockcopolymeren, die Oberfläche eines Films durch diejenigen Blöcke zu bilden, die dem angrenzenden Medium gegenüber die geringste Oberflächenenergie besitzen. Um die Induktion der Grenzflächenwechselwirkungen möglichst einfach zu gestalten, ist es günstig, wenn das Blockcopolymer aus Polymerblöcken besteht, die einen großen Polaritätsunterschied aufweisen, so dass eine eindeutige Präferenz zu den polaren oder unpolaren Grenzflächen besteht. Weiterhin erfordern funktionelle Oberflächenstrukturen die Verwendung von Blockcopolymeren mit einem Block aus Wiederholungseinheiten, die eben diese funktionellen Gruppen enthalten, damit nach der Strukturierung Bereiche aus funktionalisierten und nicht funktionalisierten Segmenten nebeneinander an der Oberfläche des Films vorliegen. Mit Hilfe dieser funktionellen Gruppen soll die Möglichkeit geschaffen werden, die Oberflächen dünner Blockcopolymerfilme als Basis zur gezielten Abscheidung von leitfähigen und sensoraktiven Materialien zu verwenden und somit komplexere Strukturen aufzubauen. Veranschaulicht wird dieser Vorgang in **Abbildung 13**:

Zunächst wird der dünne Blockcopolymerfilm oberhalb der Glasübergangstemperaturen an Luft oder im Vakuum getempert, so dass die Oberfläche einheitlich von den hydrophoben Blöcken gebildet wird (**Abbildung 13 A**). Nach dem Aufsetzen des hydrophilen Stempels kommt es an den Stellen, die in Kontakt mit dem Stempel stehen, zu einer Migration der hydrophilen Blöcke an die Oberfläche des Films (**Abbildung 13 B**) und man erhält ein funktionelles Muster (**Abbildung 13 C**). Auf diesem lässt sich dann durch weitere Reaktionen an den funktionellen Gruppen die gewünschte chemische Modifizierung der Oberfläche durchführen (**Abbildung 13 D**).

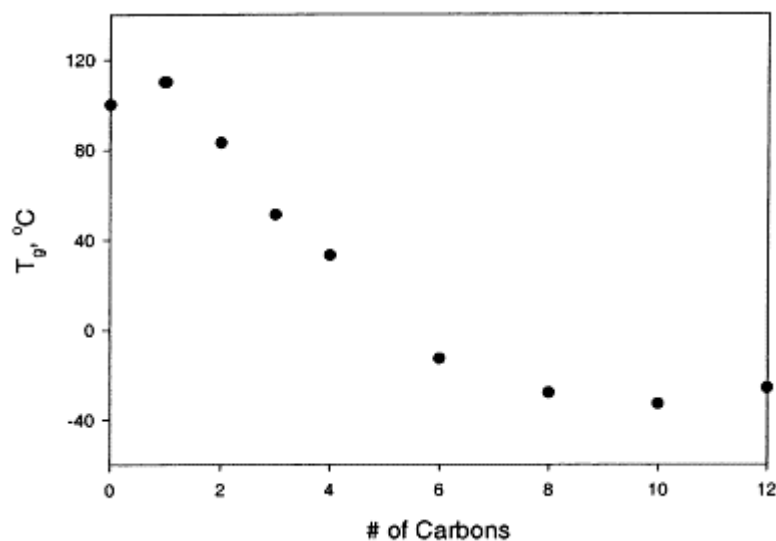
Eine weitere Überlegung bei der Syntheseplanung der Monomere betrifft die Art der Polymerisation, die zum Aufbau der Blockcopolymeren verwendet werden soll. Dabei bietet sich die kontrollierte radikalische Polymerisation an, da sie mit einem viel geringeren präparativen Aufwand als eine lebende anionische Polymerisation verbunden ist, und außerdem toleranter gegenüber Monomeren reagiert, die funktionellen Gruppen enthalten. Unter den Techniken der kontrollierten radikalischen Polymerisation ist die Nitroxid

vermittelte radikalische Polymerisation sicherlich die einfachste Variante, da hier von einem unimolekularen Initiator ausgegangen wird und keine Metallkomplexe benötigt werden, die später durch eine Aufreinigung entfernt werden müssen. Da in der Arbeitsgruppe außerdem Erfahrungen mit der Darstellung amphiphiler Blockcopolymeren durch SFRP („stable free radical polymerisation“) unter Verwendung eines 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyradikal (TEMPO) Unimers vorhanden waren, wurde auf diese Methode zurückgegriffen. Allerdings ergibt sich aus dieser Wahl eine Beschränkung auf Styrenderivate, da die TEMPO Polymerisation mit anderen Monomeren wie Acrylaten oder Methacrylaten nicht vollständig kontrolliert oder gar nicht abläuft und somit zum Aufbau von Blockcopolymeren aus diesen Monomeren nicht geeignet ist.



**Abbildung 13:** Schematische Darstellung der Oberflächenstrukturierung amphiphiler Blockcopolymerfilme durch hydrophil / hydrophobe Wechselwirkungen und anschließende Modifizierung der Filmoberfläche. **A)** Tempern des Films im Vakuum **B)** Induktion der polaren Grenzflächenwechselwirkung **C)** Migration der hydrophilen und funktionellen Segmente an die Oberfläche **D)** Modifizierung der Filmoberfläche.

Um das oben beschriebene Anforderungsprofil zu erfüllen, wurde entschieden, Styrenderivate als Monomere zu synthetisieren, die in para-Position zur Vinylgruppe am Benzenring durch kurze Seitenketten substituiert sind. Mit Hilfe dieser Seitenketten sollen die Eigenschaften der resultierenden Polymere in die dem Anforderungsprofil entsprechende Richtung gelenkt werden. Zunächst ist da die Frage nach der Erlangung und Steuerung der hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften der Monomere. So führen Ethylenglycol oder Diethylenglycolseitenketten zu Monomeren mit hydrophilem Charakter, Alkan- oder Alkoxyseitenketten zu hydrophoben Monomeren. Dabei bewirkt die Verlängerung der Seitenkette einerseits eine Verstärkung der hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften, andererseits beeinflusst die Länge auch die Glastemperatur des resultierenden Polymers. Längere Seitenketten führen im Vergleich zu den entsprechenden kürzeren Ketten zu erniedrigten Glastemperaturen. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Seitenketten ein amorphes Verhalten zeigen und nicht kristallisieren. In **Abbildung 14** wird dieser Zusammenhang anhand der Glastemperaturen von syndiotaktischen Poly(p-n-alkylstyrenen) mit unterschiedlicher Kettenlänge der Alkylsubstituenten dargestellt<sup>64</sup>.

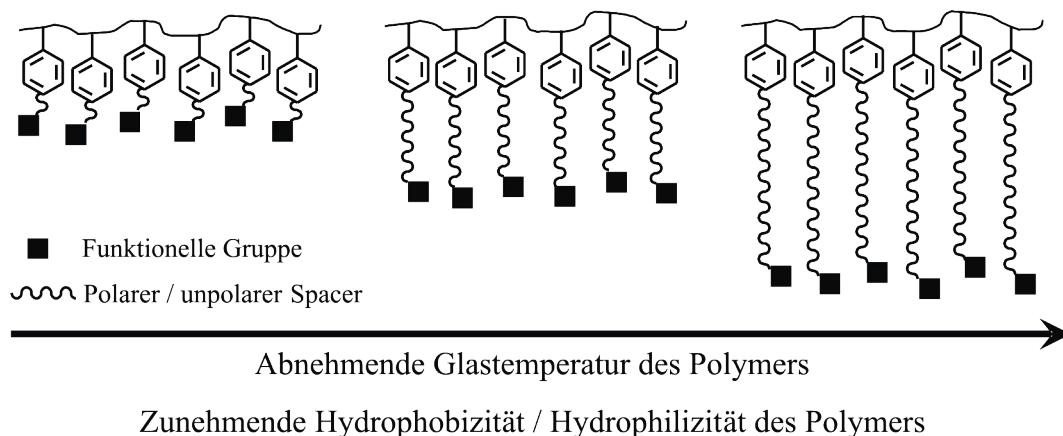


**Abbildung 14:** Auswirkung der Kettenlänge von linearen p-Alkyl Substituenten auf die Glastemperaturen von syndiotaktischen Poly(p-n-alkylstyrenen)<sup>64</sup>.

Der Einfluss der Länge der Seitenketten auf die Glastemperaturen der Polymere ist dabei von großem Vorteil für die Erzeugung von Strukturen auf den Oberflächen der Blockcopolymerfilme:

Damit überhaupt eine Reorientierung der Oberfläche möglich ist, muss das Polymer eine ausreichende Mobilität besitzen, was bei Temperaturen oberhalb der Glastemperatur der Fall

ist. Die Induktion der polaren Wechselwirkung soll durch Kontakt eines hydrophilen, elastomeren Stempels mit der Filmoberfläche stattfinden, der nach der Reorganisation wieder entfernt wird, um auf dem erzeugten Oberflächenmuster weitere chemische Reaktionen durchführen zu können. Jedoch tritt nach dem Entfernen des Stempels von der Oberfläche das Problem auf, dass, wenn die reorganisierte Filmoberfläche anschließend einem hydrophoben Medium (z.B. Luft) oder einem hydrophilen Medium (z.B. Wasser) ausgesetzt wird und die Glastemperaturen unterhalb der Raumtemperatur liegen, ein erneuter Reorganisationsprozess auftritt. Dieser führt aber letztendlich zu einer einheitlich geformten Oberfläche und somit zu einem Verlust der Strukturinformation. Eine Möglichkeit dieses zu verhindern oder zu verlangsamen ist das Einfrieren der Strukturen. Dafür wird die Reorganisation der Oberfläche bei erhöhten Temperaturen mit einem Blockcopolymer durchgeführt, dessen Glastemperaturen oberhalb der Raumtemperatur liegen, und nach der Strukturierung der Film auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Mobilität des Polymers ist dann nicht mehr gewährleistet und die Struktur stabil.



**Abbildung 15:** *Abhängigkeit der Glas-temperaturen und der Polarität eines Polymers von der Länge eines polaren bzw. unpolaren Spacers.*

Wie bereits erwähnt wurde, ist es für weitere chemische Umsetzungen an den strukturierten Filmoberflächen unerlässlich, dass ein Blocktyp des Blockcopolymers funktionalisiert ist, so dass die funktionellen Gruppen zusammen mit diesem an die Oberfläche segregieren, wenn die entsprechende Grenzflächenwechselwirkung lokal an der Filmoberfläche induziert wird. Mit Hilfe der funktionellen Gruppen ist es möglich, kovalente Verknüpfungen an der Oberfläche durchzuführen oder mit einer Templatstrategie dort Materialien abzuscheiden. Da die meisten funktionellen Gruppen eine gewisse Polarität besitzen, ist es zweckmäßig diese in

die hydrophilen Monomere zu integrieren. Um eine große Vielfalt von Reaktionen an der Oberfläche der Blockcopolymerfilme zu ermöglichen, ist es günstig, eine Reihe von Monomeren mit funktionellen Gruppen vorzuhalten, die unterschiedliche chemische Eigenschaften besitzen, wie beispielsweise saure, basische und neutrale Gruppen. Diese sollen sich am Ende der hydrophilen Seitengruppen befinden (siehe *Abbildung 15*).

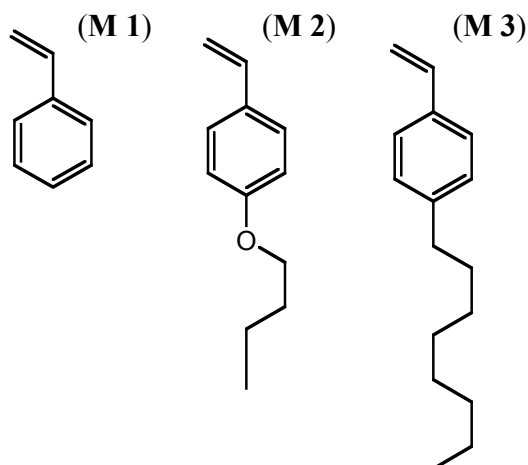
Ein Problem, das sich aus der stark unterschiedlichen Polarität der hydrophilen und hydrophoben Monomere bei der Synthese von Blockcopolymeren ergibt, ist die Löslichkeitsvermittlung zwischen dem hydrophoben, als Makroinitiator dienenden Homopolymer und den hydrophilen Monomeren, die für den zweiten Polymerisationsschritt zu diesem zugesetzt werden müssen. Dieses Problem soll dadurch verringert werden, dass die Polarität der hydrophilen Monomere herabgesetzt wird, indem die besonders polaren funktionellen Gruppen mit weniger polaren Schutzgruppen versehen werden, die später polymeranalog von dem fertigen Blockcopolymer abgespalten werden können.

Zum Aufbau der hydrophoben Segmente der Blockcopolymerer fiel die Wahl auf die Monomere Styren (**M 1**), 4-Butoxystyren (**M 2**) und 4-Octylstyren (**M 3**), mit dem Ziel, dass die resultierenden hydrophoben Polymerblöcke einen weiten Bereich von Glasktemperaturen abdecken (siehe *Tabelle 5*). Neben der beschriebenen Fixierung lassen sich durch die unterschiedliche Mobilität der Polymere eventuell auch Aussagen über die Kinetik der Reorganisationsprozesse in den Blockcopolymerfilmen ziehen. Polystyren besitzt laut Literatur einen Glasübergang bei 100 °C und deckt somit den höheren Glasktemperaturbereich ab<sup>65</sup>. Der  $T_g$  von Poly(4-Butoxystyren) liegt mit 47 °C nur wenig über Raumtemperatur<sup>66</sup> und Poly(4-Octylstyren) letztlich hat einen Literaturwert<sup>67</sup> für seine Glasübergangstemperatur von -45 °C.

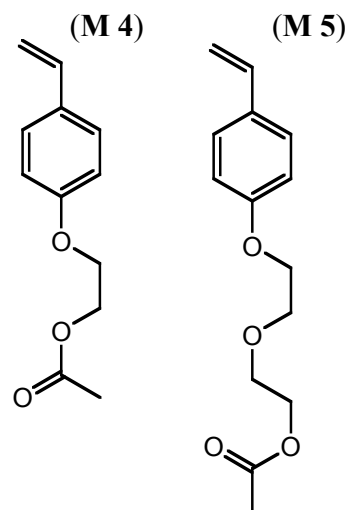
Die hydrophilen Monomere können in drei Gruppen eingeteilt werden (siehe *Abbildung 16*). Zunächst in die Gruppe, der die Monomere Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester (**M 5**) und Essigsäure-2-(4-vinyl-phenoxy)-ethylester (**M 4**) angehören. Diese bilden nach der Polymerisation und der polymeranalogen Spaltung des Essigsäureesters einen Polymerblock, dessen Styreneinheiten mit einer Ethylenglycol (**M 4**) bzw. Diethylenglycol (**M 5**) Seitenkette substituiert sind, an deren Ende sich wiederum eine Hydroxyfunktion befindet. Einen ähnlichen Aufbau haben die Monomere 2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion (**M 6**) und 2-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion (**M 7**), die der zweiten Gruppe zugeordnet werden können. Bei ihnen sind die

Ethylenglycolseitenketten am Ende anstatt mit Essigsäureestergruppen durch Phthalimidgruppen substituiert.

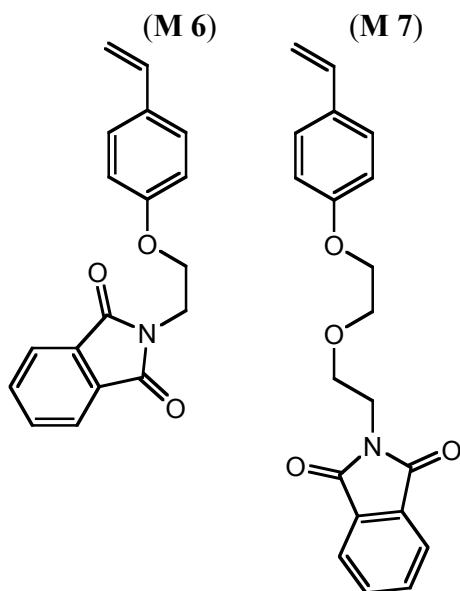
### Hydrophobe Monomere



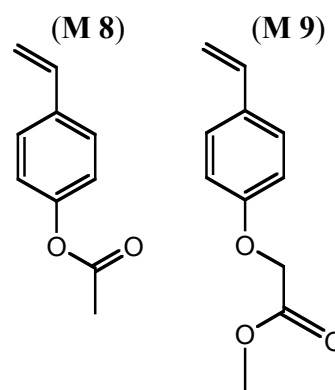
### Hydrophile Monomere mit geschützter Hydroxyfunktion



### Hydrophile Monomere mit geschützter Aminfunktion (basische Eigenschaften)



### Hydrophile Monomere mit geschützter phenolischer Hydroxygruppe bzw. Carboxylfunktion (saure Eigenschaften)



**Abbildung 16:** Zusammenstellung der in dieser Arbeit verwendeten Monomere.

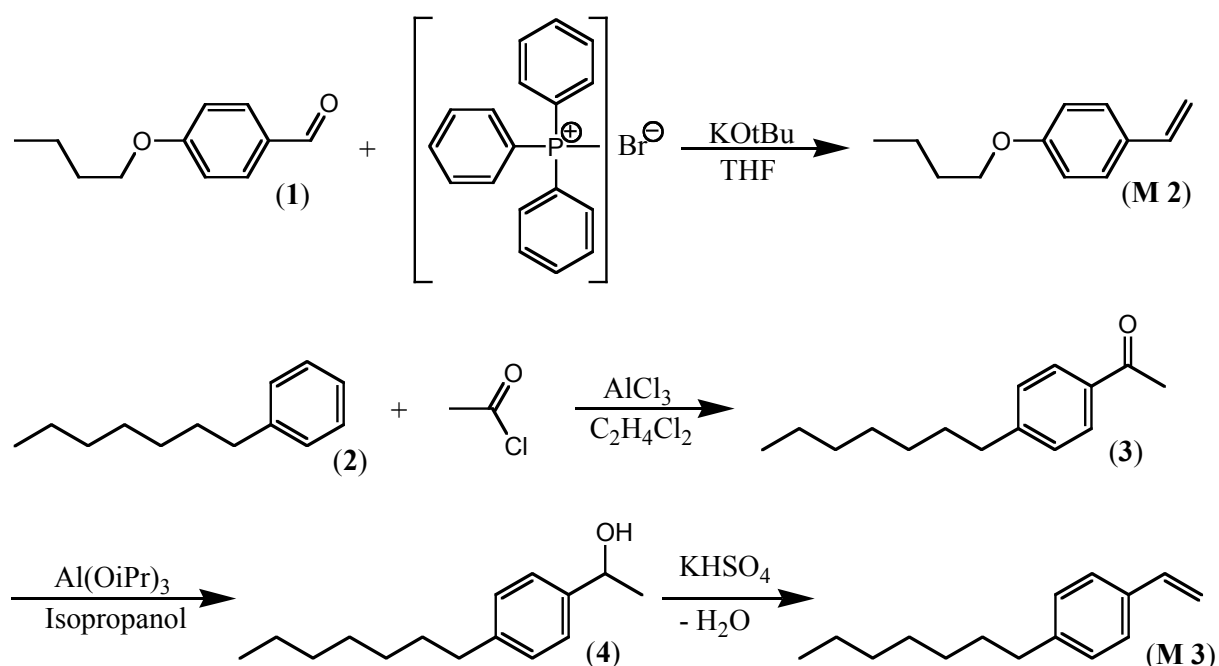
Die Polymere aus diesen Monomeren können durch polymeranaloge Hydrazinolyse zu den entsprechenden Aminen umgesetzt werden. Die Maskierung der Amine als Phthalimide dient nicht nur der Senkung der Hydrophilie der Monomere, um eine Verbesserung der

Löslichkeitsvermittlung mit dem hydrophoben Makroinitiator zu erreichen, sondern auch um eine Vernetzung der Polymere während der Nitroxidpolymerisation zu verhindern<sup>68</sup>. Die Amine sind einerseits eine synthetisch universell einsetzbare funktionelle Gruppe, andererseits lassen sich ihre basischen Eigenschaften eventuell für pH-Wert induzierte Reorganisation von Oberflächen dünner Blockcopolymerfilme nutzen. Weiterhin ist es möglich die Amingruppen an den Filmoberflächen durch Behandlung mit sauren Lösungen zu protonieren, um anschließend Anionen auf den Oberflächen abscheiden. Die dritte und letzte Gruppe beinhaltet die Monomere 4-Acetoxystyren (**M 8**) und (4-Vinyl-phenoxy)-essigsäuremethylester (**M 9**), die nach polymeranaloger Entschützung funktionelle Gruppen mit sauren Eigenschaften tragen. einerseits in Form einer phenolischen Hydroxygruppe (**M 8**) und andererseits als Carboxygruppe (**M 9**). Sie sollten sich orthogonal zu den Aminen verhalten, da sie durch basische Lösungen zu den zugehörigen Anionen deprotoniert werden können und dann zur Abscheidung von Kationen an der reorientierten Oberfläche genutzt werden können.



## Synthesen der Monomere

Bis auf Styren (**M 1**), welches vor der Polymerisation nur noch durch Destillation aufgereinigt werden muss, sind die beiden anderen hydrophoben Monomere (**M 2**) und (**M 3**) nicht kommerziell erhältlich. Die Herstellung des 4-Butoxystyren (**M 2**) erfolgt ausgehend von 4-Butoxybenzaldehyd in einer einstufigen Synthese durch eine Wittig Reaktion (siehe *Abbildung 17*). Zunächst wird dazu das Methyltriphenylphosphoniumbromid mit Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran (THF) zum entsprechenden Ylid deprotoniert, welches dann zu der in THF vorgelegten Carbonylverbindung getropft wird. Bei einer auftretenden Selbsterwärmung des Ansatzes kühlt man den Kolben in einem Wasserbad. Nach Beendigung der Reaktion rotiert man das Lösungsmittel ab und reinigt das Rohprodukt durch Säulenchromatographie.

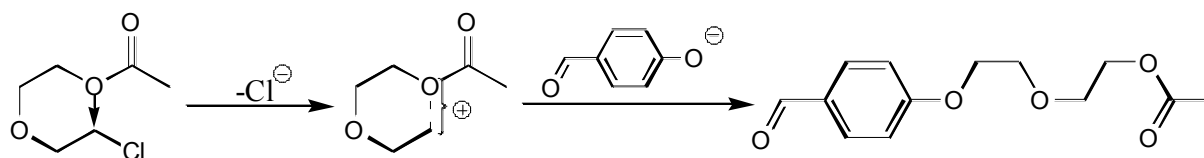


*Abbildung 17: Synthese der hydrophoben Monomere 4-Butoxystyren (**M 2**) und 4-Octylstyren (**M 3**).*

Die Darstellung von 4-Octylstyren (**M 3**) erfolgt analog der Vorschrift von Overberger et al.<sup>67</sup> in einer dreistufigen Synthese. Der Grundstoff ist Phenyl octan, welches nach Friedel-Krafts in para Position mit Essigsäurechlorid acyliert wird. Das Produkt wird anschließend durch



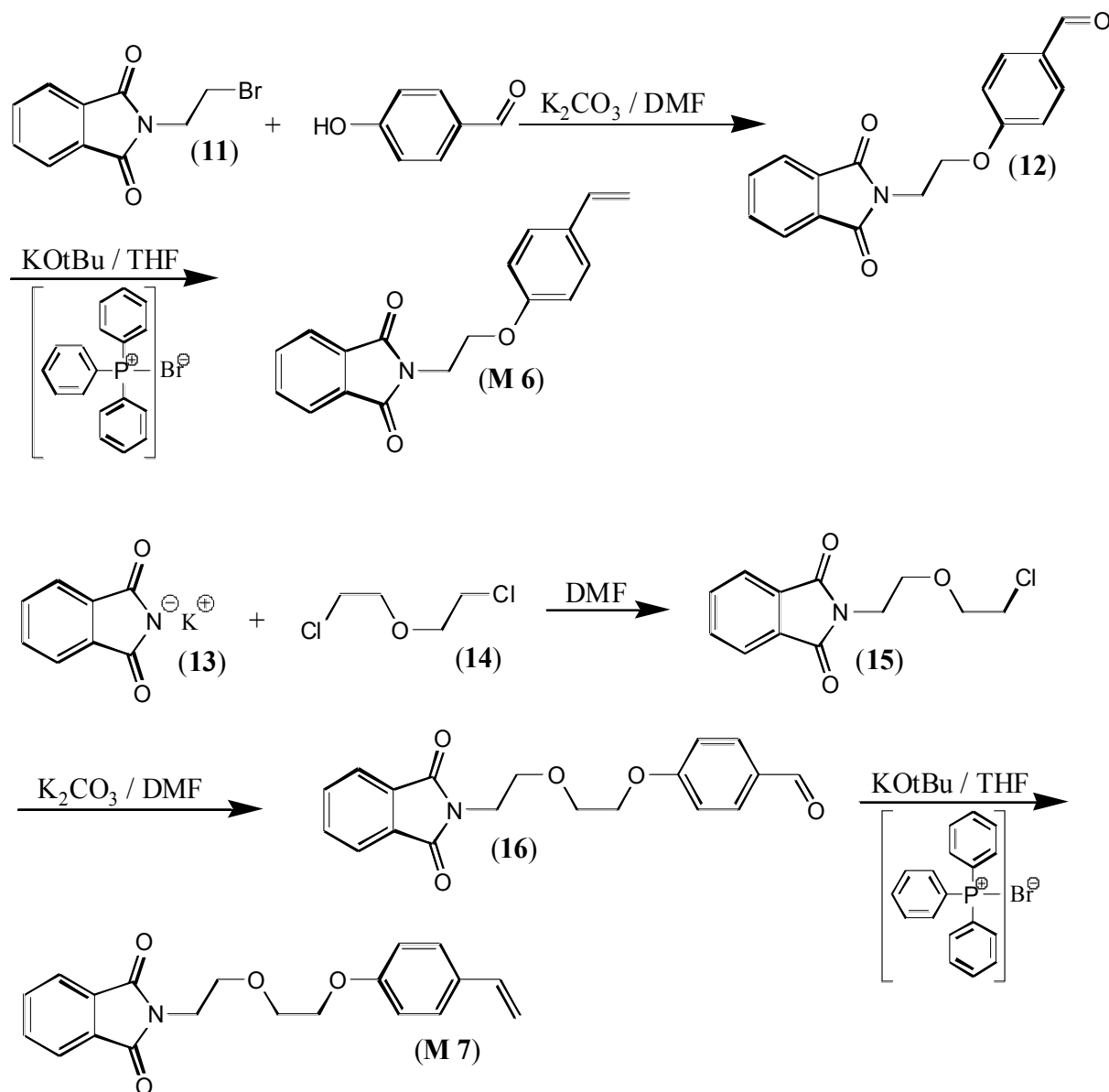
Die Synthese der hydrophilen Monomere Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester (**M 5**) und Essigsäure-2-(4-vinyl-phenoxy)-ethylester (**M 4**) erfolgt auf einer analogen Syntheseroute (siehe *Abbildung 18*). Ausgehend von 2-Chlorethoxyethanol (**5**) bzw. 2-Bromethanol (**8**) findet zunächst jeweils eine säurekatalysierte Veresterung der Hydroxygruppe mit Essigsäureanhydrid statt. Hierbei handelt es sich um eine stark exotherme Reaktion, die im Fall des 2-Chlorethoxyethanol (**5**) nach der Zugabe weniger Tropfen Schwefelsäure einsetzt, beim 2-Bromethanol (**8**) jedoch direkt nach der Zugabe des Essigsäureanhydrids. Offensichtlich enthält das verwendete 2-Bromethanol (**8**) eine ausreichende Menge an Bromwasserstoff um die Reaktion zu katalysieren. Die Aufreinigung der acylierten Produkte (**6**) und (**9**) erfolgt durch Vakuumdestillation. Im nächsten Schritt werden diese in einer Veretherung nach Claisen mit 4-Hydroxybenzaldehyd umgesetzt<sup>69, 70</sup>. Diese Reaktion wird klassischerweise in Aceton als Lösungsmittel und suspendiertem Kaliumcarbonat als Base zur Deprotonierung des Phenols an der Festphase durchgeführt. In diesem speziellen Fall stellte sich heraus, dass die Ausbeuten der Reaktion mit Aceton oder Ethylmethylketon sehr schlecht ausfielen. Erst die Verwendung des polaren, aprotischen Lösungsmittels Dimethylformamid (DMF) führte zu Ausbeuten in einem akzeptablen Bereich von um die 50%. Es ist zu beachten, dass durch den  $-I$  Effekt der Aldehydgruppe des 4-Hydroxybenzaldehyds die Nukleophilie des Phenolatanions deutlich herabgesetzt wird. Der Verlauf der Reaktion wird durch Dünnschichtchromatographie verfolgt und abgebrochen, wenn ein weiterer Reaktionsfortschritt nicht mehr zu erkennen ist. Generell sind die Ausbeuten des Produktes mit der längeren Seitenkette (**7**) besser als die des Produktes mit der Monoethylenglycol-Seitenkette (**10**). Eventuell begünstigen im Fall der längeren Seitenketten intramolekulare Wechselwirkungen der Austrittsgruppe mit dem fünf Kettenglieder entfernten, nukleophilen Sauerstoff die Substitution durch das Phenolat (siehe *Abbildung 19*).



**Abbildung 19:** Nachbargruppeneffekt bei der Reaktion von Essigsäure-2-(2-chlor-ethoxy)-ethylester mit 4-Hydroxybenzaldehyd.

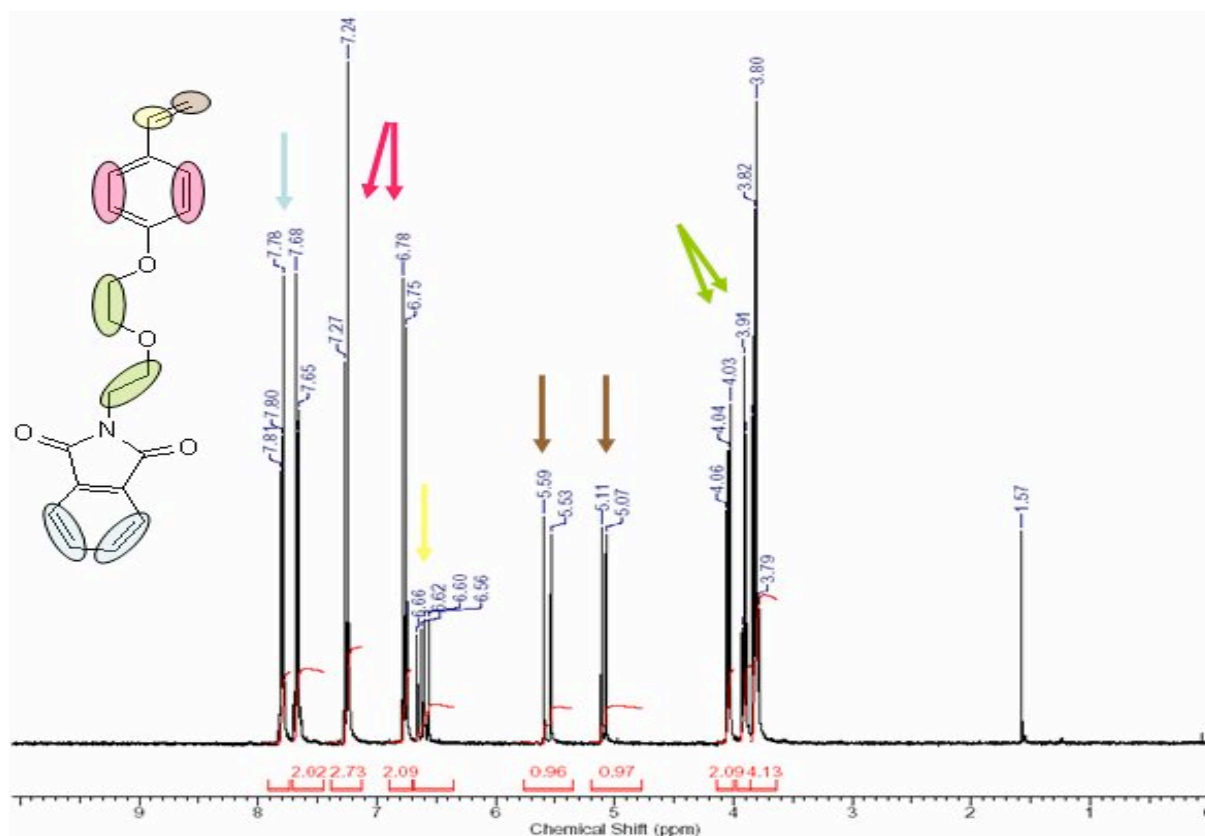
Die letzte Stufe der Synthese ist eine Wittig Olefinierung<sup>71</sup> der Benzaldehydgruppen von (**7**) und (**10**) zu den Styrenderivaten (**M 5**) und (**M 4**). Hierzu deprotoniert man zunächst Methyltriphenylphosphoniumbromid mit Kalium-tert.-butylat in THF zum Ylid, welches

durch seine tiefgelbe Farbe gekennzeichnet ist. Anschließend tropft man die Carbonylverbindung in die Ylidlösung, wobei man durch Kühlung des Reaktionskolbens verhindert, dass sich der Reaktionsansatz aufgrund der exothermen Reaktion nicht zu sehr erwärmt. Sollte ein Dünnschichtchromatogramm der Reaktionslösung noch viel Edukt zeigen, können die Ausbeuten der Reaktion durch Zugabe weiterer, frisch angesetzter Ylidlösung erhöht werden. Die Produkte (**M 4**) und (**M 5**) werden durch Säulenchromatographie gereinigt.



**Abbildung 20:** Darstellung der hydrophilen Monomere 2-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion (**M 7**) und 2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion (**M 6**).

Die Synthese der Monomere 2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion (**M 6**) und 2-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion (**M 7**), an deren Seitenketten sich die Phthalimid-Einheiten befinden, benötigt zwei beziehungsweise drei Stufen. Die Phthalimidgruppe soll später nach dem Aufbau der Polymere aus den Monomeren durch eine polymeranaloge Reaktion zu dem entsprechenden Amin umgesetzt werden, um Polymere mit basischen Eigenschaften zu erhalten. Der Reaktionsweg des Monomers (**M 6**) verläuft über nur zwei Stufen, da das alkylierte Phthalimid (**11**) im Chemikalienhandel erhältlich ist, wohingegen im Fall des Monomers (**M 7**) das analoge Produkt (**15**) erst durch eine Gabrielsynthese<sup>72</sup> hergestellt werden muss. Dazu wird die äquimolare Menge Phthalimid-Kaliumsalz (**13**), die in fünf Portionen aufgeteilt wird, alle anderthalb Stunden zu dem in Dimethylformamid (DMF) gelösten Alkylhalogenid (**14**) gegeben und bei 90 °C gerührt. Nach der Reaktion wird das isolierte Rohprodukt durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt.

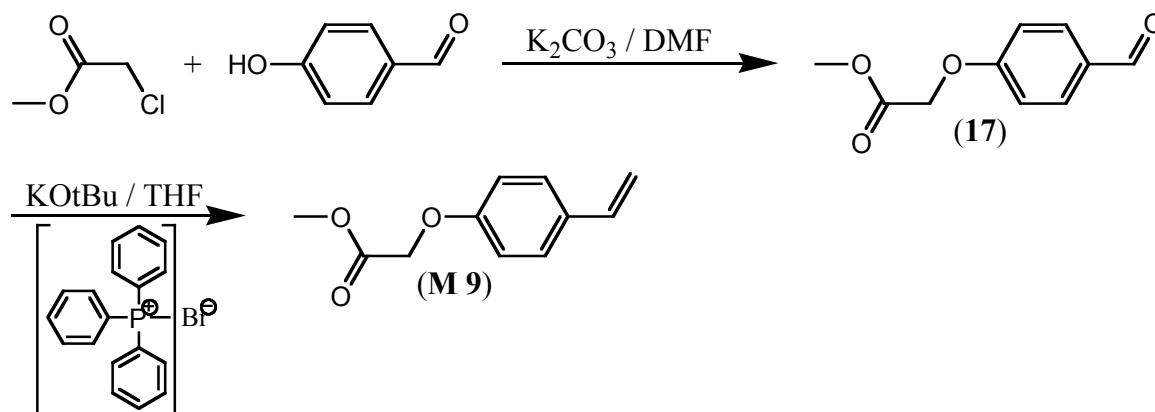


**Abbildung 21:** <sup>1</sup>H NMR Spektrum von 2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion (**M 6**).

Die nächsten Schritte (siehe **Abbildung 20**) sind wieder analog zu denen der Darstellung von Monomer (**M 4**) und (**M 5**), also zunächst die Claisen Veretherung der N-Halogenalkylphthalimide (**11**) und (**15**) mit Hydroxybenzaldehyd und dann die Wittig Olefinierung der Benzaldehydgruppe mit Methyltriphenylphosphoniumbromid zum Styrenderivat (**M 6**) und

(M 7). Erwähnenswert ist, dass das längerkettige N-Halogenalkyl-phthalimid (**15**) erneut die besseren Ausbeuten bei der Veretherung mit dem Hydroxybenzaldehyd im Vergleich zu der kürzerkettigen Verbindung (**11**) liefert, obwohl diese mit dem Bromid eine bessere Abgangsgruppe besitzt.

Des Weiteren kristallisieren die mit der Phthalimidgruppe substituierten Verbindungen durchweg sehr gut, was zur Folge hat, dass die Rohprodukte oft durch Umkristallisation aufgereinigt werden können. In **Abbildung 21** ist das  $^1\text{H}$ NMR Spektrum von 2-(2-(4-Vinylphenoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion (**M 6**) in deuteriertem Chloroform als Lösungsmittel abgebildet. Die Signale der Protonen des Benzenrings der Phthalimidgruppe erscheinen aufgrund der benachbarten zwei Carbonylgruppen am weitesten Tieffeld verschoben in Form eines Triplets und Dubletts bei  $\delta = 7,77$  ppm bzw.  $\delta = 7,68$  ppm. Bei  $\delta = 7,25$  ppm und  $\delta = 6,76$  ppm folgen dann zwei Dublettsignale, die den aromatischen Protonen der Styrengruppe zuzuordnen sind. Die Vinylprotonen spalten in ein doppeltes Dublett bei  $\delta = 6,61$  ppm und zwei einzelne Dubletts bei  $\delta = 5,56$  ppm und  $\delta = 5,09$  ppm auf. Schließlich treten noch die Signale der Methylengruppen des Spacers als zwei Triplets bei  $\delta = 4,04$  und  $\delta = 3,90$  ppm und einem Multiplett bei  $\delta = 3,81$  ppm auf.



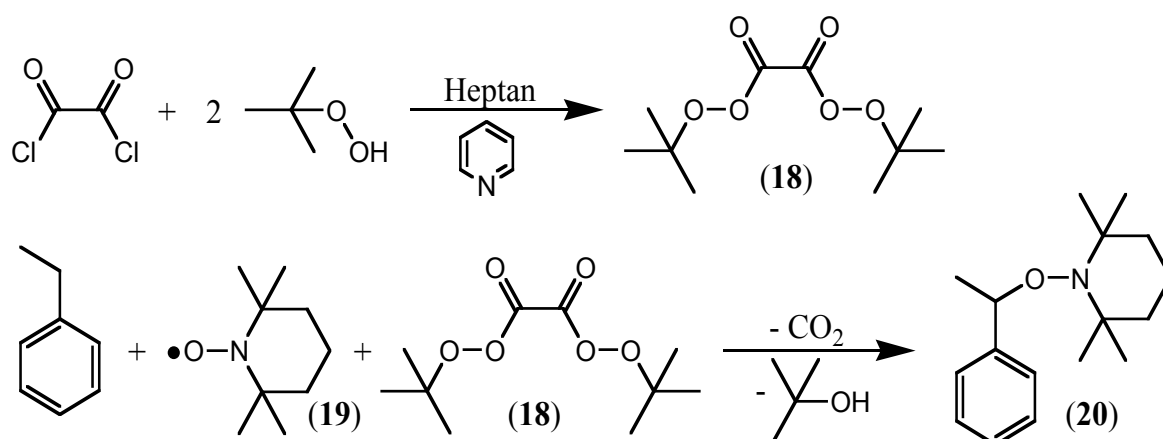
**Abbildung 22:** Synthese des hydrophilen Monomers (4-Vinyl-phenoxy)-essigsäuremethylester (**M 9**).

Die in der **Abbildung 22** schematisierte Herstellung des Monomers (4-Vinyl-phenoxy)-essigsäuremethylester (**M 9**) verläuft ausgehend von Chloressigsäuremethylester, welcher wieder nach Claisen mit 4-Hydroxybenzaldehyd verethert wird um anschließend durch eine Wittig Reaktion den Benzaldehyd (**17**) mit Methyltriphenylphosphoniumbromid zu einer

Vinylgruppe umzusetzen. Alle Reaktionen verlaufen dabei grundsätzlich analog zu den bereits oben beschriebenen.

### Synthese des TEMPO Unimers

Der Aufbau des Initiators (**20**) für die „Nitroxid vermittelte kontrollierte radikalische Polymerisation“ unter Verwendung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyradikalen (TEMPO) kann entweder klassisch zwei Stufen unter Verwendung von Di-tert-butyl-diperoxyoxalat (**18**)<sup>73</sup>, TEMPO und Ethylbenzol erfolgen<sup>74</sup> (siehe *Abbildung 23*), oder durch eine Einstufenreaktion mittels eines Mangan(III)komplexes als Katalysator<sup>75</sup>. Wegen der aufwändigeren Reinigung des Produktes bei der einstufigen Synthese wird auf die dreistufige Syntheseroute zurückgegriffen.

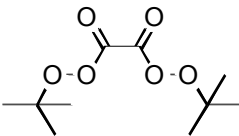
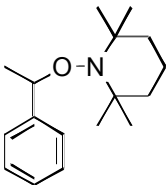
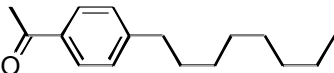
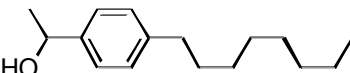
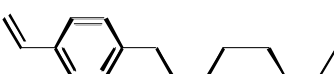
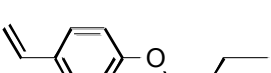




*Abbildung 23: Darstellung des TEMPO Unimers (20).*

Der Begriff TEMPO Unimer spiegelt die Tatsache wieder, dass es sich bei dem Initiator um die rekombinierte Spezies eines Styrenpolymers mit dem Polymerisationsgrad 1 und dem vermittelnden TEMPO Radikal handelt. Die Darstellung des Di-tert-butyl-diperoxyoxalat (**18**) erfolgt durch Zutropfen von Tert-butyl-hydroxyperoxid zu einer gekühlten Lösung von Oxalylchlorid in Heptan mit Pyridin als Säurefänger. Das ausfallende Pyridinhydrochlorid filtert man nach dem Ende der Reaktion ab und kühlt die resultierende Lösung in einem Trockeneis-Aceton-Bad soweit ab, bis schließlich auch das Produkt in Form farbloser Nadeln ausfällt. Diese filtert man aufgrund der Explosionsgefahr vorsichtig ab, wobei mechanische Belastungen tunlichst vermieden werden sollten, und kristallisiert aus Ethanol um. Im

nächsten Schritt wird der Diperester (**18**) mit TEMPO (**19**) und Ethylbenzol, welches gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert, bei 35 °C umgesetzt. Die beim thermischen Zerfall des Peresters erzeugten Radikale abstrahieren ein Wasserstoffatom an der zu Benzenring benachbarten Methylengruppe und das dort resultierende Radikal recombiniert mit dem TEMPO (**19**) zu der Initiatorspezies (**20**). Zu erkennen ist der Reaktionsfortschritt durch eine Abnahme der roten Farbe des Reaktionsansatzes, die durch die persistenten TEMPO Radikale verursacht wird. Nach der Beendigung der Reaktion ist der Ansatz farblos. Die Reaktionslösung wird anschließend eingeeengt und das Produkt aus Ethanol ausgefällt.

**Tabelle 1:** Liste der Ausbeuten aller in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen.

Nummer	Name der Verbindung	Strukturformel	Ausbeute
(18)	Di-tert-butyl-di-peroxyoxalat		n.b.
(20)	2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin		54 %
(3)	1-(4-Octyl-phenyl)-ethanon		71%
(4)	1-(4-Octyl-phenyl)-ethanol		77%
(M 3)	4-Octyl-1-vinyl-benzen		88%
(M 2)	1-Butoxy-4-vinyl-benzen		86%
(9)	Essigsäure-2-brom-ethylester		67 %
(10)	Essigsäure-2(-4-formyl-phenoxy)-ethylester		49%



Nummer	Name der Verbindung	Strukturformel	Ausbeute
(M 4)	Essigsäure-2-(4-vinyl-phenoxy)-ethylester		43 %
(6)	Essigsäure-2-(2-chlor-ethoxy)-ethylester		72 %
(7)	Essigsäure-2-(2-(4-formyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester		33 %
(M 5)	Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester		46 %
(12)	4-(2-(1,3-Dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-ethoxy)-benzaldehyd		36 %
(M 6)	2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion		43 %
(15)	2-(2-(2-Chlor-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion		83 %
(16)	4-(2-(2-(1,3-Dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-ethoxy)-ethoxy)-benzaldehyd		55 %
(M 7)	2-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion		74 %
(17)	(4-Formyl-phenoxy)-essigsäuremethylester		22 %
(M 9)	(4-Vinyl-phenoxy)-essigsäuremethylester		23 %



Kontrolle über die Polymerisation vermindert oder sogar unterbindet. Dazu kocht man das Diglyme mit einer Kupfer(I)chloridlösung und destilliert über Kaliumhydroxid<sup>77</sup>.

Für die Polymerisation wird das Monomer, das TEMPO Unimer und ein Rührfisch, sowie eventuelles Lösungsmittel in ein Schlenkrohr gegeben und dieses mit einem Glasstopfen verschlossen. Um den Polymerisationsansatz in eine Argonatmosphäre zu überführen und Reste von Sauerstoff zu entfernen, wird die so genannte „freeze-pump-thaw“ Technik angewandt. Der Inhalt des Schlenkrohrs wird dazu mittels flüssigen Stickstoffs eingefroren und anschließend ein Ölpumpenvakuum angelegt. Der Kolbeninhalt wird für eine halbe Stunde in gefrorenem Zustand im Vakuum belassen und dann aufgetaut, wobei eine Gasentwicklung in dem Gemisch aus flüssigem und gefrorenen Anteilen zu beobachten ist, die nach dem vollständigen Auftauen des Inhalts wieder verschwindet. Nach dem Auftauen wird der Kolben mit Argon geflutet, der Inhalt erneut eingefroren und die Prozedur von neuem durchgeführt, wobei man den Zyklus insgesamt dreimal wiederholt. Anschließend kann der Schlenkkolben für die Polymerisation in ein auf 120 °C bis 125 °C geheiztes Ölbad überführt werden. Die Dauer der Polymerisation richtet sich nach der Art des Monomers und der Verwendung eines Lösungsmittels. So ist bei der Polymerisation von Styren in Substanz bereits nach 16 Stunden eine Vergelung des Ansatzes zu beobachten, wohingegen Monomere mit sperrigeren Substituenten, wie das 4-Butoxystyren oder das 4-Octylstyren auch nach 24 Stunden noch keine Tendenz diesbezüglich zeigen. Auswirkungen der eintretenden Vergelung auf die Polydispersität des Polymers konnten nicht festgestellt werden. Bei Polymerisationen in Lösung ist aufgrund der höheren Verdünnung der Monomere generell eine längere Polymerisationsdauer zu veranschlagen. Ein Zeitraum von 4 bis 5 Tagen erweist sich hierbei als guter Kompromiss zwischen Zeitaufwand und Fortschritt der Polymerisation.

Die Reinigung der Polymere erfolgte Umfällen. Hierzu wird das mit Monomer verunreinigte Polymer in einem sowohl für das Monomer als auch für das Polymer guten Lösungsmittel gelöst und diese Lösung dann zu einem Überschuss eines anderen Lösungsmittels getropft, welches ein schlechtes Lösungsmittel für das Polymer jedoch ein Besseres für das Monomer darstellt. Das ausgefällte Polymer wird von der Lösung durch Zentrifugation abgetrennt und der Vorgang solange wiederholt bis analytisch kein Monomer mehr im Polymer zu finden ist, was meistens nach drei bis vier Durchgängen der Fall war. Bei den in **Tabelle 2** aufgelisteten Polymeren kann zumeist Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel und Methanol, Wasser oder Aceton als Fällungsmittel verwendet werden. Dabei liegen die Gewichtsmittel der dargestellten Homopolymere zwischen 16000 g/mol und 64000 g/mol mit Polydispersitäten im Bereich zwischen 1,14 und 1,8. In der Regel liegt die Polydispersität jedoch bei Werten

unter 1,3 und somit auch deutlich unterhalb eines Werts von 1,5, welcher als obere Grenze für eine kontrollierte Polymerisation angesehen wird<sup>50</sup>.

**Table 2:** Liste der Homopolymere mit deren Molekulargewichten und Polydispersitäten.

Monomer	Name	Gewichtsmittel $M_w$ [g/mol]	Polydispersität
(M 3)	Poly(4-octylstyren)	44840	1,18
(M 3)	Poly(4-octylstyren)	46870	1,2
(M 3)	Poly(4-octylstyren)	32800	1,196
(M 3)	Poly(4-octylstyren)	17570	1,21
(M 3)	Poly(4-octylstyren)	58030	1,6
(M 3)	Poly(4-octylstyren)	59010	1,23
(M 3)	Poly(4-octylstyren)	64080	1,896
(M 3)	Poly(4-octylstyren)	52430	1,23
(M 3)	Poly(4-octylstyren)	18870	1,22
(M 2)	Poly(4-butoxystyren)	46380	1,16
(M 2)	Poly(4-butoxystyren)	35320	1,21
(M 2)	Poly(4-butoxystyren)	16000	1,21
(M 2)	Poly(4-butoxystyren)	58070	1,3
(M 2)	Poly(4-butoxystyren)	58930	1,21
(M 2)	Poly(4-butoxystyren)	51118	1,27
(M 2)	Poly(4-butoxystyren)	45760	1,15
(M 1)	Poly(styren)	56600	1,14
(M 1)	Poly(styren)	33510	1,16
(M 7)	Poly(2-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion)	45450	6,06
(M 4)	Poly(essigsäure-2-(4-vinyl-phenoxy)-ethylester)	35760	1,82
(M 5)	Poly(essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester)	39810	1,53
(M 5)	Poly(essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester)	24000	1,29

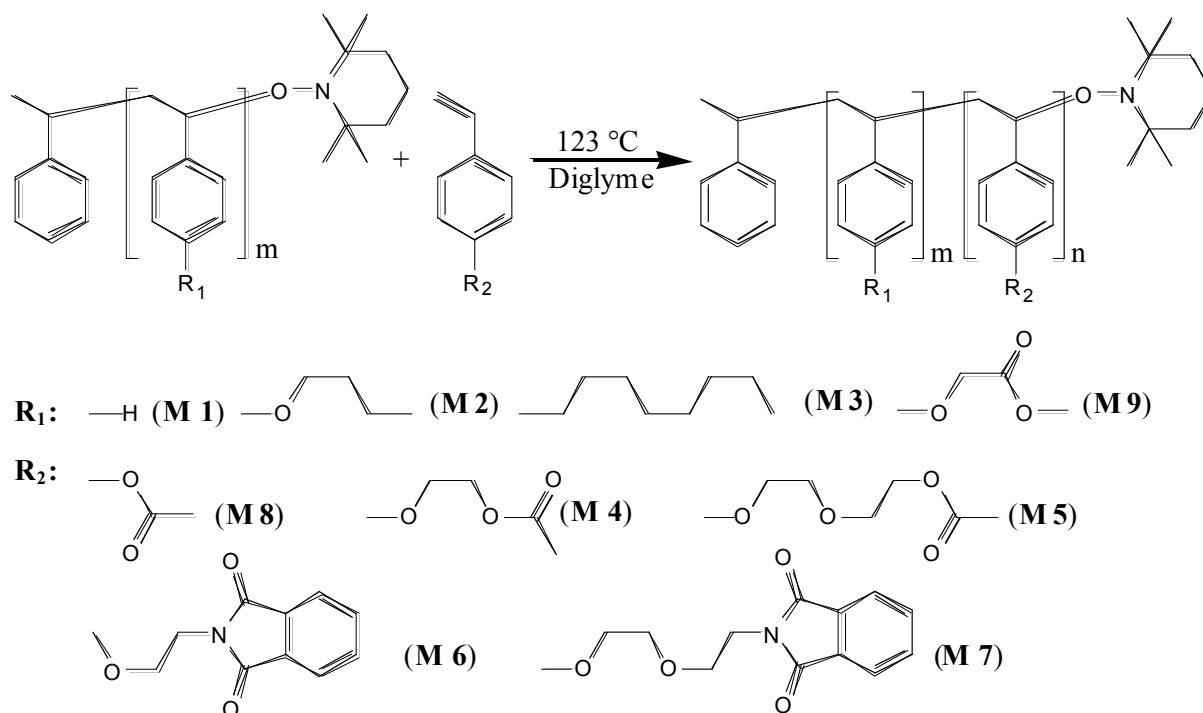
Bei Homopolymeren mit einer Polydispersität oberhalb dieses Grenzwertes, beispielsweise bei dem Poly(4-octylstyren) mit einem  $M_w$  von 64000 g/mol und einem PDI von 1,89, ist anzunehmen, dass bei der Präparation des Polymerisationsansatzes Fehler unterlaufen sind. Beispiel hierfür wäre eine nicht vollständige Entfernung des Sauerstoffs aus der Probe. Alle

vergleichbaren Homopolymerisationen des Monomeren lieferten Polymere mit niedrigerem PDI und vergleichbarem Molekulargewicht.

Tendenziell zeigen in Lösung polymerisierte Proben eine breitere Molekulargewichtsverteilung als Proben, die in Substanz polymerisiert wurden. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Polymerisation in Lösung über einen erheblich längeren Zeitraum abläuft, so dass Nebenreaktionen, die zu einem Abbruch oder einer Übertragung der Ketten führen können, wahrscheinlicher werden. Was die Einstellung der Molekulargewichte betrifft, so spielen das Verhältnis von Unimer zu Monomer und der Umsatz der Reaktion die entscheidende Rolle. So wurde bei einer Polymerisation von 4-Butoxystyren in Substanz durch Auswiegen des erhaltenen Polymers ein Umsatz des Monomers von 59% bestimmt. Vor der Polymerisation wurde das Verhältnis von Unimer zu Monomer so gewählt, dass bei 100% Umsatz und den Bedingungen einer idealen lebenden Polymerisation ein Polymer mit einem Gewichtsmittel von  $M_w = 70000 \text{ g/mol}$  und bei 59% Umsatz von  $M_w = 41300 \text{ g/mol}$  zu erwarten gewesen wäre. Aus GPC Daten wurde letztendlich das tatsächliche Gewichtsmittel zu  $M_w = 35320 \text{ g/mol}$  bestimmt, also einem Wert leicht unterhalb des zu erwarteten Wertes, was bei einer in Wirklichkeit nicht ganz idealen lebenden Polymerisation nicht verwunderlich ist. Insgesamt gesehen lassen sich die erzielten Gewichtsmittel bei gleichen Monomeren und Polymerisationsparametern gut reproduzieren, wobei es dabei keine Rolle spielt, ob in Lösung oder Substanz polymerisiert wird.

## Aufbau der Blockcopolymeren

Die mit dem TEMPO Unimer polymerisierten Homopolymere tragen nach deren Isolierung eine Nitroxidfunktion an ihrem Kettenende, durch die thermisch eine weitere Polymerisation initiiert werden kann. Somit fungieren die Homopolymere als Makroinitiator und können zum Aufbau von Blockcopolymeren genutzt werden<sup>68, 78, 79</sup>. Dazu wird das zuvor isolierte Homopolymer einfach mit einem zweiten Monomer gemischt, eventuell ein Lösungsmittel hinzugefügt und diese Lösungen zur Polymerisation unter Sauerstoffausschluss erneut auf 123 °C erwärmt (siehe **Abbildung 25**). Die Polymerisationen der Makroinitiatoren (**HP 1**), (**HP 2**) und (**HP 3**) mit Acetoxystyren (**M 8**) können in Substanz durchgeführt werden, da der Makroinitiator im Monomer löslich ist.



**Abbildung 25:** Schematische Darstellung des Aufbaus von Blockcopolymeren.

Üblicherweise werden in dieser Arbeit zuerst die hydrophoben Homopolymere aus den Monomeren (**M 1**), (**M 2**) und (**M 3**) dargestellt, die dann als Makroinitiatoren verwendet werden, da diesen Monomeren eine einfachere Synthese mit höheren Ausbeuten zugrunde liegt. Des Weiteren lassen sich diese Monomere in Substanz polymerisieren, was ebenfalls zu höheren Ausbeuten und einer großen Zeitersparnis führt. Zu den in Diglyme gelösten Makroinitiatoren wird dann die dreifache Menge an hydrophilem Monomer gegeben um

daraus Blockcopolymere mit einem ungefähr gleichen Blocklängenverhältnis zu erhalten. Dieser Wert stellt eine rein empirische Größe dar und bezieht sich auf die verwendeten Monomere und Polymerisationen in Lösungsmittel über einen Zeitraum von fünf Tagen. Die daraus erhaltenen Polymere sind in **Tabelle 3** aufgelistet, wobei nicht alle in dem besagten 3:1 Verhältnis polymerisiert wurden. Die Gewichtsmittel der dargestellten Blockcopolymere variieren zwischen 35000 g/mol und 115000 g/mol und zeigen Polydispersitäten, die mit wenigen Ausnahmen deutlich unter einem Wert von 1,4 liegen.

**Tabelle 3:** Liste der nicht polymeranalog umgesetzten Blockcopolymere und deren Molekulargewichte, Polydispersität und Blocklängenverhältnisse (aus  $^1\text{HNMR}$  Daten). Die mit <sup>a)</sup> gekennzeichneten Molekulargewichte wurden aus den entsprechenden Molekulargewichten der polymeranalog umgesetzten Polymere (siehe **Tabelle 4**) unter Verwendung der Blocklängenverhältnisse berechnet. Die Verhältnisse der Blocklängen der mit <sup>b)</sup> gekennzeichneten Blockcopolymer stammen aus den Daten der entsprechend polymeranalog umgesetzten Polymere unter der Annahme, dass sich Verhältnisse durch die Reaktionen nicht ändern.

Monomer Name		M <sub>w</sub> [g/mol]	PDI	Verhältnis der Blocklängen
(BC 1)	Poly((styren)- <i>b</i> -(essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester))	66440	1,27	2,65/1
(BC 1)	Poly((essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester)- <i>b</i> -(styren))	63340	1,35	1,60/1
(BC 2)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester))	47740	1,21	1,95/1
(BC 2)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester))	65900	1,32	1/0,69 <sup>b)</sup>
(BC 2)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester))	74270	1,22	1,82/1 <sup>b)</sup>
(BC 2)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester))	114600	1,45	1/0,96 <sup>b)</sup>
(BC 3)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester))	91460	1,38	1/0,96
(BC 3)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester))	85040	1,33	1/0,80
(BC 3)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester))	52503 <sup>a)</sup>	n.b.	1/0,30 <sup>b)</sup>
(BC 3)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester))	49870	1,19	6,92/1
(BC 3)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester))	64272 <sup>a)</sup>	n.b.	1/1,20 <sup>b)</sup>

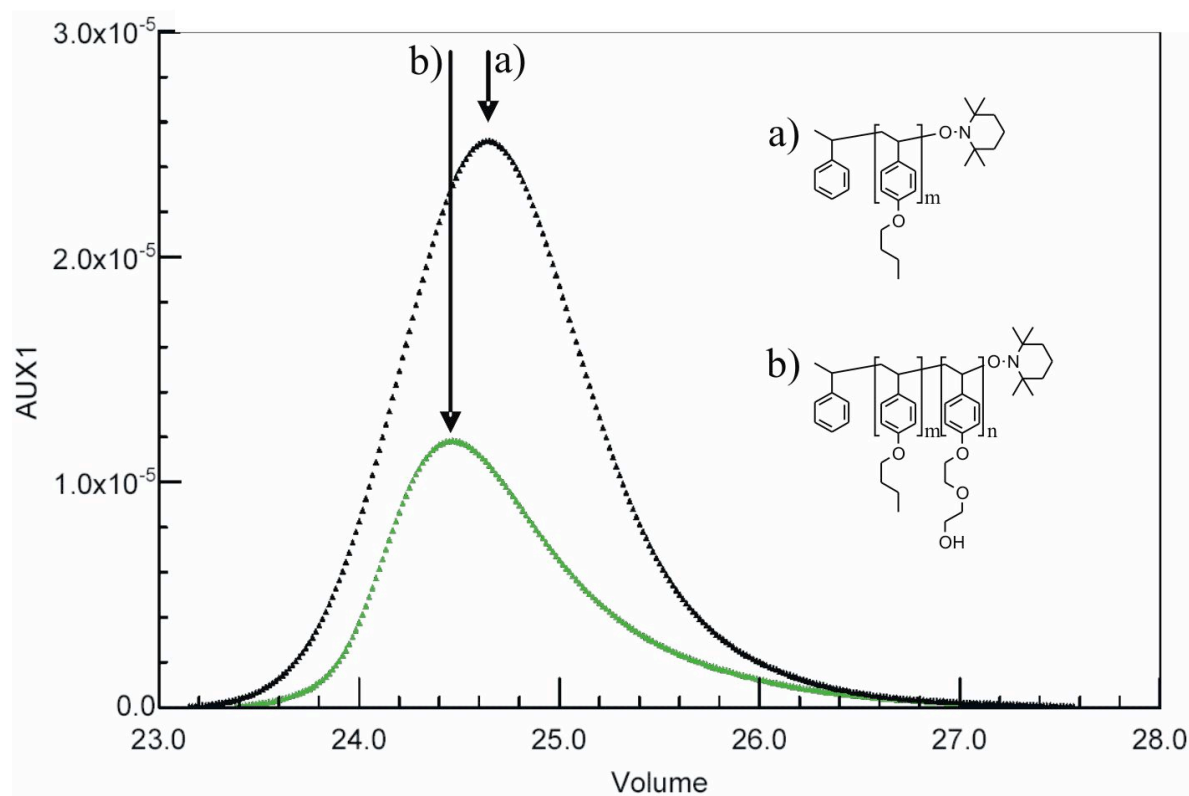
Monomer	Name	M <sub>w</sub> [g/mol]	PDI	Verhältnis der Blocklängen
(BC 4)	Poly((styren)- <i>b</i> -(essigsäure-2-(4-vinylphenoxy)-ethylester))	47570	1,34	4,64/1
(BC 5)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(essigsäure-2-(4-vinylphenoxy)-ethylester))	47160	1,43	1/0,4
(BC 6)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(essigsäure-2-(4-vinylphenoxy)-ethylester))	64880	1,5	1,08/1
(BC 7)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion))	36130	4,1	n.b.
(BC 8)	Poly((styren)- <i>b</i> -(2-(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion))	88870	1,34	1/0,38
(BC 9)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(2-(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion))	88950	1,21	1,07/1 <sup>b)</sup>
(BC 9)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(2-(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion))	98920	1,48	0,91/1
(BC 10)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(2-(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion))	72300	1,56	1,09/1
(BC 10)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(2-(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion))	90630	1,49	n.b.
(BC 11)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(4-acetoxystyren))	69760	1,45	1/0,73 <sup>b)</sup>
(BC 12)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(4-acetoxystyren))	35250	1,26	1/1,37
(BC 13)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(4-Vinylphenoxy)-essigsäuremethylester))	83390	1,72	0,73/1

Eine Verwendung des hydrophoben Monomers zum Aufbau der als Makroinitiator fungierenden Homopolymere ist jedoch nicht zwingend notwendig, auch die Makroinitiatoren aus den hydrophilen Monomeren liefern Blockcopolymere mit vergleichbar guten Eigenschaften. Ein Beispiel hierfür ist das Blockcopolymer Poly((essigsäure-2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethylester)-*block*-(styren)) (BC 1) mit einem Molekulargewicht von MW = 63340 g/mol und einer engen Molekulargewichtsverteilung von PDI = 1,35.

Der erfolgreiche Aufbau eines zweiten Blocks auf einen Makroinitiator wird routinemäßig durch Messung der Molekulargewichtsverteilung mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) und der Analyse des thermischen Verhaltens durch Differentialkalorimetrie (DSC)



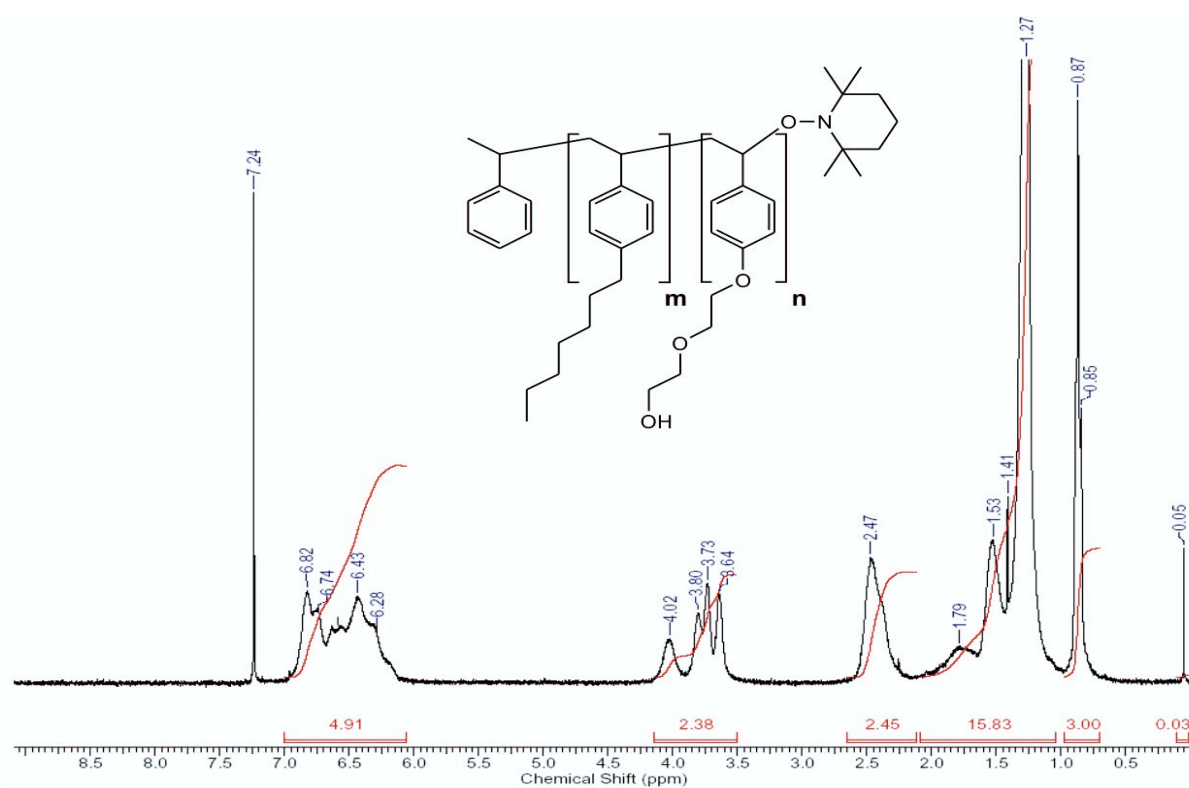
charakterisiert. **Abbildung 26** zeigt ein solches Elugramm für den Makroinitiator Poly(4-butoxystyren) (**HP 2**) und das resultierende Blockcopolymer Poly((4-butoxystyren)-*block*-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (**BC 14**). Zu erkennen ist eine deutliche Abnahme des Eluationsvolumens vom Makroinitiator zum Blockcopolymer, was auf ein höheres Molekulargewicht des Blockcopolymeren im Vergleich zum Makroinitiator hinweist. Außerdem ist sowohl die Molekulargewichtsverteilung des Makroinitiators als auch die des Blockcopolymeren monomodal, so dass das Vorliegen eines Polymerblends nahezu ausgeschlossen ist. Um hierüber Sicherheit zu erlangen sollte das Thermogramm bei amorphen Blockcopolymeren zwei Glasübergangstemperaturen zeigen und somit eine Mikrophasenseparation der beiden Blöcke. Die Polydispersität des Makroinitiators und des Blockcopolymeren sollten im Idealfall möglichst weit unterhalb eines Wertes von 1,5 liegen, der als Grenze für eine lebende Polymerisation angesehen wird.



**Abbildung 26:** GPC Elugramm von (**BC 14**) und dem zugehörigen Makroinitiator (**HP 2**).

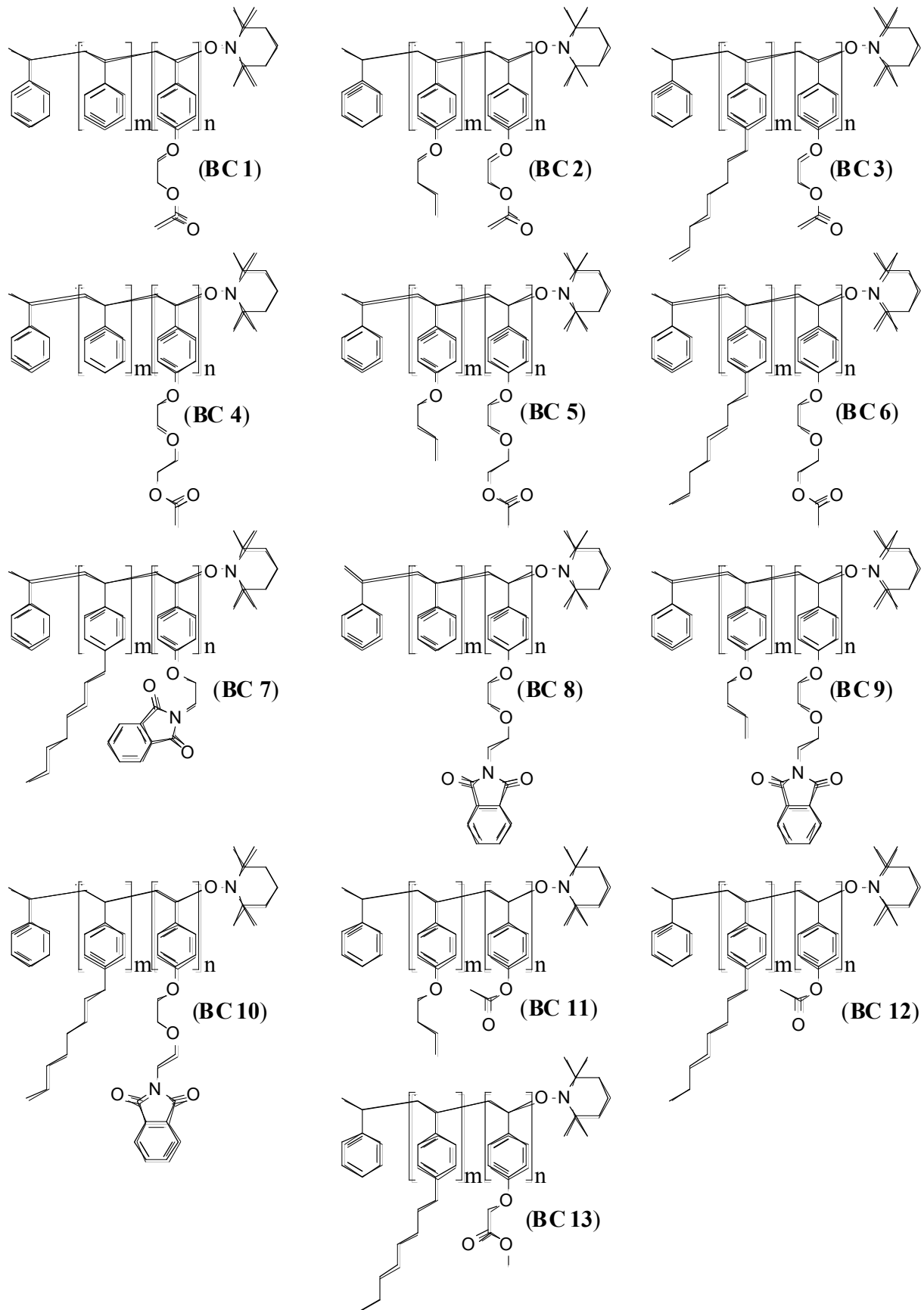
Die Verhältnisse der Blocklängen der Polymere werden durch  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie bestimmt. Dazu wird die Integration eines Peaks, der eindeutig einem Block zugeordnet werden kann, normiert und in Verhältnis zu Integralen des zweiten Blocks gesetzt. In **Abbildung 27** ist ein solches Spektrum von Poly((4-Octylstyren)-*block*-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (**BC 15**) dargestellt. Man erkennt die im Vergleich zu

niedermolekularen Stoffen größere Linienbreite, die durch die zu langsame Mittelung des lokalen Feldes durch Segmentbewegungen entsteht<sup>80</sup>. Normiert werden die Integrale auf den Tripletpeak der Methylgruppe der Octylseitenkette des hydrophoben Blocks bei  $\delta = 0,87$  ppm, dessen Integral entsprechend der Anzahl der Protonen auf den Wert drei gesetzt wird. Als Vergleichsgröße eignen sich beispielsweise die Signale von  $\delta = 4,02$  ppm bis  $\delta = 3,64$  ppm, die den acht Methylenprotonen der Diethylenglycolseitenkette des hydrophilen Blocks zuzuordnen sind. Aus dem Tatsächlichen Wert dieses Integrals von 2,38 ergibt sich für diese Blockcopolymer ein Blocklängenverhältnis des hydrophoben zum hydrophilen Block von 3,4/1.



**Abbildung 27:** <sup>1</sup>H NMR Spektrum von Poly((4-Octylstyren)-block-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol) (BC 15).

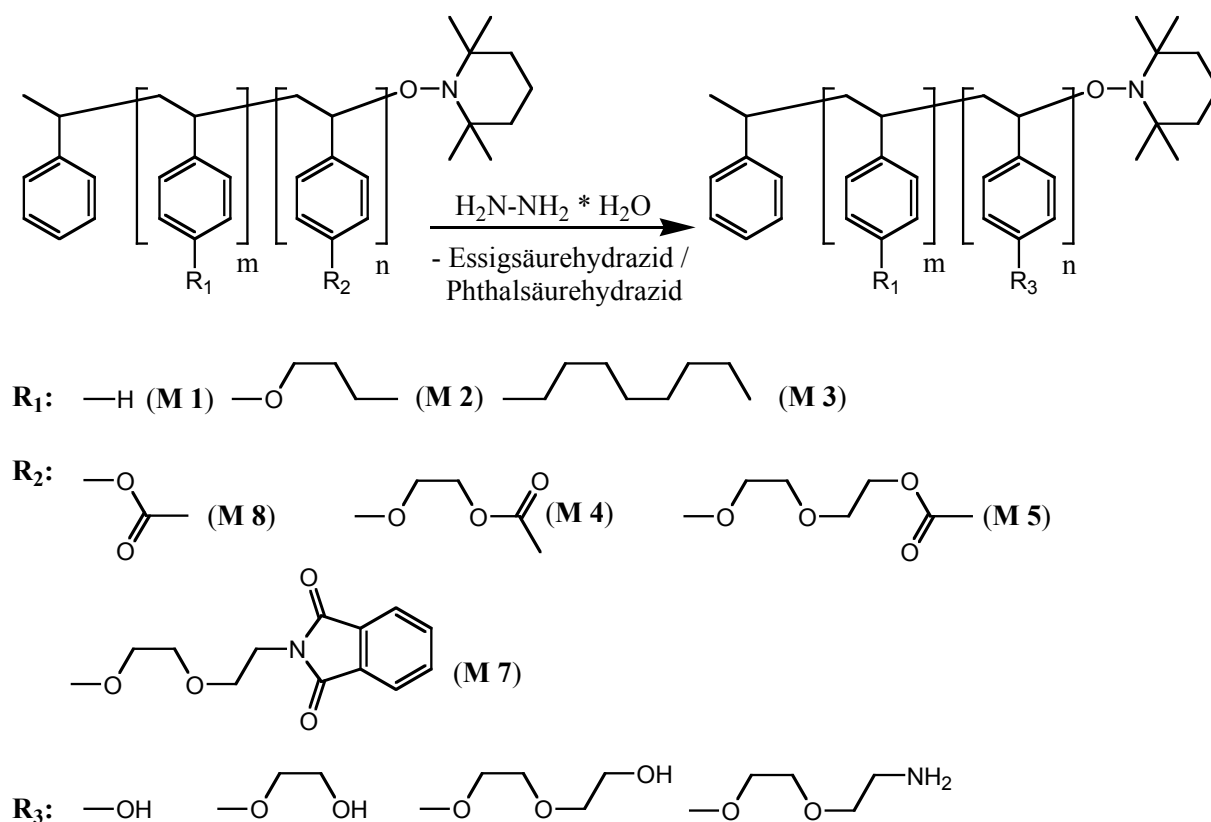
Eine grafische Übersicht über alle dargestellten Blockcopolymer, deren Schutzgruppen noch nicht polymeranalog abgespalten sind, liefert **Abbildung 28**.



**Abbildung 28:** Grafische Übersicht der geschützten Blockcopolymeren.

## Polymeranalogue Reaktionen

Nach der Synthese der amphiphilen Blockcopolymere können die Ester- bzw. Phthalimidgruppen, die in den hydrophilen Blöcken enthalten sind, polymeranalog abgespalten werden. Diese dienen bis dahin einerseits zur Herabsetzung der Polarität der hydrophilen Monomere, um so eine bessere Löslichkeitsvermittlung zwischen hydrophoben Makroinitiator und hydrophilem Monomer zu erreichen. Andererseits ist eine kontrollierte TEMPO Polymerisation von Monomeren mit Aminogruppen schwierig, wenn nicht unmöglich, weshalb die entsprechenden Phthalimide eingesetzt werden. Die Spaltungen der Ester und Phthalimide erfolgt gleichermaßen durch Hydrazinolyse, die im Fall der Ester einfacher zu bewerkstelligen ist als bei der Umsetzung der Phthalimide zu den Aminen. Der Grund hierfür ist das zwischenzeitliche Auftreten der Aminhydrochloride, die aufgrund der gesteigerten Amphiphilie der Blockcopolymere sehr schwer in Lösung gebracht werden können. Das wiederum hat zur Folge, dass das Abgespaltene Phthalhydrazid, welches ebenfalls schwer löslich ist, kaum vom entschützten Polymer abgetrennt werden kann.



**Abbildung 29:** Schematische Darstellung der polymeranalogen Umsetzungen der Essigsäureester und Phthalimide zu den Hydroxyverbindungen und Aminen.

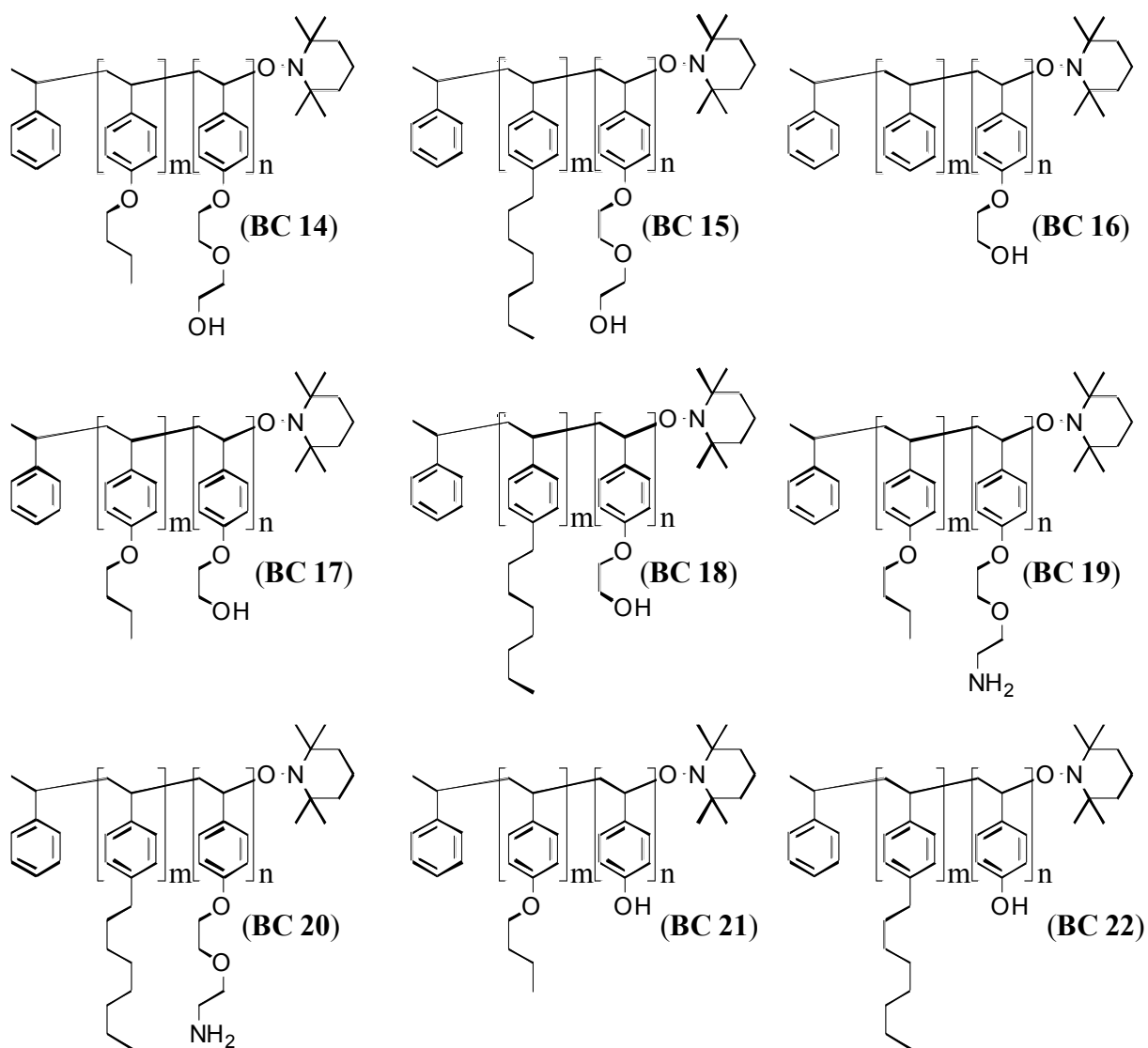
Die erhaltenen Polymere mit ihren Aminogruppen und Hydroxygruppen dienen zur Herstellung von dünnen Filmen, die an ihrer Oberfläche durch gezielten Einfluss von polaren und unpolaren Wechselwirkungen strukturiert werden können. In Folge dieser Strukturierung segregieren die funktionellen Gruppen an die Filmoberfläche und ermöglichen eine Oberflächenmodifizierung durch kovalente und nicht kovalente Anbindung verschiedener Materialien.

Die Hydrazinolyse der Estergruppen der Polymere, die Segmente aus den Monomeren (**M 4**), (**M 5**) und (**M 8**) beinhalten, erfolgt durch einfaches Lösen der Polymere in Tetrahydrofuran, Zugabe eines zehnfachen molaren Überschusses an Hydrazinhydrat und dem Kochen der Lösung unter Rückfluss für 16 Stunden. Während der Reaktion ist eine Veränderung des Löslichkeitsverhaltens des Polymers zu beobachten, die Reaktionslösung wird infolge der Abspaltung milchig trüb. Nach der Reaktion trennt man das Essigsäurehydrazid durch Umfällen aus THF in Methanol ab.

Die Freisetzung der Aminogruppen durch Abspaltung von Phthalsäurehydrazid wird nach der Methode von Ing und Manske<sup>81, 82</sup> durchgeführt. Zunächst wird das Blockcopolymer in einer Mischung aus Dimethoxyethanol und Ethanol gelöst. Dabei wird der Anteil an Ethanol so hoch gewählt, dass das Polymer gerade noch in Lösung bleibt. Der Zweck ist die möglichst gute Stabilisierung der intermediär entstehenden Aminohydrochloridionen, um so das ausgefallene Phthalsäurehydrazid durch Filtration abtrennen zu können. Nach der Lösung des Polymers wird die Lösung mit einem Überschuss an Hydrazinhydrat versetzt und unter Rückfluss gekocht, woraufhin die 4-Alkylamino-phthalazone-(1) gebildet werden. Im Zuge der Reaktion kommt es auch hier zu Wechseln in der Löslichkeit des Polymers, welches sich durch Ausfallen aus der Lösung und anschließendes wieder in Lösung gehen gekennzeichnet ist. Die 4-Alkylamino-phthalazone-(1) werden dann durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure gespalten und das ausgefallene, gequollene Polymer zentrifugiert. Die Aminohydrochloride werden in THF gegeben, eine gesättigte  $K_2CO_3$  Lösung zugegeben und die Mischung gerührt um die Amine zu erhalten. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und das Polymer in Hexan ausgefällt. Für eine längere Lagerung empfiehlt es sich, das Polymer in Form der Hydrochloride aufzubewahren, da das freie Amin zur Vernetzung neigt und deshalb erst kurz vor der Verwendung aus den Hydrochloriden hergestellt werden sollte. In **Tabelle 4** sind alle polymeranalog umgesetzten Blockcopolymere mit ihren Eigenschaften aufgelistet und in **Abbildung 30** die Strukturformeln dargestellt.

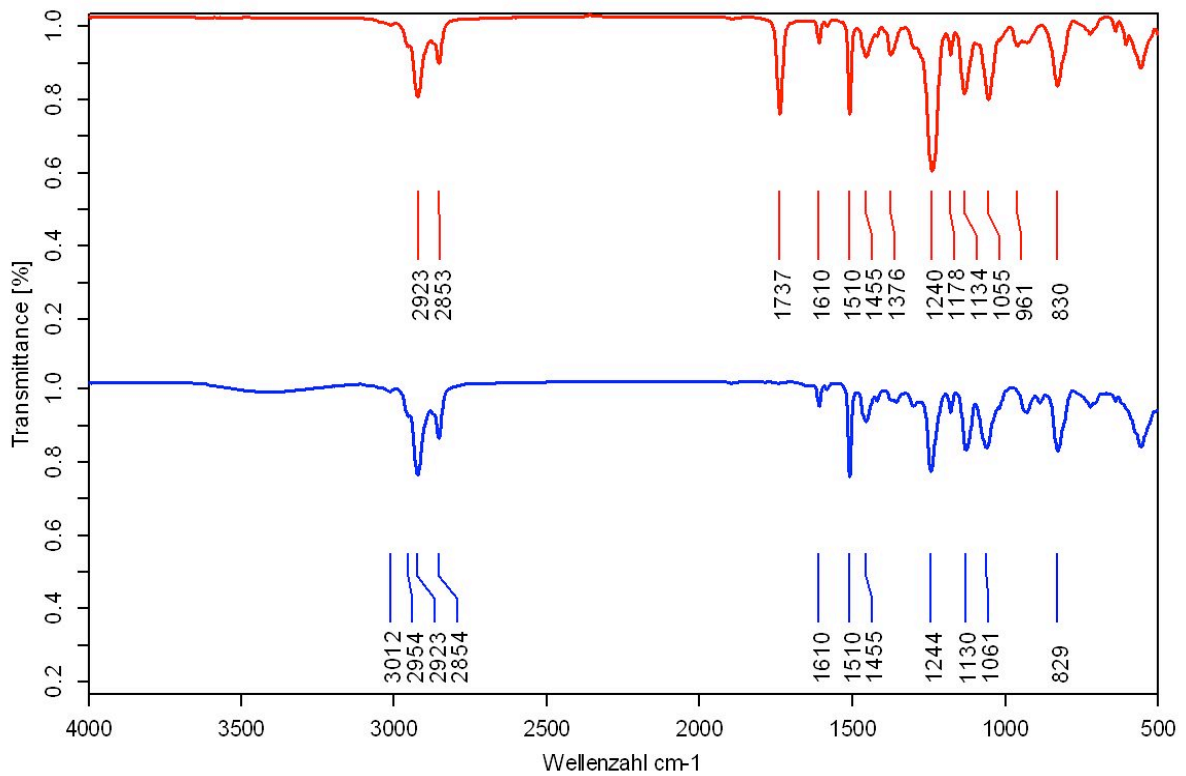
**Tabelle 4:** Liste der polymeranalog umgesetzten Blockcopolymere und deren Molekulargewichte, Polydispersitäten und Blocklängenverhältnisse (aus  $^1\text{HNMR}$  Daten). Die mit <sup>a)</sup> gekennzeichneten Molekulargewichte wurden aus den entsprechenden Molekulargewichten der nicht polymeranalog umgesetzten Polymere (siehe **Tabelle 3**) unter Verwendung der Blocklängenverhältnisse berechnet. Die Verhältnisse der Blocklängen der mit <sup>b)</sup> gekennzeichneten Blockcopolymer stammen aus den Daten der entsprechend polymeranalog umgesetzten Polymere unter der Annahme, dass sich Verhältnisse durch die Reaktionen nicht ändern.

Nr.	Name	M <sub>w</sub>	PDI	Verhältnis der Blocklängen
(BC 14)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethanol))	61501 <sup>a)</sup>	n.b.	1/0,69
(BC 14)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethanol))	128800	1,083	1/0,96
(BC 14)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethanol))	49200	1,191	1,95/1 <sup>b)</sup>
(BC 14)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethanol))	69760	1,45	1,82/1
(BC 15)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethanol))	96740	1,219	1/0,86
(BC 15)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethanol))	80940	1,203	1/0,71
(BC 15)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethanol))	50240	1,10	1/0,30
(BC 15)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethanol))	58020	1,33	1/1,20
(BC 16)	Poly((styren)- <i>b</i> -(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethylamin))	69980 <sup>a)</sup>	n.b.	1/0,38 <sup>b)</sup>
(BC 17)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethylamin))	66754 <sup>a)</sup>	n.b.	1,07/1 <sup>b)</sup>
(BC 18)	Poly((styren)- <i>b</i> -(2-(4-vinylphenoxy)-ethanol))	59230	1,18	4,64/1 <sup>b)</sup>
(BC 19)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(2-(4-vinylphenoxy)-ethanol))	69430	1,195	1/0,40
(BC 20)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(2-(4-vinylphenoxy)-ethanol))	61040	1,22	1,08/1 <sup>b)</sup>
(BC 21)	Poly((4-butoxystyren)- <i>b</i> -(4-hydroxystyren))	62513 <sup>a)</sup>	n.b.	1/0,73
(BC 22)	Poly((4-octylstyren)- <i>b</i> -(4-hydroxystyren))	28780	1,34	1/1,37 <sup>b)</sup>



**Abbildung 30:** Strukturformeln aller polymeranalog umgesetzten Blockcopolymeren.

Nachweisen lassen sich die erfolgreichen Abspaltungen der Schutzgruppen auf verschiedene Weise. **Abbildung 31** zeigt das Infrarotspektrum des Blockcopolymeren Poly((4-Octylstyren)-block-(Essigsäure-2-(2-(4-Vinylphenoxy)ethoxy)ethylester)) (**BC 6**) (rotes Spektrum) mit einer Essigsäureestergruppe im hydrophilen Block. Das IR-Spektrum dieses Polymeren zeigt folgerichtig eine Carbonylbande bei  $1737\text{ cm}^{-1}$ . Das durch die Hydrazinolyse erhaltene Polymer Poly((4-Octylstyren)-block-(2-(2-(4-Vinylphenoxy)ethoxy)ethanol)) (**BC 15**) (rotes Spektrum) zeigt diese Bande nicht mehr, dafür allerdings eine neue, breite Bande bei  $3400\text{ cm}^{-1}$ , die zu der freigesetzten Hydroxyfunktion gehört.



**Abbildung 31:** IR-Spektrum von *Poly((4-Octylstyren)-block-(Essigsäure-2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethylester))* (**BC 6**) (rotes Spektrum) und des polymeranalog umgesetzten Blockcopolymers (**BC 15**) (blaues Spektrum).



## 4 Charakterisierungen

### Untersuchung des thermischen Verhaltens der Polymere

Die in diesem Kapitel aufgelisteten Glasübergangstemperaturen wurden alle mit einem Differentialkalorimeter („differential scanning calorimeter“ DSC) bestimmt. Bei der Glasübergangstemperatur handelt es sich um einen so genannten Übergang „zweiter Ordnung“, der sich durch eine Stufe im Verlauf des Thermogramms bemerkbar macht, wohingegen Übergänge „erster Ordnung“ wie Kristallisationen einen charakteristischen Peak aufweisen. Amorphe Blockcopolymere zeigen aufgrund ihrer Mikrophasenseparation entsprechend der Anzahl der verschiedenen Blöcke ebenso viele Glasübergänge.

Da ein Ziel dieser Arbeit die Untersuchung der Vorgänge der Rekonstruktion von Blockcopolymeroberflächen unter dem Einfluss von hydrophilen und hydrophoben Grenzflächenwechselwirkungen und die Ausnutzung dieses Verhaltens zur Strukturierung von Oberflächen dünner amphiphiler Blockcopolymerfilme ist, spielt das thermische Verhalten der Polymere und somit deren Mobilität eine entscheidende Rolle. So lässt sich eine hydrophobe Oberfläche eines Films aus einem Blockcopolymer mit Glasübergangstemperaturen oberhalb der Raumtemperatur durch lateral strukturierte hydrophile Wechselwirkungen an der Grenzfläche bei erhöhten Temperaturen hydrophob/hydrophil strukturieren. Anschließend kann das Muster durch „einfrieren“ bei Raumtemperatur auch ohne weitere Induktion hydrophiler Wechselwirkungen erhalten werden. Weiterhin ist die Möglichkeit Blockcopolymere aus Blöcken aufzubauen, die eine homologe Reihe bezüglich ihren chemischen Eigenschaften und ihrer Mobilität darstellen, vom Standpunkt der kinetischen Betrachtung des Rekonstruktionsprozesses an den Oberflächen interessant.

Ein Beispiel für diese homologen Reihen ist das System Poly(4-Acetoxystyren) (**HP 3**) - Poly(Essigsäure-2-(4-vinyl-phenoxy)-ethylester) (**HP 4**) - Poly(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester) (**HP 5**). Das erste Polymer (**HP 3**) besitzt eine Acetoxygruppe, die direkt kovalent an den Styrengrundkörper gebunden ist, in den anderen zwei Fällen ist die Acetoxygruppe durch einen Monoethylenglycol beziehungsweise Diethylenglycolspacer von den Styreneinheiten getrennt, woraus niedrigere Glasübergangstemperaturen für das Polymer

mit der jeweils längeren Seitenkette resultieren sollten, was auch praktisch der Fall ist (siehe **Tabelle 5**).

**Tabelle 5:** Übersicht der Glasübergangstemperaturen verschiedener Polymerblöcke ermittelt durch „differential scanning calorimetry“ (DSC). Homologe Reihen der Polymere sind in Absätzen zusammengefasst.

Polymer	Polymer #	T <sub>G</sub> [°C]
Poly(Styren)	<b>(HP 1)</b>	100
Poly(4-Butoxystyren)	<b>(HP 2)</b>	49
Poly(4-Octylstyren)	<b>(HP 3)</b>	-30
Poly(4-Acetoxystyren)	<b>(HP 8)</b>	105
Poly(Essigsäure-2(-4-vinyl-phenoxy)-ethylester)	<b>(HP 4)</b>	25
Poly(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester)	<b>(HP 5)</b>	-2
Poly(2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion)	<b>(HP 6)</b>	63
Poly(2-(2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion)	<b>(HP 7)</b>	49
Poly((4-Vinyl-phenoxy)-essigsäuremethylester)	<b>(HP 9)</b>	66
Poly(4-Hydroxystyren)	<b>(HP 10)</b>	140
Poly(2(-4-Vinyl-phenoxy)-ethanol)	<b>(HP 11)</b>	55
Poly(2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)	<b>(HP 12)</b>	21
Poly(2(-4-Vinyl-phenoxy)-ethylamin)	<b>(HP 13)</b>	-
Poly(2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylamin)	<b>(HP 14)</b>	76

Untersuchungen bezüglich der Glastemperaturen von Poly(n-Alkylstyrenen) und Poly(n-(Meth-)Alkylacrylaten)<sup>67, 83, 84</sup> zeigen ebenfalls eine Abnahme des T<sub>g</sub> für Polymere mit Seitenketten von einer Länge bis acht Kohlenstoffatomen, wobei bei diesem Wert ein Minimum erreicht ist. Für längere Seitenketten steigt die Erweichungstemperatur bei diesen Systemen wieder langsam aber stetig an. Die anderen homologen Reihen, die in **Tabelle 5** gelistet und durch Absätze gekennzeichnet sind verhalten sich durchweg ähnlich und zeigen mit zunehmender Länge der Seitenketten niedrigere Glasübergangstemperaturen. Dabei haben die Polymere, die mit einer Phthalimidgruppe am Ethylenoxidspacer funktionalisiert sind (**HP 6** und **HP 7**) mit 63 °C und 49 °C höhere Übergangstemperaturen als die entsprechend mit einer Essigestergruppe funktionalisierten Polymere (**HP 4**) und (**HP 5**) (25 °C und -2 °C), was auf die höheren Molekulargewichte der Wiederholungseinheiten und die voluminösen

Phthalimidgruppen zurückzuführen ist. Nach der polymeranalogen Hydrazinolyse der Polymere (**HP 3**), (**HP 4**), (**HP 5**) und (**HP 7**) steigt die Glasübergangstemperatur der dann mit Amin und Hydroxygruppen versehenen Polymere (**HP 9**), (**HP 10**), (**HP 11**) und (**HP 13**) um 20 °C bis 30 °C an. Ausschlaggebend für diese Tatsache ist sicherlich, dass die Amine und Hydroxyfunktionen untereinander zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind. Fast man die Ergebnisse der thermischen Charakterisierung der Polymere zusammen, liegen die Glasübergangstemperaturen aller Polymere mit der Ausnahme von Poly(4-hydroxystyren) (**HP 9**) (140 °C) im Bereich bis ungefähr 100 °C und somit bei Werten, die noch keine allzu große thermische Belastung für die Polymerfilme, Substrate und die Stempelmaterialien, welche für die Strukturierungen verwendet werden, darstellt. Außerdem ist die Verwendung von Wasser zur Induktion von hydrophilen Grenzflächenwechselwirkungen bis ungefähr 80 °C möglich und praktisch gut durchführbar.

Eine Besonderheit bezüglich der Glasübergangstemperaturen tritt bei der Strukturierung von Filmoberflächen mit Hilfe eines polaren Lösungsmittels auf, da es dabei zu einer Quellung der hydrophilen Segmente des Polymers kommt. Als Folge erhöht sich die Mobilität dieser Blöcke drastisch und die Reorientierung kann bei Temperaturen weit unterhalb deren Glasübergangstemperaturen stattfinden. Ein Beispiel für dieses Phänomen ist das System Poly((4-Octylstyren)-*block*-(4-Hydroxystyren)) (**BC 22**). Der hydrophobe Block aus Poly(4-Octylstyren) (**HP 3**) ist durch seinen  $T_g$  bei -30 °C bereits bei Raumtemperatur ausreichend beweglich, wohingegen der hydrophile Poly(4-Hydroxystyren) Block (**HP 9**) mit 140 °C eine recht hohe Glasübergangstemperatur besitzt und sich bei Raumtemperatur in einem eingefrorenen Zustand befindet. Trotzdem lässt sich die Oberfläche eines Films des Blockcopolymer (**BC 22**) bereits bei Raumtemperatur vom hydrophoben in einen hydrophilen Zustand reorientieren, indem der vorher an Luft getemperte Film über Nacht in Kontakt mit Wasser gebracht wird.

Die thermischen Eigenschaften der beiden Blöcke im Blockcopolymer spiegeln im Rahmen der Messungenauigkeit die der jeweiligen Homopolymere wieder, wie in **Abbildung 32** anhand des Thermogramms von (**BC 15**) zu erkennen ist. Beide Glasübergänge weichen ungefähr 5°C von denen der entsprechenden Homopolymere (**HP 3**) und (**HP 11**) ab, allerdings variiert die Größe dieser Abweichungen auch innerhalb verschiedener Blockcopolymere desselben Typs, so dass man keinen generellen Trend ableiten kann.

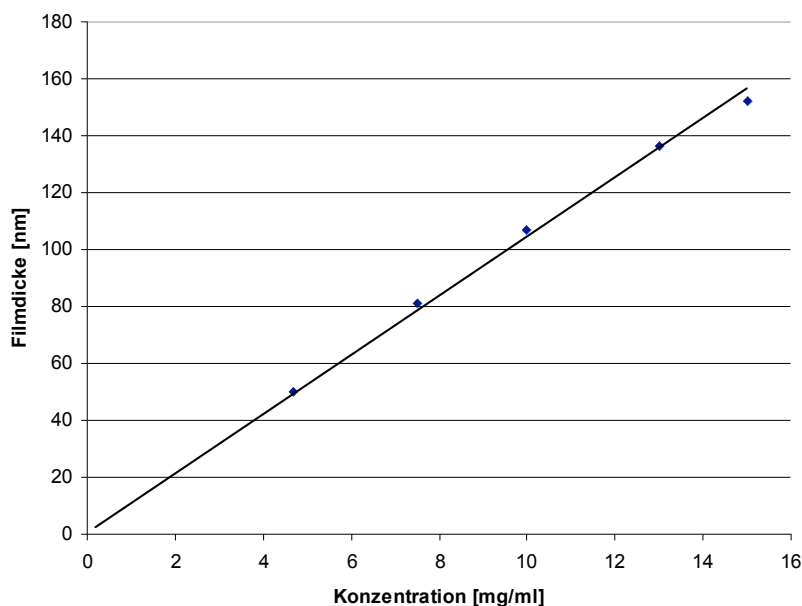


$M_n = 30000$  g/mol beobachtbar ist. Oberhalb dieses Werts entsprach der  $T_g$  der Oberflächen dem in Substanz gemessenen. Die Auswirkungen dieser Tatsachen auf die in dieser Arbeit durchgeführten Reorientierung von Oberflächen können im folgenden nicht geklärt werden, zumal es sich um Blockcopolymer und nicht um Homopolymere handelt, wie sie in den obigen Studien untersucht wurden. Allerdings erfüllen die verwendeten Blockcopolymerfilme mit einer durchschnittlichen Dicke unterhalb von 100 nm und darunter die Anforderungen für eine erniedrigte Glasübergangstemperatur an ihren Oberflächen. Außerdem konnte bei kinetischen Messungen der Reorientierung an Blockcopolymeroberflächen durch NEXAFS Spektroskopie mit styrenhaltigen Blockcopolymeren ein Einsetzen der Reorientierung bereits 30°K unterhalb der Glastemperatur von Styren in Substanz beobachtet werden, was für eine Erniedrigung des  $T_G$  sprechen könnte.

### **Darstellung und Charakterisierung dünner Blockcopolymerfilme**

Zur Herstellung der dünnen Homopolymer und Blockcopolymerfilme wird in dieser Arbeit die so genannte Methode der Schleuderbeschichtung angewandt, die aus dem angelsächsischen Sprachgebrauch übernommen auch als „spin coating“ bezeichnet wird. Dazu wird das Polymer in einem Lösungsmittel gelöst und das zu beschichtende Substrat, welches auf einem Rotor fixiert ist, mit dieser Lösung vollständig benetzt. Durch Rotation des Substrats im Bereich von mehreren Tausend Umdrehungen pro Minute wird zunächst die größte Menge der Polymerlösung von dem Träger entfernt, so dass nur ein dünner, fluider Film auf diesem zurückbleibt. Dieser dünnt im Laufe des Prozesses aufgrund von weiterem zentrifugalem Fließen und Verdunsten des Lösungsmittels soweit aus, dass der Träger am Ende mit einem definierten Polymerfilm beschichtet ist<sup>92</sup>. Dabei ist die Dicke des Films bei gegebenem Polymer, Lösungsmittel und Substrat hauptsächlich von der Konzentration der Polymerlösung und der Anzahl der Umdrehungen des Rotors pro Zeiteinheit abhängig. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Dicke ist stärker ausgeprägt als der zwischen Anzahl der Umdrehungen pro Zeiteinheit und Filmdicke; **Abbildung 33** zeigt eine lineare Abhängigkeit der Dicke von der Konzentration im untersuchten Bereich. Erwähnenswert ist außerdem, dass, wenn eine Auswahl zwischen einem höher und einem niedriger siedenden Lösungsmittel für das Polymer besteht (z. B.: zwischen DMF oder THF), die mit dem höher siedenden Lösungsmittel beschichteten Filme unter einem Rasterkraftmikroskop (AFM) eine

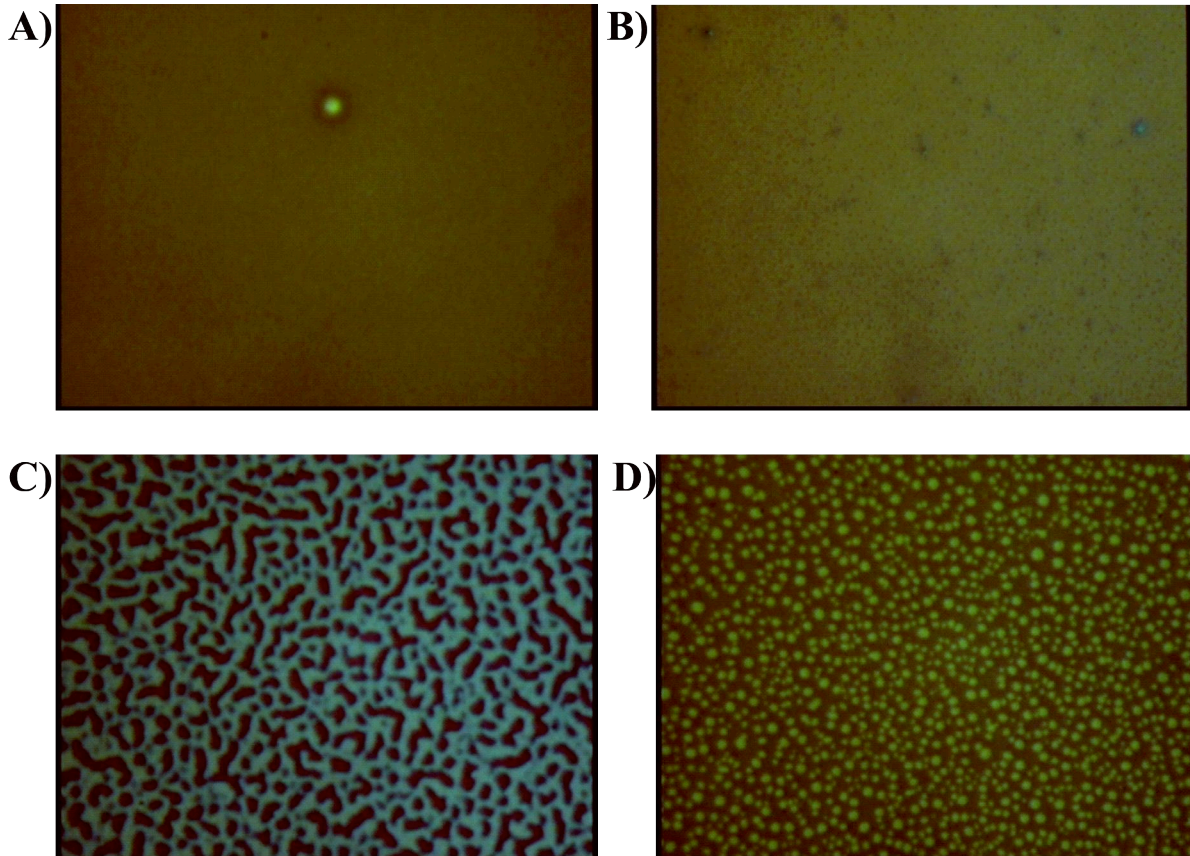
deutlich geringere Oberflächenrauigkeit aufweisen und deshalb das niedrig siedende Lösungsmittel vorzuziehen ist.



**Abbildung 33:** Abhängigkeit der Filmdicke von der Konzentration der zum „spin coating“ verwendeten Polymerlösung (hier **BC 14**) in DMF bei 2000 rpm beschichtet). Die Bestimmung der Filmdicken erfolgte durch Ellipsometrie.

Wie bereits in der Einleitung der Arbeit beschrieben wurde, unterlaufen Blockcopolymere eine Mikrophasenseparation und befinden sich nach dem Beschichtungsprozess zunächst nicht in einem thermischen Gleichgewichtszustand. Sie zeigen also noch nicht oder nicht vollständig ihre charakteristischen Morphologien und Kommensurabilitätseffekte. Daher ist auch bei entsprechend dünnen Filmen auf Substraten, die einen Block energetisch bevorzugen, zunächst keine komplette Ausrichtung der internen Strukturen zu den Grenzflächen zu erwarten. Um einen Gleichgewichtszustand innerhalb des Films sicherzustellen, wurden die Filme nach dem Beschichten mehrere Tage lang oberhalb der Glasübergangstemperaturen getempert. Dabei zeigte sich, dass die in der Literatur beschriebene Abfolge der verschiedenen hierarchischen Ordnungsprozesse bestätigt wird<sup>25,26</sup> und die grundlegende Ordnung des Films schon nach kurzer Zeit grob vorgeprägt ist. So zeigte ein dünner Film des Blockcopolymers (**BC 1**), welches aus einem Polystyrenblock und aus einem Block aus Poly(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester) besteht, bereits wenige Minuten nach dem „spin coating“ einen Kontaktwinkel von 104 °, ohne dass der Film getempert wurde. Ein Film aus reinem Polystyren (**BC 1**) besitzt ebenfalls einen Kontaktwinkel von 104 ° (das hydrophile Homopolymer aus Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester (**M 5**) zeigt einen

KW von 89 °). Es ist also anzunehmen, dass die Oberfläche des Blockcopolymerfilms ebenfalls nahezu ausschließlich aus den Polystyrenblöcken des Blockcopolymers (**BC 1**) gebildet wird. Formal gesehen ist dies so zu erwarten, da das System Blockcopolymerfilm seine Oberflächenenergie dadurch zu erniedrigen versucht, dass es die Grenzfläche zum hydrophoben Medium Luft durch die hydrophoben und nicht durch die hydrophilen Segmente

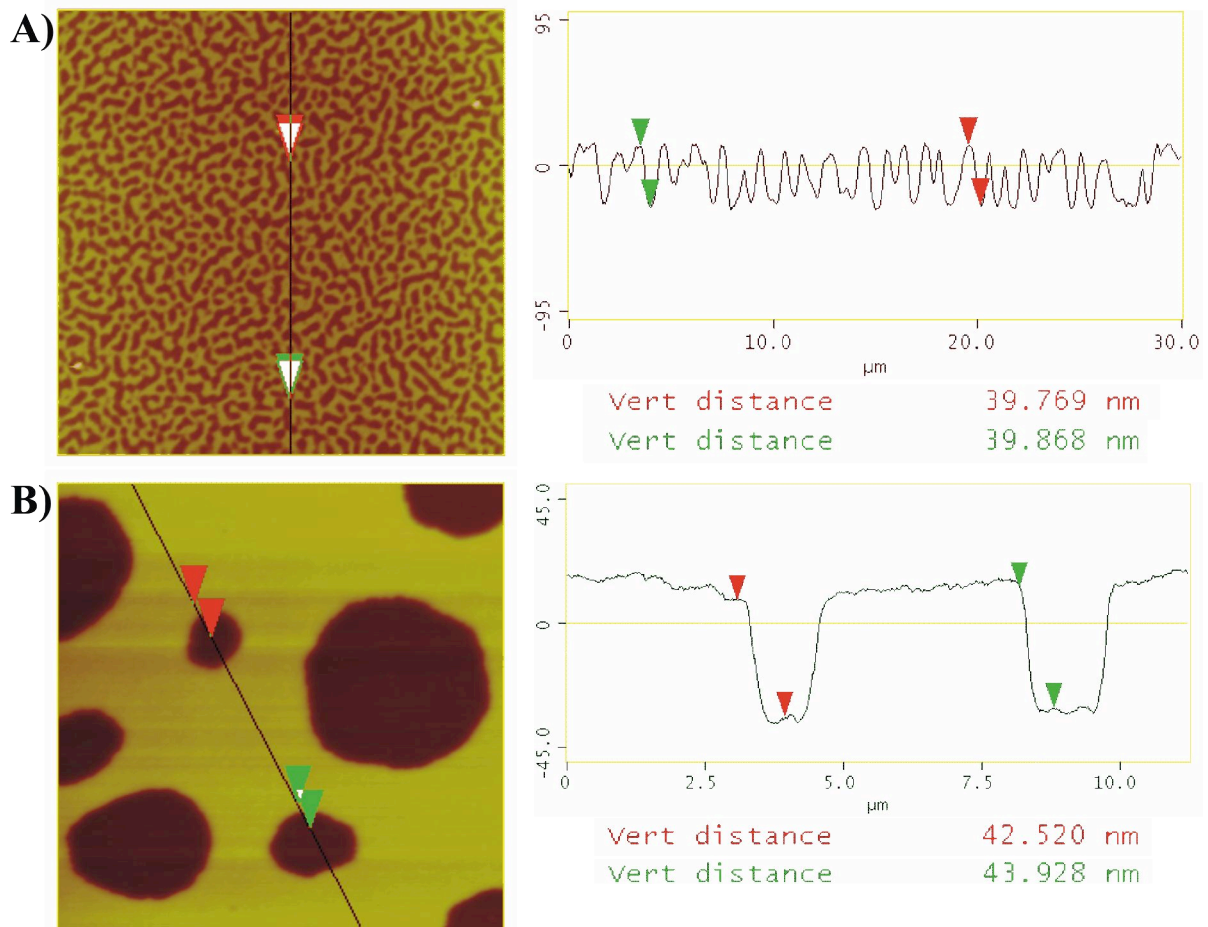


bildet. Allerdings stellt sich die Frage, wie die Polystyrenblöcke mit ihrer weit oberhalb der Raumtemperatur liegenden Glasübergangstemperatur von 100 °C genügend Mobilität entwickeln konnten um zur Filmoberfläche zu segregieren.

**Abbildung 34:** Lichtmikroskopische Aufnahmen verschiedener Oberflächenstrukturen dünner Blockcopolymerfilme resultierend aus Kommensurabilitätseffekten **A)** glatte Oberfläche **B)** Inselstruktur **C)** „spinodales“ Muster **D)** Lochstruktur.

Eine nahe liegende Vermutung ist, dass der amphiphile Blockcopolymerfilm schon während des „spin coating“ Prozesses seine interne Ordnung ausbildet, und zwar zu einem Zeitpunkt, zu dem der Blockcopolymerfilm noch so weit mit Lösungsmittel gesättigt ist, dass seine Mobilität durch die Quellung stark erhöht ist. So wurde berichtet<sup>25</sup>, dass bei symmetrischen, amphiphilen Blockcopolymerfilmen, die einen das Substrat stark bevorzugten Block besitzen,

sich schon während des „spin coating“ eine Monoschicht dieser Segmente an der Grenzfläche zum Substrat ausbildet, die die weitere Ordnung im Film induziert. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass der Einfluss von präferierenden Grenzflächen auf dünne Blockcopolymerfilme derart groß ist, dass die Blockcopolymere in einem solchen Fall keinen wahren „order disorder transition“ mehr zeigen<sup>93</sup>. Dabei sollten die Auswirkungen auf Filme, die nur wenige Doppellamellen dick sind, besonders stark sein und der ordnende Einfluss schon während des Endstadiums des Beschichtungsprozesses wirken.



**Abbildung 35:** AFM Aufnahmen: Höhenprofile der Oberflächenstrukturen verschieden dicker Blockcopolymerfilme desselben Blockcopolymers (BC 14).

Während die Ausrichtung der Morphologie parallel zur präferierenden Grenzfläche ein recht schneller Prozess ist, beansprucht die Ausbildung von Insel, Lochstrukturen und spinodalen Strukturen an den Filmoberflächen<sup>94,95,96</sup> einen deutlich längeren Zeitraum. Bis derartige Strukturen sichtbar werden, müssen die Filme mehrere Tage lang ca. 20 °C oberhalb der Glasübergangstemperaturen im Hochvakuum getempert werden (siehe **Abbildung 34**). Ihre Entstehung spiegelt den starken Einfluss der Grenzflächen und die lamellare Ordnung parallel



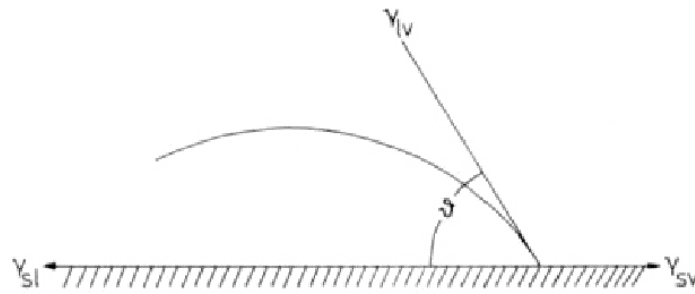
zu diesen wieder. Alles zusammen führt zu Blockcopolymerfilmen mit einer Dicke, die einem Vielfachen der Höhe einer Doppellamelle entspricht. Ist jedoch nicht genügend polymeres Material zur Ausbildung der obersten Doppellamelle vorhanden, so wird diese mit den bekannten Konsequenzen unvollständig aufgebaut. Dabei ist der Anteil der Filmoberfläche, der durch die Inseln oder Löcher eingenommen wird, wegen der Erhaltung der Gesamtmasse des Polymers direkt abhängig von der Filmdicke, die nach dem „spin coating“ vorliegt<sup>97,98</sup>. Daran, dass die komplette Oberfläche des Films aus den Segmenten mit der niedrigsten Oberflächenenergie gebildet wird, ändert sich durch diese Strukturen jedoch nichts. Die Strukturen haben ihren Ursprung unterhalb der Halblamelle, die die Oberfläche bildet (siehe *Abbildung 5*). Weiterhin ist aus dieser schematischen Abbildung zu erkennen, dass die Höhe der jeweiligen Strukturen, egal von welcher Art diese sind, der Höhe einer Doppellamelle  $L_0$  entspricht. Dieses wird in *Abbildung 35* für Filme des Blockcopolymeres (**BC 14**) mit einem Gewichtsmittel von  $M_w = 128800$  g/mol, einer Polydispersität von  $PDI = 1,08$  und einem Verhältnis der Blocklängen von 1:1,07 (aus  $^1\text{H-NMR}$  Daten) anhand von AFM Aufnahmen gezeigt. Die Höhenprofile der Strukturen weisen sowohl für die spinodalen, als auch für die Lochstrukturen auf eine Dicke  $L_0$  der Doppellamelle hin, die knapp oberhalb von 40 nm liegt. Ähnliche  $L_0$  Werte für symmetrische Blockcopolymerer mit vergleichbaren Molekulargewichten finden sich in der Literatur<sup>99</sup>.

### Reorientierung der Filmoberflächen

Amphiphile Blockcopolymere minimieren wie andere Blockcopolymere ihre Grenzflächenenergie dadurch, dass die Polymerblöcke mit der niedrigeren Energie zum angrenzenden Medium an die Oberfläche segregieren. Durch die stark unterschiedlichen Grenzflächenenergien von hydrophilen und hydrophoben Blöcken lässt sich jedoch besonders bei den amphiphilen Blockcopolymeren die Oberflächenzusammensetzung durch die entsprechenden Wechselwirkungen steuern. Um die Zusammensetzung der Oberflächen von Blockcopolymerfilmen zu analysieren und charakterisieren, stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Von diesen Methoden werden die Kontaktwinkelmessung (KW), optische Mikroskopie (OM), die „Near Edge X-ray Absorption Finestructure“ Spektroskopie (NEXAFS) und Rasterkraftmikroskopie („atomic force microscopy“ AFM) in dieser Arbeit angewendet. Die Grundlagen dieser Techniken werden im folgenden Kapitel erklärt und die damit erzielten Ergebnisse vorgestellt.

#### 1.1.1. Kontaktwinkelmessungen

Die Benetzung von Oberflächen durch Flüssigkeiten ist ein in der Natur und Technik allgegenwärtiges Phänomen, welches sehr feinfühlig Aussagen über die Struktur und Grenzflächenenergien der Oberflächen zulässt. Dabei wird die Benetzbarkeit einer festen Oberfläche durch einen Flüssigkeitstropfen, der von einem gasförmigen Medium umgeben ist, durch das Gleichgewicht zwischen den paarweisen Grenzflächenenergien der drei Phasen  $\gamma_{sl}$  (fest-flüssig),  $\gamma_{sv}$  (fest-gasförmig) und  $\gamma_{lv}$  (flüssig-gasförmig) bestimmt und durch den Kontaktwinkel  $\vartheta$  charakterisiert<sup>100, 101</sup>. Hierbei handelt es sich um den Innenwinkel der Tangente, die von dem Grenzpunkt der drei Phasen an den Tropfen angelegt wird (siehe **Abbildung 36**). In der Regel wird der Kontaktwinkel eines auf der Oberfläche aufsitzenden Tropfens gemessen („sessile drop method“), allerdings existieren auch Methoden mit hängenden Tropfen.



**Abbildung 36:** Darstellung des Kontaktwinkels  $\vartheta$  eines Tropfens als Folge der Grenzflächenenergien  $\gamma_{sl}$  (fest-flüssig),  $\gamma_{sv}$  (fest-gasförmig) und  $\gamma_{lv}$  (flüssig-gasförmig).

Physikalisch beschrieben werden diese Vorgänge für eine ideale Oberfläche durch die Gleichungen von Young und Dupre, die einen Zusammenhang zwischen den Oberflächenspannungen  $\gamma_{xy}$  und dem Kontaktwinkel  $\vartheta$  beziehungsweise zwischen Oberflächenspannung  $\gamma_{xy}$ , Kontaktwinkel  $\vartheta$  und der Adhäsionsenergie  $W_{slv}$  pro Oberflächeneinheit herstellen:

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \vartheta = \gamma_{sv} \quad \text{Young Gleichung}$$

$$\gamma_{lv} (1 + \cos \vartheta) = W_{slv} \quad \text{Young Dupre Gleichung}$$

Bei dem Kontaktwinkel handelt es sich um eine thermodynamische und deshalb rein makroskopische Größe. Er ist unabhängig von den intermolekularen Kräften, solange diese eine geringere Reichweite besitzen als die Dimension des Tropfens. Über die „mikroskopische Form“ des Tropfens an der Grenzfläche zu dem festen Substrat sagt der Kontaktwinkel jedoch nichts aus<sup>101</sup>. Bei der praktischen Messung des Kontaktwinkels sollte sich nach den obigen Gleichungen der Kontaktwinkel eines größer werdenden Tropfens nicht von dem eines rückläufigen Tropfens unterscheiden. Tatsächlich ist der so genannte fortschreitende Kontaktwinkel  $\vartheta_a$  („advancing contact angle“) in der Regel aber größer als der rückschreitende Kontaktwinkel  $\vartheta_r$  („receding contact angle“), was als Hysterese des Kontaktwinkels bezeichnet wird. Die Gründe für die auftretende Hysterese können unter anderem an einer nicht „idealen“, also rauen oder sich unter dem Einfluss des Tropfens verändernden Oberfläche liegen<sup>102, 103</sup>. Eine Aussage über die Rauheit der Oberfläche anhand der Hysterese ist jedoch wegen der Vielzahl der einfließenden Parameter oft sehr schwer oder

sogar nicht möglich. Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse beruhen ausschließlich auf den gemessenen Werten des fortschreitenden Kontaktwinkels  $\vartheta_a$ .

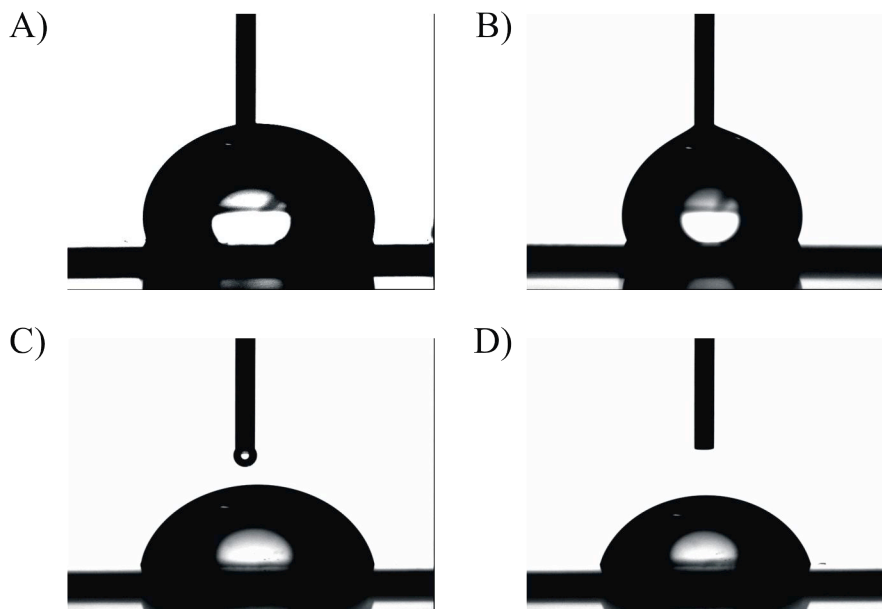
Zusammengefasst ist der Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche umgekehrt proportional zu deren Benetzbarkeit; je höher dessen Wert ist, desto schlechter ist die Benetzung. Das heißt, dass bei einem maximalen Kontaktwinkel  $\vartheta_a$  von  $180^\circ$  keine attraktiven Wechselwirkungen zwischen Tropfen und Oberfläche vorhanden sind, wohingegen bei einem Kontaktwinkel von  $0^\circ$  eine vollständige Benetzung der Oberfläche vorliegt. Praktisch gesehen sind Kontaktwinkel unterhalb von  $20^\circ$  nur sehr schwer messbar, da der Tropfen sehr breit wird und teilweise zerläuft. Typisch für hydrophobe Oberflächen sind Kontaktwinkel von  $100^\circ$  und mehr; Kontaktwinkel mit einem Wert von  $80^\circ$  und darunter sind charakteristisch für hydrophile Oberflächen.

**Tabelle 6:** Liste der Homopolymere mit den zugehörigen Werten der Kontaktwinkel für die Oberflächen ihrer Filme.

Polymer	Polymer #	KW [°]
Poly(Styren)	(HP 1)	104
Poly(4-Butoxystyren)	(HP 2)	105
Poly(4-Octylstyren)	(HP 3)	118
Poly(4-Acetoxystyren)	(HP 8)	105
Poly(Essigsäure-2(-4-vinyl-phenoxy)-ethylester)	(HP 4)	91
Poly(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester)	(HP 5)	89
Poly(2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion)	(HP 6)	n.b.
Poly(2-(2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion)	(HP 7)	75
Poly((4-Vinyl-phenoxy)-essigsäuremethylester)	(HP 9)	79
Poly(4-Hydroxystyren)	(HP 10)	140
Poly(2(-4-Vinyl-phenoxy)-ethanol)	(HP 11)	83
Poly(2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)	(HP 12)	72
Poly(2(-4-Vinyl-phenoxy)-ethylamin)	(HP 13)	n. b.
Poly(2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylamin)	(HP 14)	n. b.

Die Messwerte der Kontaktwinkelmessungen für die Oberflächen von Homopolymerfilmen sind in **Tabelle 6** zusammengefasst. Diese dienen im Folgenden dem Vergleich mit den

hydrophilen oder hydrophoben Oberflächen der amphiphilen Blockcopolymerfilme. Sowohl Senshu et al.<sup>39, 40</sup> als auch Mori et al.<sup>41</sup> konnten durch TEM Schnitte der Filme direkt nachweisen, dass, wenn die Kontaktwinkel der Blockcopolymeroberflächen mit denen der Homopolymere übereinstimmen, die Oberfläche tatsächlich ausschließlich aus den entsprechenden Segmenten der Blockcopolymeren gebildet wird.



**Abbildung 37:** Wassertropfen auf Oberflächen dünner Polymerfilme: **A)** Blockcopolymerfilm aus Poly((4-Octylstyren)-block-(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester)) (**BC 15**) nach dem Tempern im Vakuum **B)** Film des Homopolymer Poly(Octylstyren) (**HP 15**) **C)** Blockcopolymerfilm aus Poly((4-Octylstyren)-block-(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester)) (**BC 15**) nach dem Lagern im Wasserbad **D)** Homopolymerfilm aus Poly(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester) (**HP 15**).

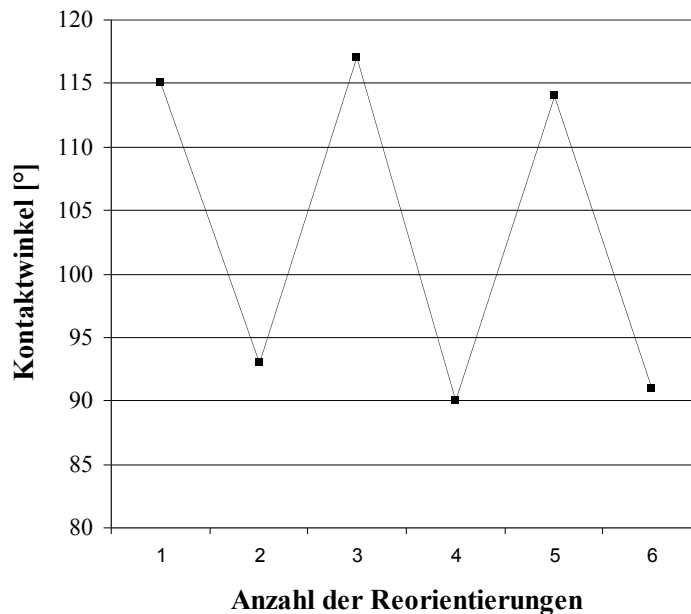
In **Abbildung 37** ist ein solcher Vergleich exemplarisch für das Blockcopolymer Poly((4-Octylstyren)-block-(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester)) (**BC 15**) dargestellt. Die Aufnahmen **A)** und **C)** zeigen die Blockcopolymeroberflächen nach dem Tempern im Vakuum bei 50 °C (unpolare Wechselwirkung an der Grenzfläche) bzw. nach dem Kontakt der Filmoberfläche mit Wasser über einen längeren Zeitraum (polare Wechselwirkung an der Grenzfläche). Die für diese Zustände gemessenen Kontaktwinkel (hydrophobe Oberflächenlamelle 112°; hydrophile Oberflächenlamelle 92°) entsprechen nahezu denen der Homopolymerfilme aus (**HP 15**) und (**HP 15**) mit 118° und 89°, abgebildet in **Abbildung 37 B)** und **D)**. Die Blockcopolymerfilme folgen also dem von ihnen erwarteten Verhalten und zeigen die Reorientierungsprozesse unter dem Einfluss polarer bzw. nicht

polarer Grenzflächenwechselwirkungen, die zu einer energieminimierten Oberflächenlamelle führen.

Genauso wie sich der Wechsel der Oberflächenlamelle von hydrophob nach hydrophil durch den Einfluss eines polaren Lösungsmittels bewerkstelligen lässt, sollte dies auch durch den Kontakt mit einem hydrophilen PDMS Stempel möglich sein. Um die Reorientierung zu verfolgen, wurden zunächst PDMS Stempel ohne Reliefstruktur von einer glatten Oberfläche abgegossen, die im nächsten Schritt, wie in **Kapitel 0** beschrieben, hydrophilisiert wurden. Die Kontaktwinkel der durch „grafting from“ Polymerisation von Acrylamid modifizierten PDMS Werkstücke betragen  $63^\circ$ . Diese Stempel wurden auf dünne Filme der Polymere Poly((4-Octylstyren)-*block*-(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester)) (**BC 3**) und Poly((4-Butoxystyren)-*block*-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (**BC 14**) aufgesetzt, die zuvor im Vakuum getempert wurden und danach Kontaktwinkel von  $117^\circ$  (**B 3**) bzw.  $102^\circ$  (**BC 14**) zeigten. Zusammen mit den aufgesetzten Stempeln werden die Filme erneut über Nacht getempert und nach dem Abnehmen der Stempel die Kontaktwinkel der Filme auf den gestempelten Bereichen gemessen. Diese betragen für das Blockcopolymer (**BC 3**)  $93^\circ$  und im Falle des Blockcopolymer (**BC 14**)  $75^\circ$ . Damit liegen sie etwas oberhalb der für die Umorientierung mit Wasser gemessenen Werte, die jedoch durch Quellung der hydrophilen Oberfläche mit dem Lösungsmittel verzerrt werden. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass die Reorientierung der Oberfläche dünner, amphiphiler Blockcopolymerfilme vom hydrophoben zum hydrophilen Zustand auch durch hydrophile PDMS Stempel induziert werden kann.

Nach dem Nachweis der verschiedenen Orientierungszuständen der Filmoberflächen in Abhängigkeit der Polarität des angrenzenden Mediums, bleibt noch der Nachweis zu erbringen, dass die beschriebenen Reorientierungen mit den in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymeren reversibel sind, wie dies Senshu et al. für ihre Systeme bereits zeigen konnten<sup>39,40,41</sup>. Zu diesem Zweck wurde exemplarisch dünne Filme aus Poly((4-Octylstyren)-*block*-(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester)) (**BC 3**) verwendet, die drei Zyklen „Tempern im Vakuum – Messung des Kontaktwinkels – Lagern im Wasserbad – Messung des Kontaktwinkels“ unterzogen wurden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in **Abbildung 38** zusammengefasst. Die Kontaktwinkel sowohl der hydrophil orientierten Oberfläche mit Werten von  $93^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $91^\circ$ , als auch der hydrophob orientierten Oberflächen mit Werten von  $115^\circ$ ,  $117^\circ$  und  $114^\circ$  entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit denen der zugehörigen Homopolymere Poly((4-Octylstyren)) (**HP 3**) mit

118° und Poly(Essigsäure-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester) (**HP 5**) 89°, womit die Reversibilität des Prozesses gezeigt werden konnte.



**Abbildung 38:** Kontaktwinkel der Oberfläche eines Films aus Poly((4-Octylstyren)-block-(Essigsäure-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester))) (**BC 15**) nach in drei Zyklen aufeinander folgenden Tempern im Vakuum und Lagerung im Wasserbad.

Die Abhängigkeit der Migrationsgeschwindigkeit der hydrophoben Segmente an eine aus hydrophilen Blöcken gebildete Oberfläche eines dünnen Blockcopolymerfilms aus Poly((4-Octylstyren)-block-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol) (**BC 15**) wird in **Abbildung 39** visualisiert. Dazu wurde auf einen Siliziumträger ein dünner Film des Blockcopolymers aufgeschleudert, der Film im Vakuum getempert, um ihn in ein thermisches Gleichgewicht zu bringen, und dieser dann über Nacht bei 40 °C in einem Wasserbad gelagert. Anschließende Messungen des Kontaktwinkels weisen wiederum darauf hin, dass die Oberfläche nach dieser Behandlung aus den hydrophilen Blöcken gebildet wird. Legt man an das Substrat und den Film an der Luft durch eine entsprechende Heizbank einen Temperaturgradienten an, der von 20 °C bis 50 °C reicht, ergibt sich nach 20 Minuten das in **Abbildung 39** gezeigte Bild. Das verwendete Blockcopolymer besitzt Glastemperaturen von -30 °C (hydrophober Block) und 21 °C (hydrophiler Block), so dass die hydrophilen Blöcke für die Geschwindigkeit der Reorientierung der Filmoberfläche bestimmend sind. Die Filmoberfläche bleibt in den Bereichen, an denen die Temperatur gerade der Glastemperatur der hydrophilen Blöcke entspricht nach 20 Minuten an der Luft nahezu unverändert hydrophil, da hier die Oberfläche

praktisch eingefroren ist und die hydrophilen Blöcke noch zusätzlich durch die Quellung mit Wasser an der Filmoberfläche kinetisch stabilisiert sind. Je höher die an den Film angelegte Temperatur ist, desto hydrophober ist nach 20 Minuten die Filmoberfläche und bei 50 °C erreicht sie fast schon wieder ihren hydrophoben Zustand.



**Abbildung 39:** Kontaktwinkel an verschiedenen Stellen eines amphiphilen Blockcopolymerfilm aus Poly((4-Octylstyren)-block-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol) (BC 15), dessen Oberfläche zunächst komplett hydrophil orientiert und dann an Luft für 20 Minuten einem Temperaturgradienten von 20 °C bis 50 °C ausgesetzt wurde.

Ausgehend von dem Nachweis der Funktionsfähigkeit des Prinzips der Reorientierung von Blockcopolymeroberflächen soll der Mechanismus im Folgenden näher untersucht und die Oberflächen der amphiphilen Blockcopolymerfilme genutzt werden, um eine laterale Strukturierung der Oberflächen durch strukturiert induzierte Grenzflächenwechselwirkungen zu erreichen. Die funktionellen Gruppen in den hydrophilen Segmenten der Blockcopolymeren sollen dann weitere chemische Reaktionen an den strukturierten Oberflächen ermöglichen.

### 1.1.2. NEXAFS Messungen

Die „Near Edge X-ray Absorption Fine Structure“ Spektroskopie (NEXAFS Spektroskopie) stellt ein äußerst wirkungsvolles Instrument zur Untersuchung der Reorganisation von Oberflächen dünner Blockcopolymerfilme dar<sup>104, 105</sup>. Zum einen ist diese Methode sehr empfindlich gegenüber kleinsten Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche, zum anderen greift sie nicht in die Migrationsprozesse an der Filmoberfläche ein, so dass eine Verfolgung dieser in Echtzeit möglich ist. Dabei können sehr genaue quantitative Aussagen über den chemischen Zustand der obersten Nanometer erhalten werden.

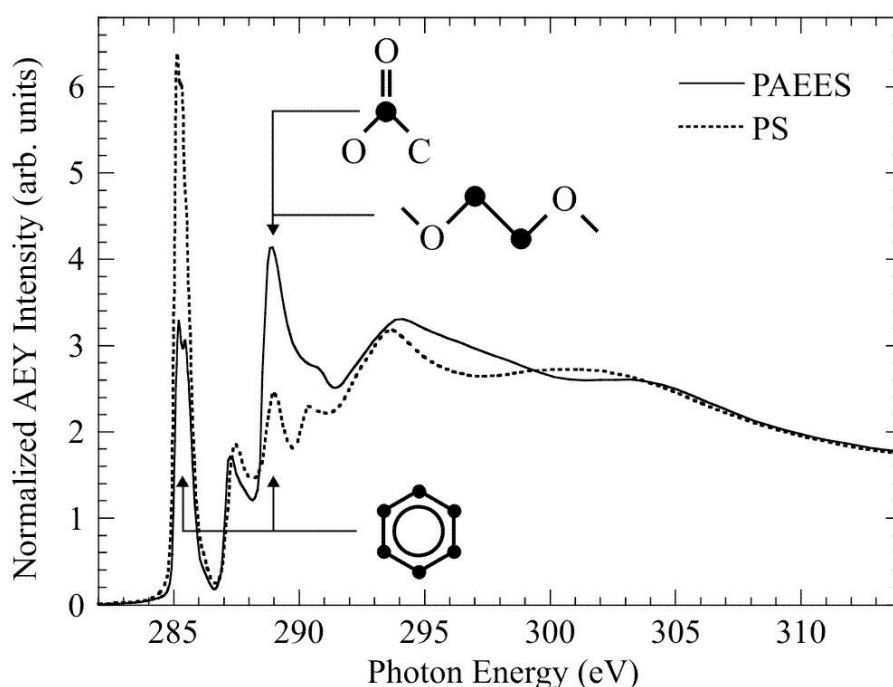
Die beschriebenen NEXAFS Experimente wurden alle in einer Kooperation mit Lars Conrad, Patrick Theato vom Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und Jan Lüning vom Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL) am selbigen durchgeführt. Dazu wurden hoch auflösende Absorptionsspektren der Kohlenstoff K-Kante



aufgenommen, wodurch die Feinstruktur nahe dieser Kante sichtbar wird. Die Auflösung der Spektren bezüglich der Energie beträgt 50 meV in der so genannten „magic angle“ Anordnung, die eine Abhängigkeit der aufgenommenen Spektren von der Orientierung der einzelnen Moleküle unterdrückt. Detektiert wurde die Anzahl der elastisch gestreuten Auger Elektronen (Auger electron yield (AEY)), die aus der Oberfläche der Probe entkommen konnten. Da die mittlere freie Weglänge der Auger Elektronen aus der Kohlenstoff K-Schale für makromolekulare Materialien nur etwa einen Nanometer beträgt, ist die Ausbeute an Auger Elektronen in sehr guter Näherung proportional zu dem Absorptionskoeffizienten der äußersten Schicht der Oberfläche. Alle NEXAFS Spektren sind auf einen gemeinsamen Kantensprung normalisiert, weshalb sie der Intensität der Absorption für ein durchschnittliches Kohlenstoffatom entsprechen. Bei organischen Molekülen entsteht die Feinstruktur innerhalb der Kohlenstoff K-Kanten Absorptionsspektren durch die Anregung der 1 s Kernelektronen der verschiedenen Kohlenstoffatome in die unbesetzten  $\pi^*$  und  $\sigma^*$  Orbitale der zugehörigen Molekülbindungen. Intensitätsunterschiede in diesen normalisierten Absorptionsspektren deuten, wenn sie in der „magic angle“ Anordnung gemessen werden, auf Unterschiede der chemischen Zusammensetzung der Oberflächenschicht der Proben hin. So kann die NEXAFS Spektroskopie quantitative Informationen über die chemische Zusammensetzung von Blockcopolymeroberflächen liefern, sofern die unterschiedlichen Blöcke durch NEXAFS Spektroskopie unterschieden werden können.

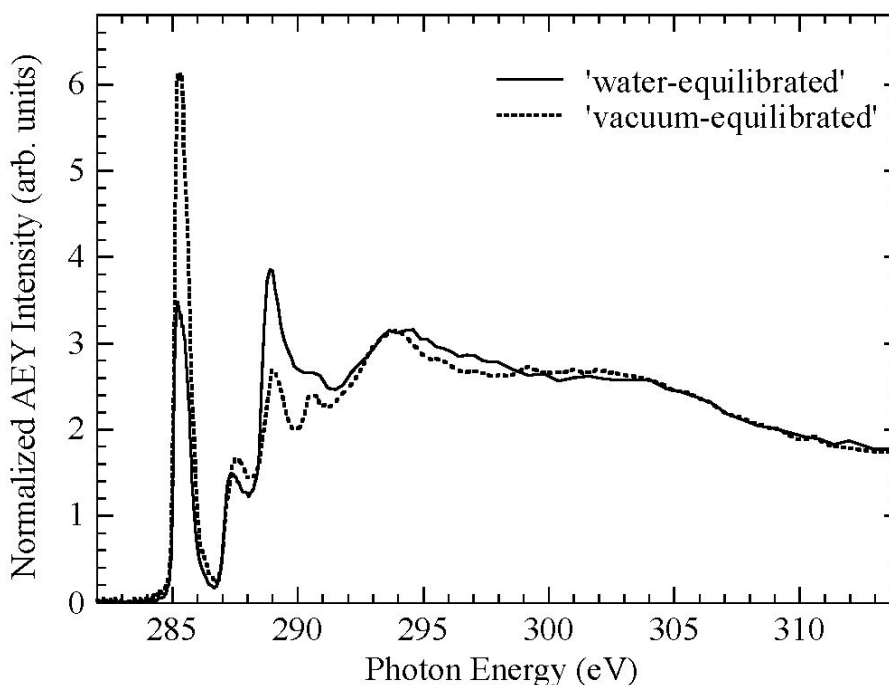
Zum Studium dieser Frage wurde ein amphiphiles Blockcopolymer aus einem Poly(styren) Block und einem Block Poly(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester) (**BC 1**) verwendet. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts dieses Blockcopolymers betrug  $M_n = 46000$  g/mol bei einer Polydispersität von  $PDI = 1,35$  und einem Verhältnis der Blocklängen von 1°: 1,6. Als Vergleichssubstanzen wurden die entsprechenden Homopolymere herangezogen, und zwar eine Poly(styren) (**HP 1**) Probe mit einem  $M_n = 90000$  g/mol und eine Poly(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester) (**HP 5**) Probe mit einem  $M_n = 19000$  g/mol. Die Glasübergangstemperaturen liegen bei 100 °C (**HP 1**) bzw. -3 °C (**HP 5**), so dass das Polymer wegen der Glastemperatur des Poly(Styren) Blocks bei Raumtemperatur in einem eingefrorenen Zustand vorliegt und nicht zu einer Reorientierung der Oberfläche befähigt ist. Mit diesen Polymeren wurden im Folgenden 1 cm x 1 cm große Siliziumwafer durch „spin coating“ aus einer Lösung von 10 mg/mL Polymer in THF beschichtet, was zu ungefähr 100 nm dicken Filmen führte. Die

Filme wurden zunächst für 14 Stunden bei 150 °C im Vakuum getempert. Um eine hydrophile Oberfläche zu erhalten, wurden die Träger dann für acht Stunden in 70 °C warmes entionisiertes Wasser gelegt und unter Wasser abgekühlt, bevor die Probe innerhalb von zehn Minuten für die Messungen in die Hochvakuumkammer des NEXAFS Spektrometers transferiert wurde. Trotz des hohen  $T_G$  des Poly(styren)blocks von 100 °C reichte der Aufenthalt in 70 °C warmen Wasser für eine vollständige Reorientierung hin zu einer hydrophilen Oberfläche scheinbar aus. Über die Gründe dieses Verhaltens lässt sich nur spekulieren; eventuell könnten hierbei Quellungseffekte oder eine verringerte Glastemperatur an der Filmoberfläche eine Rolle spielen. Die Verwendung von kochendem Wasser zur Reorientierung der Oberflächen hatte durch die mechanische Beanspruchung oft eine Beschädigung oder ein Ablösen des Blockcopolymerfilms zur Folge, weshalb der Prozess der Reorientierung bei der geringeren Temperatur durchgeführt wurde. Um eine sich im Gleichgewicht befindliche hydrophobe Oberfläche zu erhalten wurde der Film für zwei Stunden im Hochvakuum bei 120 °C getempert. Im Folgenden werden die so behandelten Oberflächen als „hydrophil orientiert“ beziehungsweise als „hydrophob orientiert“ bezeichnet.



**Abbildung 40:** Normalisiertes Auger Elektronen Ausbeute Kohlenstoff K-Kanten NEXAFS Spektrum von Poly(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester) (durchgängige Linie) und Polystyren (gestrichelte Linie), Aufgenommen wurde das Spektrum bei Raumtemperatur, wobei der Einfallswinkel der Röntgenstrahls der so genannten „magic angle geometry“ entsprach.

Die NEXAFS Spektren der Homopolymere Poly(styren) (**HP 1**) und Poly(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester) (**HP 5**) sind in **Abbildung 40** dargestellt. Die Zuordnung der in den Spektren markierten Signale, die aus der Anregung der 1 s Kernorbitalelektronen in spezielle Molekülorbitale resultieren, erfolgte nach der Literatur<sup>105</sup>. Da sowohl Polymer (**HP 1**) als auch (**HP 5**) über dasselbe Rückgrad verfügen, zeigen die Spektren gewisse Übereinstimmungen. Die Unterschiede beruhen auf den zusätzlichen Beiträgen, die die hydrophilen Seitenketten des Poly(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester) (**HP 5**) zum Spektrum beitragen, nämlich die C-O Etherbindungen und die C=O Bindungen der Estergruppen<sup>106</sup>.



**Abbildung 41:** Normalisierte Auger Elektronen Ausbeute Kohlenstoff K-Kanten NEXAFS Spektren eines Poly(styren)-block-(Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester) (**BC 1**) Blockcopolymer nach achtstündigem Kontakt der Filmoberfläche mit 70 °C warmen Wasser („water equilibrated“; durchgezogene Linie) und nach zweistündigem Tempern bei 120 °C im Vakuum („vacuum equilibrated“; gestrichelte Linie). Beide Spektren wurden bei Raumtemperatur in der „magic angle geometry“ aufgenommen.

So ist das Signal für die Absorption bei 285,2 eV, welches der Anregung der 1 s Kernelektronen in die nicht besetzten  $\pi^*$  Orbitale der Phenylringe zugeordnet werden kann, im Falle des Homopolymers (**HP 5**) sehr viel schwächer ausgeprägt als beim Poly(styren)

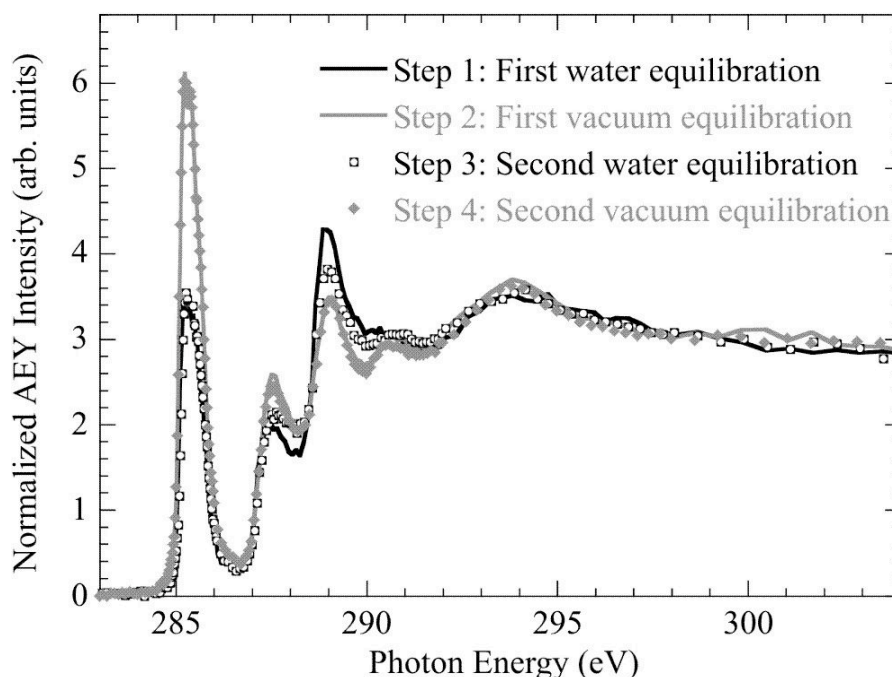
(**HP 1**). Dies ist nicht verwunderlich, da der Anteil der Kohlenstoffatome, die den Phenylringen zugeordnet werden können, im Polymer (**HP 5**) durch die Diethylenglycolseitenkette geringer ist. Andererseits ist der Absorptionspeak des Polymers (**HP 5**) bei 289,0 eV von deutlich stärkerer Intensität als der des Poly(styren) (**HP 1**), da die Anregungen in die  $\sigma^*$  Orbitale der C-O und die  $\pi^*$  Orbitale der C=O Bindungen der hydrophilen Seitenketten von (**HP 5**) einen stärkeren Beitrag zu diesem liefern als die zweiten  $\pi^*$  Resonanzen der Kohlenstoffatome der Phenylringe.

Ausgehend von den großen Unterschieden der Spektren beider Homopolymere ist es möglich auch die Segmente des AB Blockcopolymers Poly((styren)-*block*-(Essigsäure-2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethylester) (**BC 1**) eindeutig zuzuordnen und eine Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche des Blockcopolymerfilms mit NEXAFS Spektroskopie durchzuführen. Somit sollte die Segregation der hydrophilen bzw. hydrophoben Blöcke an die Filmoberfläche unter verschiedenen Bedingungen direkt beobachtet werden können. Dies zeigen die zwei Kohlenstoff K-Kanten Absorptionsspektren in *Abbildung 41*.

Die durchgängige Linie gehört zu dem Spektrum der Blockcopolymeroberfläche, nachdem der Film für 8 Stunden in 70 °C warmen Wasser aufbewahrt wurde („water equilibrated“). Die Übereinstimmung dieses Spektrums mit dem des hydrophilen Homopolymers (**HP 5**) ist offensichtlich und zeigt das die äußere Schicht der freistehenden Oberfläche des Films, wenn dieser mit Wasser als angrenzendem Medium im Gleichgewicht steht, durch die hydrophilen Blöcke dominiert wird. Dabei segregieren die polaren C=O und C-O Gruppen der hydrophilen Seitenketten bevorzugt an die Oberfläche um so die Energie der Oberfläche zu erniedrigen. Gibt man im Folgenden den Träger mit dem zu Wasser im Gleichgewicht stehenden Film bei Raumtemperatur in eine Vakuumkammer, so ändert sich das NEXAFS Spektrum des Films für einige Tage nicht, was darauf hinweist, dass die hydrophile Oberfläche aufgrund der bei dieser Temperatur eingefrorenen Polystyrenblöcke kinetisch in ihrem energetisch ungünstigeren Zustand gefangen ist. Wird ein Film mit hydrophil orientierter Oberfläche jedoch im Vakuum bei 120 °C, also deutlich oberhalb der Glasatemperatur des Styrens getempert, verändert sich das Spektrum des Films deutlich und wird dem des hydrophoben Polystyren (**HP 1**) sehr ähnlich (gestrichelte Linie „vacuum equilibrated“). Somit sind praktisch alle hydrophilen Segmente an der Oberfläche durch die hydrophoben Polystyrenblöcke verdrängt worden.

Der Prozess der Oberflächenreorganisation ist vollständig reversibel. Erneutes zweistündiges Lagern des Trägers in 70 °C warmen Wasser führt zur Segregation der hydrophilen Blöcke an

die Oberfläche des Films, welche durch Tempern des Films im Vakuum bei 120 °C wieder von den hydrophoben ersetzt werden (siehe *Abbildung 42*).



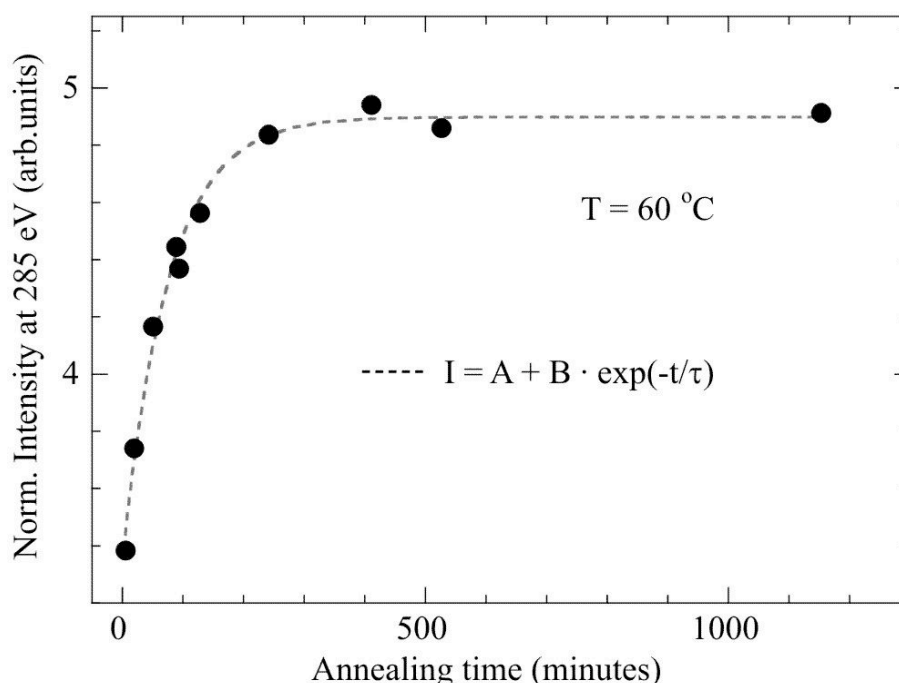
**Abbildung 42:** Die gezeigten Kohlenstoff K-Kanten NEXAFS Spektren wurden aufgenommen, nachdem ein zweiter Zyklus der “water equilibration” und “vacuum equilibration” an der Oberfläche eines Blockcopolymerfilms durchgeführt wurde. Sie zeigen, dass, die hydrophilen Segmente des Blockcopolymers erneut an die Oberfläche des Films segregieren, wenn der im Vakuum getemperte Film erneut mit Wasser in Kontakt steht. Der niedrigere Segregationsgrad während des zweiten Zyklus zur hydrophilen Oberfläche ist hierbei auf die kürzere Zeit, die sich der Film im Wasserbad befand, zurückzuführen, was wegen der beschränkten Messzeit nicht anders zu bewerkstelligen war. Anschließendes Tempern bei 120 °C führt wieder zu einer hydrophoben Oberfläche aus Polystyrensegmenten. Somit ist diese Prozess vollständig reversibel.

Neben den Messungen zum Nachweis der Oberflächenreorganisation wurden auch Messungen zur Dynamik dieses Prozesses durchgeführt. Dazu wurde ein mit Wasser im Gleichgewicht stehender Film von Raumtemperatur auf 60 °C erwärmt und eine Serie von aufeinander folgenden NEXAFS Spektren bei konstanter Temperatur aufgenommen. Um Beschädigungen des Films durch die Röntgenstrahlung vorzubeugen, wurde jedes Spektrum an verschiedenen Punkten der Oberfläche aufgenommen. Die Entwicklung der chemischen Veränderung an der Filmoberfläche zeigt der in *Abbildung 43* dargestellte Graph, in dem die Intensität des Peaks bei 285,2 eV, der den Phenylringen zuzuordnen ist, gegen die Dauer des

Temperprozesses aufgetragen ist. Aus den Referenzspektren der Homopolymere (**Abbildung 40**) ist zu entnehmen, dass die Intensität dieses Peaks zwischen dem Werten 3,3 für das hydrophile Homopolymer und 6,4 für das hydrophobe Polystyren variieren kann. Anhand des steilen Anstiegs der Kurve in **Abbildung 43** ist die starke Tendenz der Polystyrenblöcke zur Segregation an die Grenzfläche zum hydrophoben Medium Luft zu erkennen, die nach ungefähr 400 Minuten in ein Gleichgewicht übergeht. Die Zeitabhängigkeit dieses Vorgangs kann durch eine einfache exponentielle Funktion der folgenden Form beschrieben werden:

$$I = A + B \times \exp(-t/\tau)$$

Die aus dieser Messung ermittelte Zeitkonstante hatte für das verwendete System einen Wert von  $\tau = 75$  min. Interessant ist, dass der Gleichgewichtszustand der Oberfläche durch das Tempern des Films bei 60 °C an der Luft erreicht wird eine deutlich niedrigere Konzentration an Polystyren aufweist als das durch Tempern des Films im Vakuum bei 120 °C, also oberhalb der Glasstemperatur des PS, der Fall ist. Generell ist es eine erstaunliche Tatsache, dass die Reorganisation der Oberfläche vom hydrophilen zum hydrophoben Zustand bereits unterhalb der Glasstemperatur des hydrophoben Blocks vonstatten geht.



**Abbildung 43:** In situ Charakterisierung der Reorganisation einer Blockcopolymeroberfläche durch Temperung eines sich mit Wassern im Gleichgewicht befindlichen Films im Vakuum bei 60 °C. Aufgetragen gegen die Zeit wurde die Intensität der  $\pi^*$  Resonanz der Phenylringe bei 285,2 eV, welche sich proportional gegenüber der relativen Konzentration der Polystyrensegmente in der äußeren Oberflächenschicht verhält.



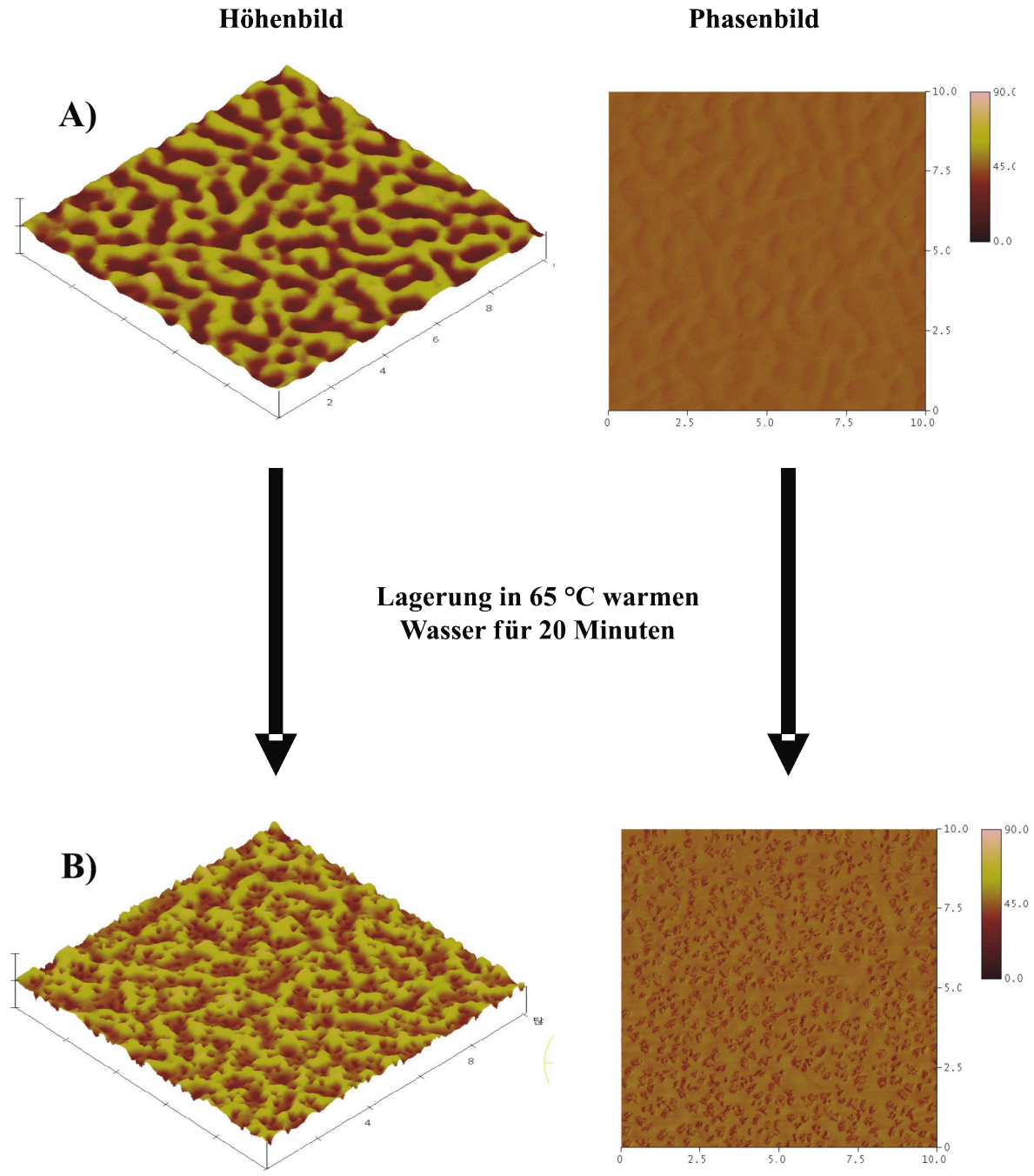
### 1.1.3. AFM Messungen

Die Untersuchung von Blockcopolymeroberflächen durch Rasterkraftmikroskopie („atomic force microscopy“ AFM) ist eine häufig angewandte Methode und wurde hauptsächlich zur Charakterisierung von Oberflächenstrukturen benutzt<sup>23, 107, 108</sup>. Auch Segregationsphänomene von Mischungen unverträglicher Homopolymere, die durch eine Erniedrigung der Oberflächenenergie gesteuert werden, konnten mittels AFM verfolgt werden<sup>36</sup>. Dabei wurde die Inversion von dünnen Filmen aus PVP/PS Doppelschichten untersucht. Ein Vorteil der Rasterkraftmikroskopie gegenüber anderen abbildenden Methoden wie optischer oder Elektronenmikroskopie ist die Fähigkeit, ein genaues Höhenbild der Strukturen zu liefern und die Quantelung des Höhenprofils offen legen zu können, wodurch sich auch Rückschlüsse über die Dicke  $L_0$  einer Doppellamelle des jeweiligen Blockcopolymer ziehen lassen. Wenn das AFM im „tapping mode“ betrieben wird, ist es weiterhin möglich, so genannte Phasenbilder aufzunehmen, die Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung, Adhäsion, Reibung oder viskoelastischer Eigenschaften aufdecken können. Diese sind durch ein einfaches Höhenbild nicht sichtbar. Ein Phasenbild kann somit die Segregation unterschiedlicher Segmente eines Blockcopolymerfilms an dessen Oberfläche aufzeigen, sofern sich die Segmente genügend stark in den oben genannten Eigenschaften unterscheiden.

Zur konkreten Untersuchung des Segregationsverhaltens wurden Siliziumwafer, die zuvor mit einem Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid Gemisch gereinigt und hydrophilisiert wurden, mit dünnen Filmen des Blockcopolymer Poly((4-butoxystyren)-*block*-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (**BC 14**) durch „spin coating“ beschichtet. Das zahlenmäßige Verhältnis der hydrophoben und hydrophilen Blöcke dieses Blockcopolymeren beträgt 1 / 1.07, weshalb bei einem annähernd ähnlichen Volumen der hydrophoben (Styrengrundkörper und fünfgliedrige Seitenkette) und hydrophilen (Styrengrundkörper und achtgliedrige Seitenkette) Wiederholungseinheiten davon ausgehen kann, dass das Blockcopolymer eine lamellare Morphologie ausbildet. Für die Untersuchungen wurden 20 mg beziehungsweise 27,5 mg des Blockcopolymer in 1 ml Dimethylformamid gelöst und der Beschichtungsvorgang bei 2000 U/min durchgeführt. Anschließend wurden die hergestellten Proben in einem Hochvakuumofen bei 85 °C über den Zeitraum von drei Tagen getempert, also oberhalb der Glastemperaturen des Polymer, die bei 49 °C für den hydrophilen und bei 21 °C für den hydrophoben Block liegen. Nach dem Tempern zeigten die Filme unter dem optischen Mikroskop sowohl spinodale Strukturen als auch Lochmuster an ihrer Oberfläche, was neben dem angesprochenen Verhältnis der Blocklängen für eine lamellare Morphologie innerhalb



des Filmes und auf eine Ausrichtung der Lamellen parallel zu den Grenzflächen spricht. Um eine Beeinflussung der Oberflächenzusammensetzung der Blockcopolymerfilme durch die Luftfeuchtigkeit auszuschließen, wurden die Filme im Folgenden in einem Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur aufbewahrt.



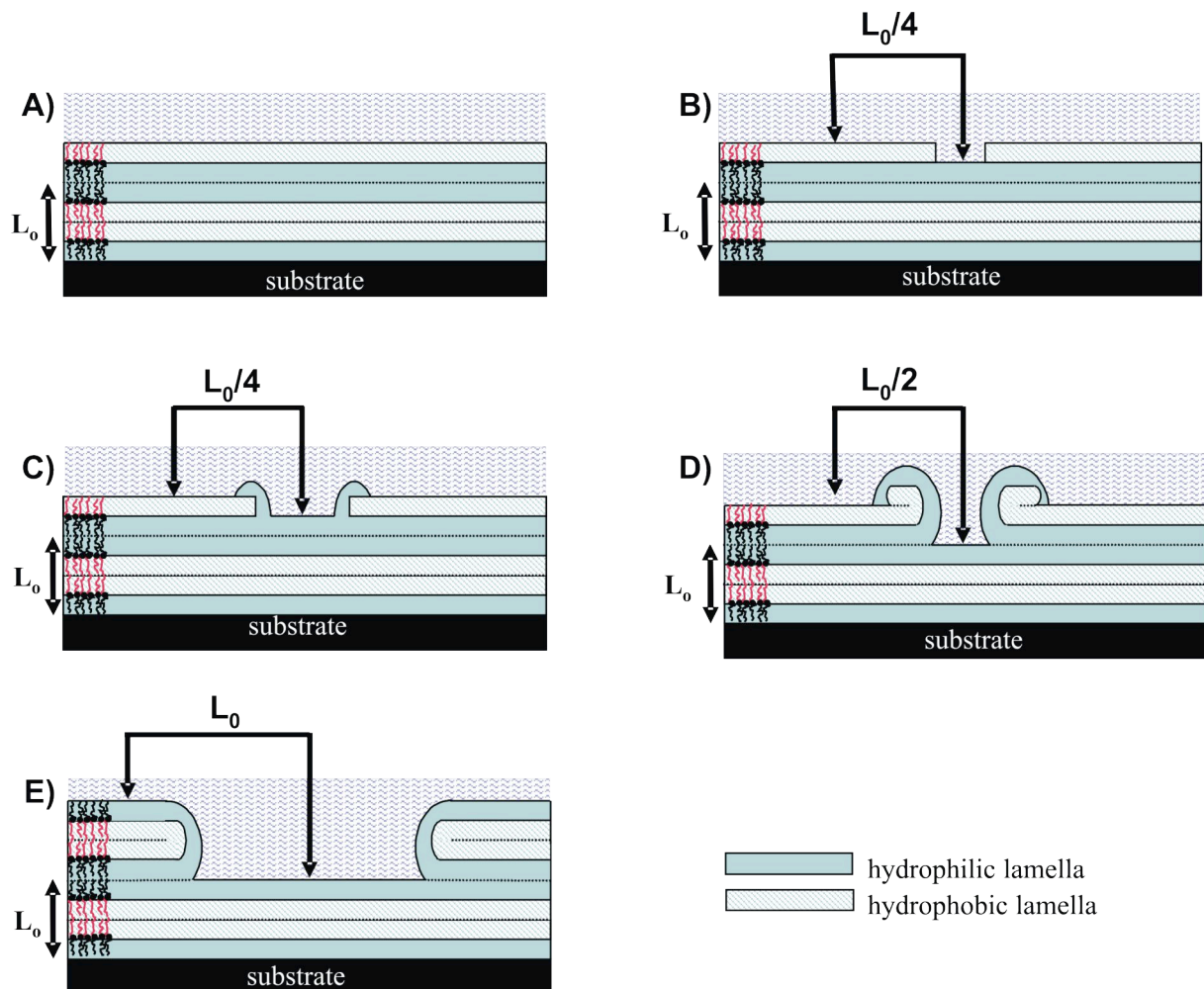
**Abbildung 44:** AFM Aufnahmen: (oben) Höhen- und Phasenbild eines für 3 Tage bei 85 °C im Hochvakuum getemperten Blockcopolymerfilms aus Poly((4-butoxystyren)-block-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (BC 14); (unten) derselbe Film nachdem er für 20 Minuten in 65 °C warmes Wasser gegeben wurde.

In diesem Zustand zeigen die amphiphilen Blockcopolymerfilme im Höhenprofil die oben genannten Strukturen, die entstehen, weil die Filmdicke des Films nach dem Beschichten nicht der Quantelungsbedingung für antisymmetrisch benetzende Blockcopolymerfilme  $D = (n + \frac{1}{2})L_0$  entspricht. Die Höhe dieser Strukturen entspricht der Lamellendicke  $L_0$  und ist unabhängig von der Art der sich ausbildenden Struktur. *Abbildung 46* und *Abbildung 47* zeigen einen Film des Blockcopolymers (**BC 14**), der einmal eine spinodale Oberfläche und einmal eine Lochstruktur besitzt, jedoch liegt die Höhe der beiden Strukturen mit 41 nm bzw. 44 nm sehr nahe beieinander. Betrachtet man sich jedoch das Phasenbild in *Abbildung 44 A*), so ist dieses sehr homogen und weist keinerlei Kontrast auf, was darauf hindeutet, dass die Oberfläche einheitlich aus den hydrophoben Poly(4-butoxystyren) Segmenten besteht. Insofern ist diese Beobachtung konsistent mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen aus den Kontaktwinkel- und NEXAFS Messungen für Filme, deren Oberfläche sich im Gleichgewicht zu Vakuum befindet.

Gibt man einen Film mit einer hydrophob orientierten Oberfläche für zwanzig Minuten in ein Wasserbad mit einer Temperatur, die 15 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur der Blöcke des Polymers liegt, ändert die Situation schlagartig (siehe *Abbildung 44 B*). Im Höhenbild zeigen sich Risse in der Oberflächenlamelle, die sowohl von ihrem Höhenprofil als auch von ihrer Fläche im Vergleich zu der spinodalen Überstruktur eine geringere Dimension besitzen und ein fraktales Aussehen haben. Diese Risse sind gleichmäßig über den Film verteilt, scheinen sich aber bevorzugt an den Grenzen zwischen Berg und Tal des spinodalen Musters zu bilden, was ebenfalls für die in *Abbildung 47* abgebildete Lochstruktur nach der Behandlung mit warmem Wasser der Fall ist. Betrachtet man nun das Phasenbild in *Abbildung 44 B*), erkennt man, dass dieses nicht mehr homogen ist, sondern an den Stellen des Films ein Phasenkontrast auftritt, an denen im Höhenbild die Risse zu sehen sind. Es liegt daher nahe, diesen Kontrast den hydrophilen Segmenten des Blockcopolymers zuzuordnen, die dort an die Oberfläche des Films segregieren. Diese Beobachtungen decken sich außerdem mit denen aus den Kontaktwinkelmessungen der Blockcopolymerfilme auf der Gradientenheizbank, die nach dem Tempern 15 °C oberhalb der höheren Glasübergangstemperatur für 20 Minuten in einem Zustand zwischen hydrophil und hydrophob orientierten Oberfläche vorlagen.

In diesem Zusammenhang sei die Arbeit von Senchu et al erwähnt<sup>40</sup>, die die Reorganisation lamellarer Blockcopolymerfilme aus Poly((2-hydroxyethyl)methacrylat)-block-(4-(7-octenyl)styren)) mittels dünner Schnitte und nachfolgender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersuchten. Auf der Basis ihrer Ergebnisse schlugen sie

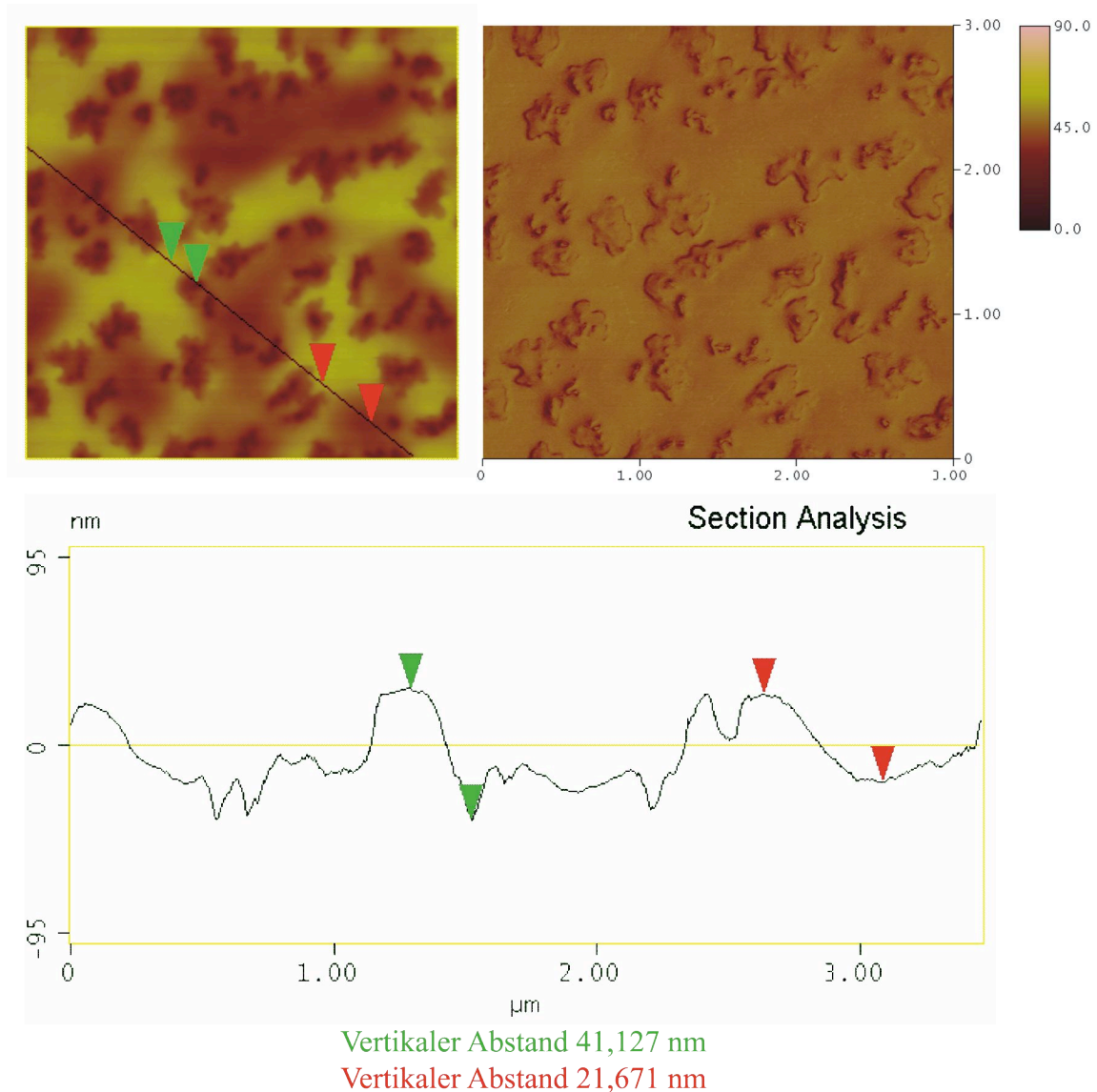
einen Mechanismus (siehe **Abbildung 45**) vor, bei dem zunächst einzelne Wassermoleküle durch Defekte der hydrophoben Oberflächenlamelle dringen und die darunter liegende hydrophile Schicht quellen. In der Folge treten die hydrophilen Segmente des Blockcopolymers an die Oberfläche und stülpen sich über die hydrophobe Lamelle, die bisher die Oberfläche bildete. Der Vorgang gleicht also einer Art Reißverschlussmechanismus, in dessen Verlauf zwischenzeitlich Terrassenstrukturen an der Oberfläche des Films gebildet werden. Diese verschmelzen am Ende des Prozesses und es resultiert eine glatte Blockcopolymeroberfläche. Die Terrassenstrukturen sollten wegen der Quantelung der Filmdicken bei dünnen lamellaren Filmen eine Höhe von  $L_0/4$ ,  $L_0/2$  oder  $L_0$  zeigen, je nachdem in welchem Stadium der Oberflächenreorganisation sich der Film befindet. Dieses wird in **Abbildung 45** schematisch gezeigt.



**Abbildung 45:** Schematische Darstellung des von Senchu et al. postulierten Reorientierungsprozesses mit denen für das jeweilige Stadium typischen Terrassenstrukturen. Die Höhen der Strukturen ändern sich im Verlauf des Reorientierungsprozesses, jedoch immer in Abhängigkeit der Lamellendicke  $L_0$ .

Senshu et al. waren jedoch nicht in der Lage die Zwischenstufen des Prozesses nachzuweisen, was einerseits wahrscheinlich an der Schnelligkeit der Reorientierung des von ihnen verwendeten Systems zuzuschreiben ist, die im Bereich von weniger als einer halben Minute lag, und andererseits an der Schwierigkeit, die hydrophilen Segmente des Blockcopolymers durch Anfärben im Elektronenmikroskop sichtbar zu machen. Somit konnten auch keine Höhenprofile gemessen werden. Die untersuchten Filme besaßen außerdem eine Dicke von mehreren hundert Nanometern, weshalb sie nicht in dem Sinne als dünne Blockcopolymerfilme angesehen werden können, dass ihre lamellare Morphologie vollständig durch den Einfluss der Grenzflächen in eine Ordnung parallel zum Substrat gezwungen wird. In der Folge besaßen die Filme eine glatte Oberfläche und zeigten keine Strukturen, wie dies in dieser Arbeit der Fall ist.

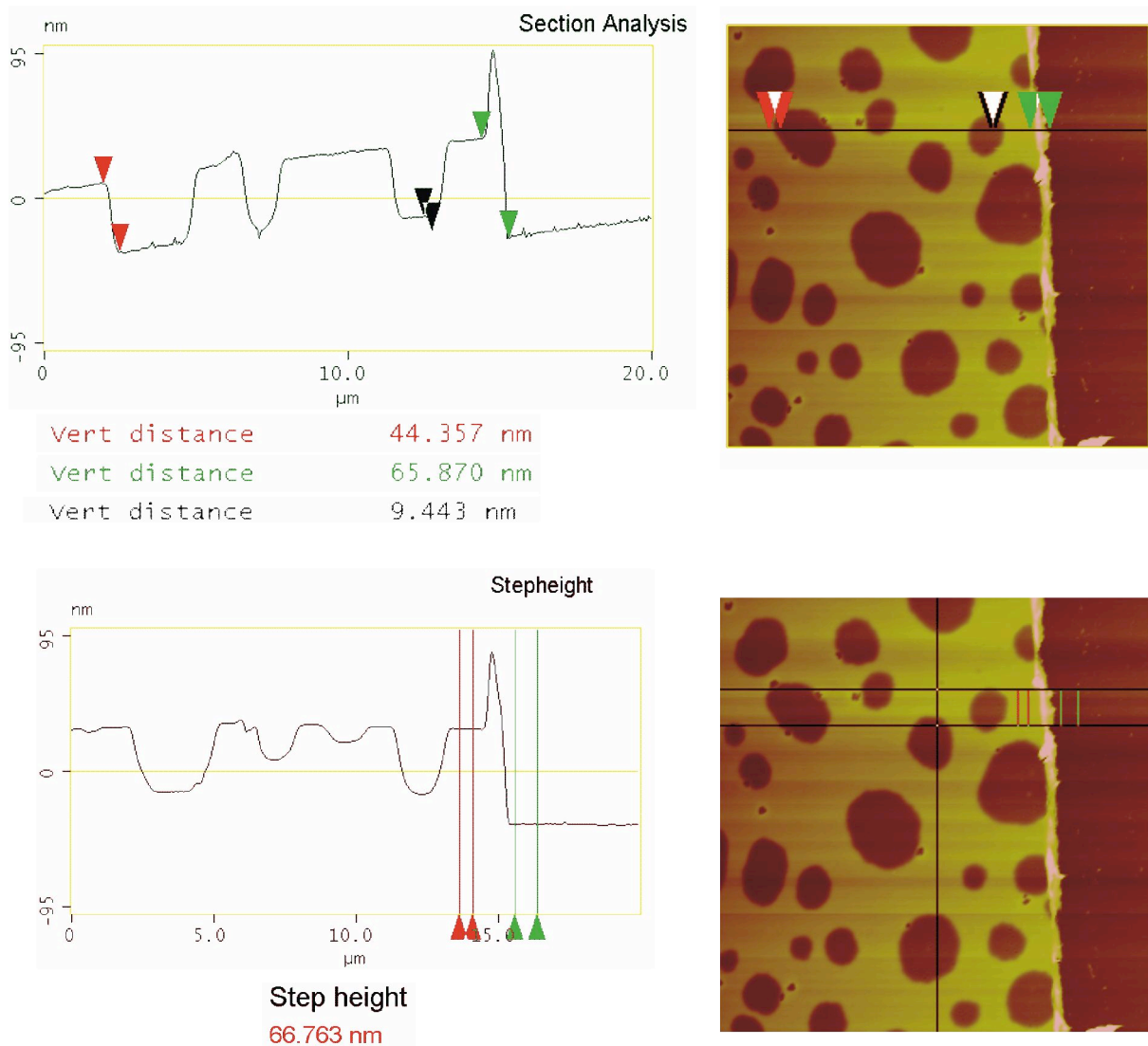
Die **Abbildung 46** zeigt eine vergrößerte Darstellung des Höhenprofils eines Blockcopolymerfilms mit einer spinodalen Oberflächenstruktur, der für 20 Minuten in Kontakt mit 65 °C warmen Wasser stand. Auch hierbei sieht man deutlich, dass die Stellen des Films, an dem die Risse im Film auftreten, im Phasenbild einen Kontrast zeigen, so dass davon auszugehen ist, dass im Zuge der Reorientierung die hydrophilen Segmente dort an die Filmoberfläche segregieren. Eine Analyse des Höhenprofils zeigt weiterhin, dass die Risse mit 22 nm durchgängig eine einheitliche Höhe zeigen, die halb so groß ist, wie die Höhe der spinodalen Struktur, die 41 nm beträgt. Diese spiegelt wiederum die Höhe  $L_0$  einer Doppellamelle des verwendeten Blockcopolymers wieder. Nach dem von Senchu et al. vorgeschlagenen Modell würde sich der Film mit seinen Rissstrukturen im Bereich von  $L_0/2$  zu dem Zeitpunkt der Abbildung durch AFM in einem Stadium der Reorientierung befinden, das dem in **Abbildung 45 D)** entspricht. Für diese Annahme spricht außerdem, dass die Ränder der Risse im Vergleich zu den umgebenden Ebenen der Berg oder Talstrukturen leicht erhöht sind, so dass von einem beginnenden Überstülpen der hydrophilen über die hydrophobe Oberflächenlamelle ausgegangen werden kann.



**Abbildung 46:** Höhenprofil (links oben) und Phasenbild (rechts oben) der Oberfläche eines dünnen Blockcopolymerfilms aus Poly((4-butoxystyren)-block-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (BC 14), der nach dem Tempern bei 85 °C im Vakuum für 20 Minuten in 65 °C warmes Wasser gegeben wurde, woraufhin es an der Oberfläche zu Rissbildung wegen der Segregation der hydrophilen Blöcke an diese kommt. Im Höhenprofil (unten) sind die Abstände Berg – Tal (roter Marker) und Berg – Riss (grüner Marker) vermessen.

Ganz ähnlich verhält es sich mit den Blockcopolymerfilmen mit einem Lochmuster an ihrer Oberfläche, nur das in diesem Fall nach dem 20 Minuten dauernden Kontakt mit 65 °C warmen Wasser eine dreifache Hierarchie der Quantelung gezeigt werden kann (siehe **Abbildung 47**). Dazu wurde der Film vor der Messung mit einer Messerkante bis zum Siliziumsubstrat angeritzt, so dass die Dicke des ganzen Polymerfilms ebenfalls durch AFM

bestimmt werden kann. Diese beträgt 67 nm und stellt die Basisgröße dar, auf deren Grundlage der innere Aufbau des Films hergeleitet werden kann.

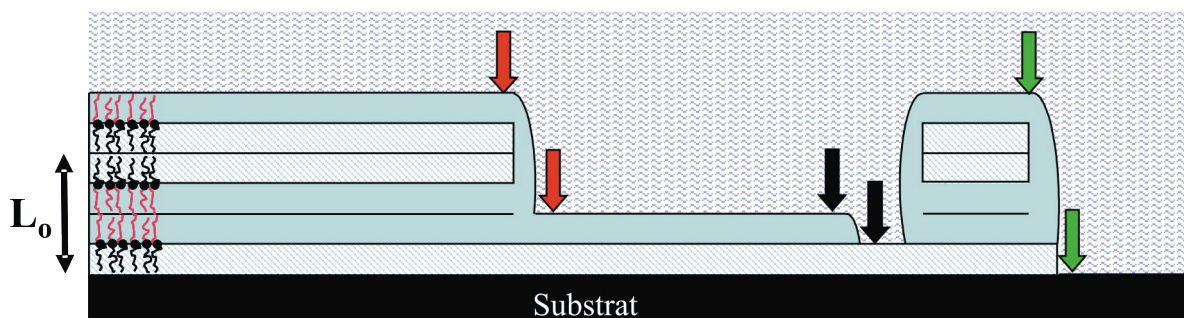


**Abbildung 47:** AFM Aufnahmen: (oben) Höhenprofil eines mittels einer Klinge angeritzten Blockcopolymerfilms aus Poly((4-butoxystyren)-block-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (BC 14) mit Markern (grün – gesamte Filmdicke; rot – Höhe der Lochstruktur; schwarz – Höhe des Risses am Boden der Lochstruktur); (unten) Bestimmung der Filmdicke über eine Höhenstufenmessung.

Die ermittelte Höhe der Lochstrukturen liegt, wie bereits erwähnt wurde, bei 44 nm und entspricht der Höhe einer Doppellamelle  $L_0$  des verwendeten Blockcopolymer. Bei dem vorliegenden Blockcopolymerfilm ist außerdem von einer antisymmetrischen Benetzung auszugehen, da die verwendeten Siliziumwafer vor der Beschichtung durch eine Behandlung mit „Piranhalösung“ gesäubert und hydrophilisiert wurden. Somit sollte die hydrophilen Segmente des Polymers das feste Substrat stark bevorzugen, wohingegen die hydrophoben

Segmente die Polymer-Luft Grenzfläche bilden. Die Dicke des Films entspricht laut Bedingung für die Quantelung  $D = (n + \frac{1}{2})L_0$ . Es ist sofort ersichtlich, dass für den vorliegenden Film die Gleichung mit  $n = 1$  erfüllt wird und der Film aus einer Doppellamelle plus einer einfachen Lamelle zur Bildung der energetisch günstigsten Grenzflächen besteht. Die Risse am Boden der Lochstrukturen sind dabei besonders interessant, da ihre Höhe nicht, wie bei den dickeren Filmen mit einem spinodalen Oberflächenmuster gezeigt, einer halben Doppellamelle entsprechen, sondern nur einem Viertel der Höhe. Auch dies lässt sich konsistent mit der Quantelung der Filmdicke erklären, da diese am Boden der Löcher nur eine halbe Doppellamelle beträgt. Somit kann die hydrophobe Oberfläche in Folge des ungünstigeren energetischen Zustands gegenüber der wässrigen Umgebung zwar aufreißen, es wird aber kein Wechsel der Oberflächenlamelle vonstatten gehen, da die hydrophilen Segmente des Blockcopolymer sowohl zum hydrophilen Substrat als auch zum wässrigen Medium eine Präferenz besitzen.

Die durch die Auswertung des Höhenbildes in **Abbildung 47** gewonnenen Vorstellungen sind in das Modell in **Abbildung 48** geflossen, welches einen Querschnitt durch den dünnen Blockcopolymerfilm mit allen seinen charakteristischen Merkmalen wie Schnittkante, Loch und Riss am Boden der Lochstruktur darstellt. Zusätzlich wurden noch die hydrophoben (blau) und hydrophilen Lamellen (weiß) in das Schema gezeichnet. Die Farben der verwendeten Marker entsprechen denen in **Abbildung 47** (oben) um den Vergleich der beiden Abbildungen zu erleichtern.



**Abbildung 48:** Modell des in **Abbildung 47** (oben) vermessenen Blockcopolymerfilms. Die Farbe der Marker entspricht der in **Abbildung 47** (oben).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die durch die AFM Messungen erhaltenen Einblicke in den Mechanismus der Segregation mit dem vorgeschlagenen Mechanismus von Senshu et al. im Einklang befinden. Dabei ist es von Vorteil, dass das in dieser Arbeit

verwendete Blockcopolymer eine langsamere Kinetik bezüglich der Reorientierung der hydrophilen und hydrophoben Blöcke zeigt, als das von Senshu et al., und deshalb Zwischenstufen des Prozesses nachgewiesen werden konnten. Das von ihnen verwendete Blockcopolymer Poly((2-hydroxyethyl)methacrylat)-*block*-(4-(7'-octenyl)styren)) zeigt für den hydrophoben Block eine Glas temperatur von  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und für den hydrophilen Block eine Glas temperatur von  $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>109</sup> und ist eigentlich bei Raumtemperatur nicht mobil. Die Glas temperatur der hydrophilen Segmente wird jedoch durch Quellung mit Wasser stark herabgesetzt, so dass die Mobilität auch bei Raumtemperatur gewährleistet ist. Die Stärke der Mobilität ist schwer abschätzbar, sie scheint jedoch beträchtlich, wenn man die berichtete Geschwindigkeit des Prozesses berücksichtigt. Im Gegensatz dazu ist bei dem in dieser Arbeit für die AFM Studien verwendeten Polymer nicht der hydrophile Block, der aus Poly(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol) besteht und einen  $T_g$  von  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$  hat, bestimmend für die Kinetik des Prozesses, sondern der hydrophobe Block aus Poly(4-butoxystyren) mit einem  $T_g$  von  $59\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Daher kann die höhere der beiden Glas temperaturen eben nicht durch eine Quellung herabgesetzt werden und die Geschwindigkeit der Reorientierung an der Oberfläche des Films feinfühler durch eine Änderung der Temperatur des Wasserbads eingeregelt werden.

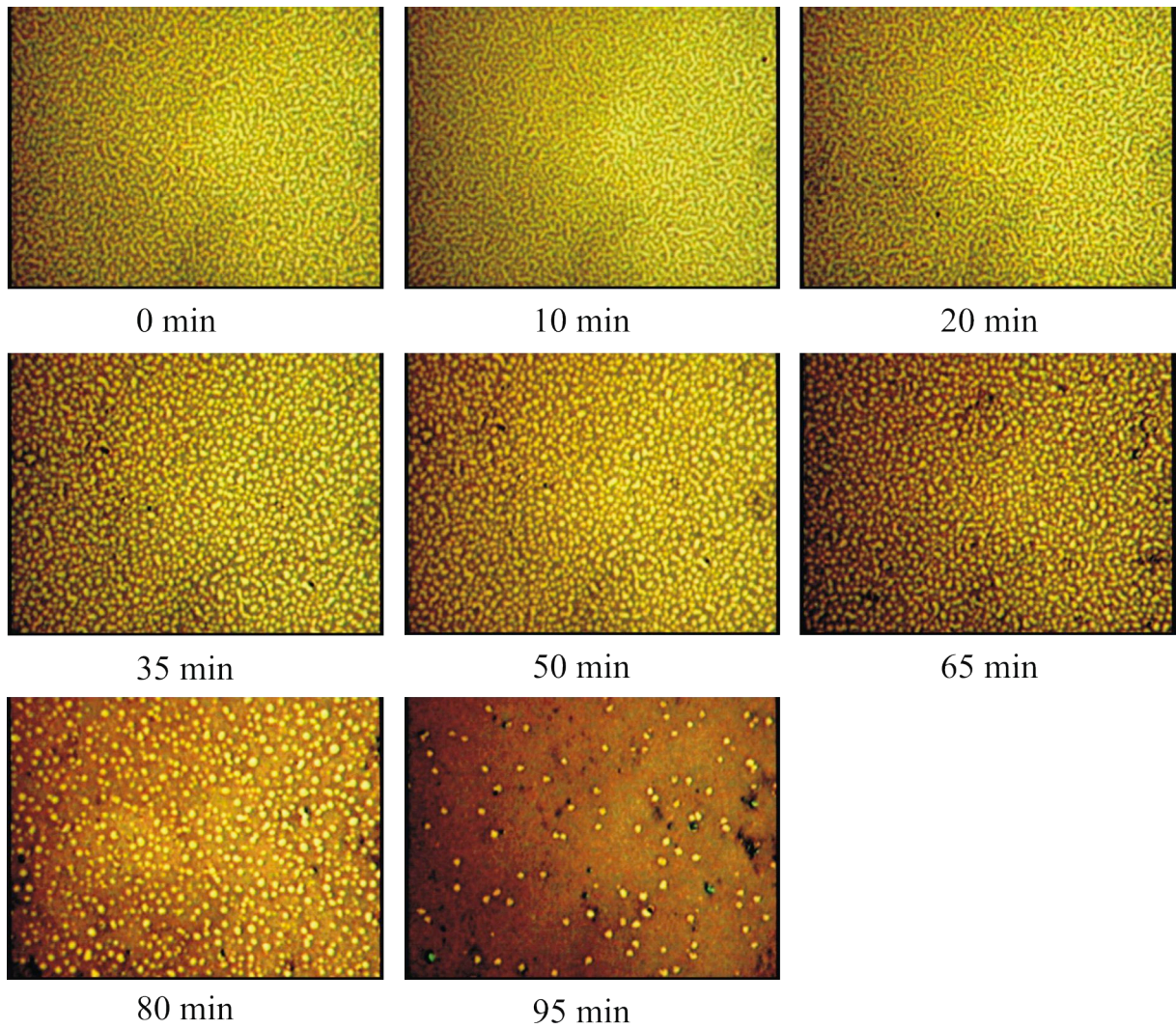
Zusätzlich zu den Studien von Senshu et al. konnten weiterhin Effekte bezüglich der Quantelung der Filmdicken gezeigt werden, die dort wegen der Dicke der Filme, die im Bereich von mehreren hundert Nanometern lag, nicht auftraten. Ein Beispiel ist der Riss in der Größenordnung von  $\frac{1}{4} L_0$  in **Abbildung 47**. Unbefriedigt bleibt die Frage nach der Koaleszenz der Terrassenstrukturen und den für diesen Vorgang notwendigen Umordnungsvorgängen, die nur durch Materialtransport aus und hin zu den tieferen Schichten des Blockcopolymerfilms ablaufen können. Es ist anzunehmen, dass diese Koaleszenz bei dünnen Blockcopolymeren behindert oder nicht möglich ist, da die durch den Einfluss der Grenzflächen hervorgerufene Quantelung der Filmdicke aufgebrochen werden müsste, was zu einem energetisch erheblich ungünstigeren Zustand der Filme führen würde.



### 1.1.4. Optische Mikroskopie

Auch unter dem optischen Mikroskop sind die Auswirkungen der Segregation der hydrophilen Segmente des Blockcopolymers an die Oberfläche eines Blockcopolymerfilms durch den Kontakt mit Wasser beobachtbar. Dabei ist jedoch nicht wie im AFM das Aufreißen der Filmoberfläche direkt beobachtbar, sondern die Quellung der obersten hydrophilen Lamelle. Sichtbarmachen lässt sich der Vorgang bei Filmen, die keine glatte Oberfläche besitzen, sondern eine Loch-, Insel oder spinodale Struktur. Dazu wird der Film zunächst wieder im Vakuum getempert, um eine einheitlich hydrophobe Oberflächenlamelle und die gequantelten Oberflächenstrukturen zu erhalten. Im Anschluss wird der Film in ein Wasserbad gegeben, welches wieder ca. 15 °C oberhalb der Glastemperaturen temperiert ist, und in regelmäßigen Zeitabständen unter dem Mikroskop begutachtet.

In **Abbildung 49** ist dies anhand eines Blockcopolymerfilms aus Poly((4-butoxystyren)-*block*-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (**BC 14**) mit einer spinodalen Oberflächenstruktur gezeigt. Da das Polymer Glastemperaturen von 49 °C und 21 °C besitzt, wurde bei 65 °C reorientiert. Das spinodale Muster an der Filmoberfläche bleibt nach den ersten zehn Minuten im Wasserbad erhalten, nach zwanzig Minuten sind erste Veränderungen in Form von verkürzten spinodalen Strukturmerkmalen zu erkennen. Nach ungefähr 35 Minuten beginnt sich das spinodale Muster immer mehr in eine Loch- bzw. Inselstruktur umzuwandeln, wobei nicht ersichtlich ist, welche Bereiche des Films die höher liegenden und welche die tiefer liegenden sind. In der Folgezeit führt die Quellung der immer größer werdenden hydrophilen Bereiche zu einer zunehmenden Isolierung der Inseln/Löcher auf einer sonst immer strukturlosen bzw. glatter werdenden Filmoberfläche. Nach 95 Minuten im Wasserbad sind nur noch vereinzelte Löcher/ Inseln zu erkennen. Die Quellung der hydrophilen Bereiche führt bei Blockcopolymerfilmen mit einer Oberflächenstruktur, wie sie aufgrund der Nichteinhaltung der Quantelungsbedingung entsteht, zu einem allmählichen Verlust dieser Strukturinformationen und letztendlich zu einer glatten Oberfläche.



**Abbildung 49:** OM Aufnahmen eines dünnen Blockcopolymerfilms aus Poly((4-butoxystyren)-block-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (**BC 14**) mit einem spinodalen Oberflächenmuster nach unterschiedlichen Verbleibzeiten in 65 °C warmen Wasser.

## 5 Strukturierungen und Modifikationen von dünnen Blockcopolymerfilmen

### Strukturierungen von Filmoberflächen

Nach dem Studium der Vorgänge bei der Reorientierung an den Oberflächen dünner amphiphiler Blockcopolymerer, soll dieser Prozess ausgenutzt werden, um eine laterale Strukturierung hydrophiler und hydrophober Bereiche zu erhalten. Damit mit der Strukturierung gleichzeitig eine Funktionalisierung der Oberfläche einhergeht, wurden in die hydrophilen Segmente der Blockcopolymerer mit Hydroxy-, Amino- oder andere funktionelle Gruppen integriert, wohingegen die hydrophoben Blöcke nicht funktionalisiert wurden. Entscheidend für das Gelingen ist die lokale Erzeugung der entsprechenden Wechselwirkungen, wofür in dieser Arbeit die von George M. Whitesides im Rahmen der „Soft Lithographie“ eingeführten PDMS Stempel verwendet werden<sup>52</sup>. Die Kombination aus softlithographischen Techniken und Oberflächen von dünnen Filmen aus amphiphilen Blockcopolymeren stellt ein völlig neues Konzept zur Erzeugung funktioneller Strukturen dar. Von der technischen Seite aus ergeben sich zwei grundsätzliche Wege der Strukturierung, bei denen von Blockcopolymerfilmen ausgegangen wird, deren Oberflächen nach dem Tempern im Vakuum durch die hydrophoben Segmente gebildet werden:

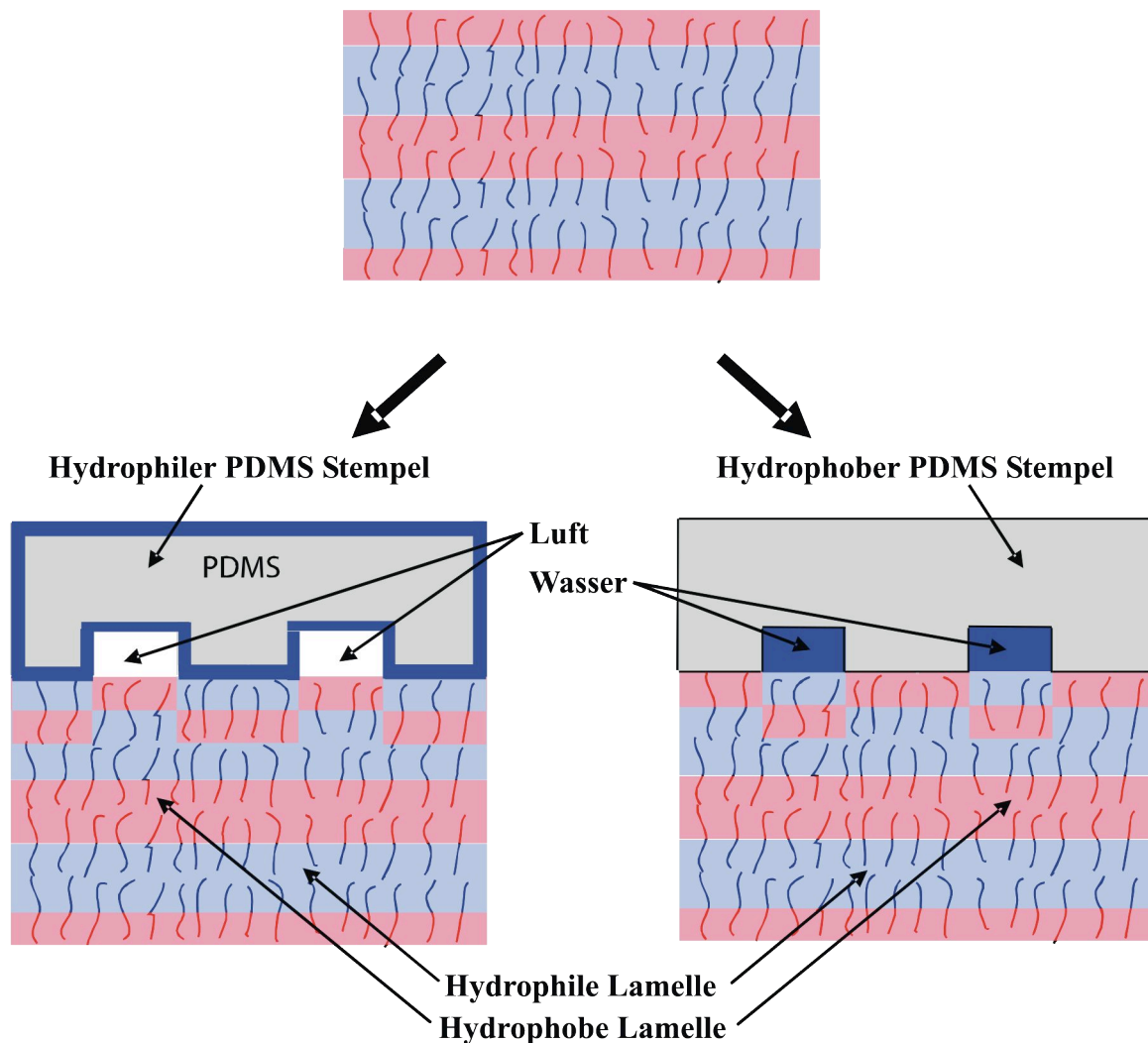
- Der erste Weg ist, den PDMS Stempel in seiner ursprünglichen hydrophoben Form zu nutzen und die polaren Wechselwirkungen durch eine polare Flüssigkeit wie Wasser zu erzeugen, welche den Blockcopolymerfilm nicht löst (siehe **Abbildung 50** rechts). Dazu wird diese Flüssigkeit durch Kapillarkräfte in die offenen Kanalstrukturen des Stempels gezogen, wohingegen die durch den PDMS Stempel abgedeckten Bereiche der Filmoberfläche weiterhin eine apolare Wechselwirkung erfahren. Dadurch wird die Oberfläche auch weiterhin aus den hydrophoben Blöcken gebildet.
- Die zweite Möglichkeit ist die Verwendung von hydrophilen PDMS Stempeln, die durch einfache chemische Modifikationen an deren Oberfläche zugänglich sind. Die unpolare Wechselwirkung übernimmt die in den Reliefstrukturen des hydrophilen PDMS Stempels vorhandene Luft. Durch diese Technik lassen sich auch geschlossene und komplexere Strukturen realisieren (siehe **Abbildung 50** links).

Nach der lateralen Strukturierung der Filme können weitere chemische Reaktionen an den funktionellen Oberflächen durchgeführt werden und diese modifiziert werden. Auch eine nachfolgende zweite Reorientierung der hydrophoben, nicht modifizierten Bereiche sollte durch Kontakt mit einem polaren Lösungsmittel möglich sein, so dass sich nach einem weiteren Modifikationsschritt Strukturen aus unterschiedlichen Materialien nebeneinander auf der Blockcopolymeroberfläche darstellen lassen sollten. Die Kombination aus leitfähigen und halbleitenden Materialien auf strukturierten Filmen könnte zum Aufbau von Sensoren oder Ähnlichem genutzt werden.

Ein generelles Problem der Strukturierung von Blockcopolymeroberflächen stellt die Rückorientierung zu einer einheitlich hydrophoben Oberfläche dar. Diese kann eintreten, sobald die Wechselwirkungen in Form des Systems Stempel/Lösungsmittel bzw. Stempel/Luft von der Oberfläche entfernt werden und die Glastemperaturen der verwendeten Polymere unterhalb der Raumtemperatur liegen. Die Oberfläche ist dann dem hydrophoben Medium Luft ausgesetzt, woraufhin die hydrophoben Blöcke an den ehemals hydrophilen Bereichen wieder zur Grenzfläche segregieren können. Eine Lösung dieses Problems besteht in der Verwendung von Blockcopolymeren mit Glastemperaturen, die oberhalb der Raumtemperatur liegen. Nach der Strukturierung bei erhöhten Temperaturen kann das erzeugte Muster durch Abkühlen des Films eingefroren und erhalten werden. Zu diesem Zweck wurden bereits bei der Planung der Synthese sowohl hydrophile als auch hydrophobe Monomere mit höheren Glastemperaturen berücksichtigt (siehe **Tabelle 4**). Für diese Art der Fixierung eignet sich insbesondere das System aus hydrophilem PDMS Stempel in Kombination mit dem hydrophoben Medium Luft, da sich im Gegensatz zu der lösungsmittelgestützten Methode keine Dampfblasen innerhalb der Reliefstrukturen bilden können, die zu einer unvollständigen Abbildung der Strukturen führen

Eine Sonderstellung nehmen Blockcopolymere ein, deren Glastemperaturen im hydrophoben Block unterhalb und im hydrophilen Block oberhalb der Raumtemperatur liegen. Diese lassen sich auch bei Raumtemperatur durch das System aus hydrophobem PDMS Stempel und polarem Lösungsmittel strukturieren, da das Lösungsmittel die hydrophilen Segmente des Blockcopolymers quellen kann und somit deren Mobilität erhöht. Ein Beispiel hierfür ist das Blockcopolymer Poly((4-Octylstyren)-*block*-(4-Hydroxystyren)) (**BC 22**) mit Glastemperaturen von -30 °C und 140 °C. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass durch die Quellung der hydrophilen Blöcke die erzeugten hydrophil/hydrophoben Muster langzeitstabilisiert werden. Eine weitere Möglichkeit Strukturen zu fixieren, der in dieser Arbeit aber nicht nachgegangen wurde, ist die polymeranaloge Umsetzung der

funktionalisierten Blockcopolymeren mit UV polymerisierbaren Monomeren, beispielsweise mit Methacrylsäurechlorid, um nach der Strukturierung die Polymerfilme durch Bestrahlen zu vernetzen.

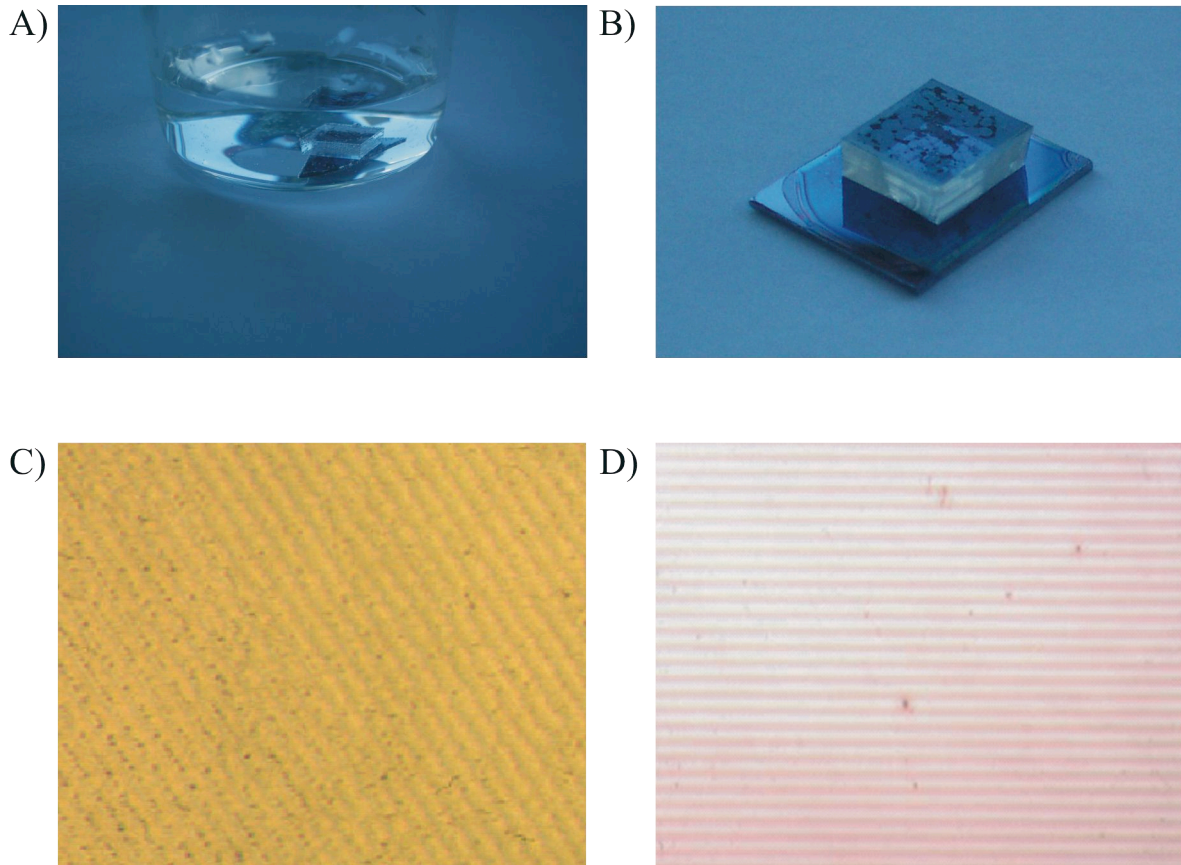


**Abbildung 50:** Unterschiedliche Methoden zur strukturierten Induktion polarer und unpolarer Grenzflächenwechselwirkungen mit PDMS Stempeln: Hydrophiler PDMS Stempel mit offener oder geschlossener Reliefstruktur und Luft als unpolares Medium (links). Hydrophober PDMS Stempel mit offener Kanalstruktur und Wasser als polares Medium (rechts).

In **Abbildung 51** ist die praktische Vorgehensweise gezeigt. Vor der Strukturierung werden zunächst Siliziumwafer beziehungsweise ein anderes geeignetes Substrat (z.B. Glasträger) durch Schleuderbeschichtung mit dünnen Blockcopolymerfilmen beschichtet werden. Bei der in **Abbildung 51 A)** dargestellten Strukturierung mit einem polaren Lösungsmittel wird der hydrophobe PDMS Stempel auf die Blockcopolymeroberfläche aufgesetzt und beides in ein Gefäß mit dem polaren Lösungsmittel gegeben. Um die Luft aus den Reliefstrukturen zu

ziehen und durch das polare Lösungsmittel zu ersetzen, wird für kurze Zeit ein Unterdruck an das Gefäß angelegt, und anschließend der Film für mehrere Stunden im Lösungsmittel belassen.

Die Strukturierung mit System aus hydrophilem PDMS Stempeln und Luft erfolgt durch einfaches Aufsetzen des Stempels und Tempern ca. 15 °C oberhalb der Glastemperaturen des Polymers. Die PDMS Stempel werden dabei mit gerade sowenig Druck aufgesetzt, dass sich ein enger Kotakt zur Polymeroberfläche ergibt. Diesen erkennt man bei der Aufsicht auf den Stempel dadurch, dass die Kontaktfläche transparent wird, vergleichbar einer Milchglasscheibe, auf die ein Stück Tesafilm geklebt wird. Meist reicht dafür ein leichtes Antippen der Stempel mit einer Pinzette aus.



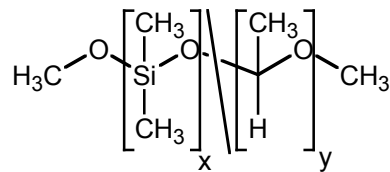
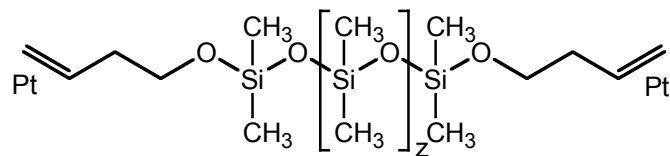
**Abbildung 51:** Darstellung der Strukturierungsmethoden und deren Resultate: **A)** hydrophober PDMS Stempel mit offener Kanalstruktur und polarem Lösungsmittel **B)** hydrophil modifizierter PDMS Stempel mit Linienstruktur (5 µm) **C)** OM Bild der lösungsmittelgestützten Strukturierung (Polymer: Poly((4-octylstyren)-b-(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (BC 15)) **D)** OM Bild der Strukturierung mit hydrophilem Stempel (Polymer: Poly((4-butoxystyren)-block-(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (BC14)).

Das Aussehen nach der Strukturierung wird in *Abbildung 51 C)* und *D)* anhand mikroskopischer Aufnahmen von Filmoberflächen mit 5 µm breiten Linienstrukturen gezeigt. Bei denen durch hydrophobe Stempel und Wasser erhaltenen Strukturen handelt es sich um durchgängige Linien, die deutliche Zeichen der Quellung der hydrophilen Bereiche der Oberfläche aufweisen. Die Quellung führt zu ausgeprägten Höhenunterschieden und einer größeren Rauigkeit; im Gegensatz dazu besitzen die durch hydrophile Stempel strukturierten Linien schärfere Grenzen. Die unter dem optischen Mikroskop zu erkennenden Strukturen sind aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls als Höhenstrukturen infolge eines geringen Einsinkens des Stempels in das weiche Polymer zu interpretieren.

### **PDMS Stempel und deren Modifizierung**

Die verwendeten Stempel aus schwach vernetztem Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) besitzen elastomere Eigenschaften, eine niedrige Oberflächenenergie von  $21,6 \cdot 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$  und ausgeprägte hydrophobe Eigenschaften. Diese resultieren aus der helikalen Primärstruktur des PDMS, die dadurch zustande kommt, dass sich die Methylgruppen aus sterischen Gründen nicht innerhalb einer Ebene aufhalten können. Somit befinden sich die polaren Si-O Gruppen im Inneren der Helix, wohingegen die hydrophoben Methylgruppen nach außen zeigen<sup>110</sup>. Man erhält die PDMS Stempel durch Abgießen eines Siliziumwafers auf dem eine Reliefstruktur eingätzt ist. Man bezeichnet dieses Verfahren als Replikaformen<sup>58</sup>.

Zum Abgießen wurde ein von Dow Corning hergestelltes Produkt mit der Bezeichnung Sylgard 184 verwendet, welches aus einem linearen Poly(dimethylsiloxan) mit statistisch über die Kette verteilten Silaneinheiten und einem oligomeren Vernetzer auf Siloxanbasis besteht (siehe *Abbildung 52*). Die beiden Komponenten werden zur Herstellung eines Stempels in dem gewünschten Verhältnis (meist lineares Polysiloxan zu Vernetzer 10:1) gemischt und die Mischung über den Siliziummaster gegossen. Das Verhältnis der Komponenten entscheidet später über die elastomeren Eigenschaften des Stempels. Die Mischung wird dann im Vakuum entgast und bei 80 °C über Nacht ausgehärtet. Der fertige Stempel kann dann einfach von dem Siliziummaster abgezogen werden und dieser immer wieder verwendet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Stempel besaßen Linienstrukturen mit einer Strukturbreite, die zwischen 400 nm und 20 µm lag.

**lineares Polysiloxan****Vernetzer**

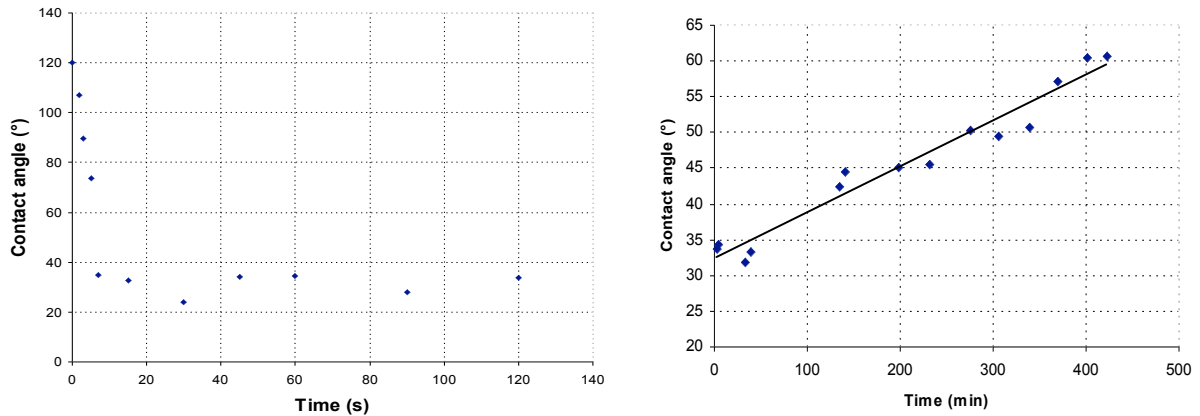
**Abbildung 52:** Komponenten des kommerziell erhältlichen PDMS Präpolymers Sylgard 184 von Dow Corning.

Oftmals werden neben den von Natur aus hydrophoben PDMS Werkstücken auch solche mit hydrophilen Oberflächen benötigt. Beispielsweise in Anwendungen im Bereich der mikrofluidischen Bauelemente aus PDMS<sup>111</sup>, deren Kanalstrukturen nur dann von wässrigen Lösungen penetriert werden können, wenn die Kanäle hydrophile Oberflächeneigenschaften besitzen. Wie bereits erwähnt, werden im Rahmen dieser Arbeit hydrophile PDMS Stempel zur Erzeugung der entsprechenden strukturierten Wechselwirkungen an Grenzflächen zu dünnen Blockcopolymerfilmen benötigt. Einfache Methoden zur Darstellung der hydrophilen Oberflächen sind die nasschemische Oxidation<sup>112</sup>, die Behandlung der PDMS Oberfläche mit Ozon<sup>113</sup> und die Verwendung von Sauerstoffplasma<sup>114</sup>. Infolge dieser Behandlungen kommt es zu einem Angriff auf die C-Si Bindungen an der Oberfläche und es bildet sich eine dünne anorganische Silikatschicht. Allerdings sind die so erhaltenen Oberflächenstrukturen nur in wässriger Lösung stabil, an Luft kommt es zu einer raschen Wiederherstellung des hydrophoben Zustandes der Oberflächen innerhalb weniger Stunden, was im angelsächsischen Sprachraum auch als „hydrophobic recovery“ bezeichnet wird. Der Grund für diesen Prozess ist einerseits die Migration von hydrophoben PDMS Ketten niederen Molekulargewichts an die hydrophile Oberfläche<sup>115, 116</sup>, die nicht an der Vernetzung teilgenommen haben. Des Weiteren wird die Kondensation der durch die Oxidation entstandenen Silanolgruppen für diesen Effekt verantwortlich gemacht<sup>117</sup>.

Ähnlich wie bei den verschiedenen Orientierungszuständen der Blockcopolymeroberflächen kann auch die Hydrophilie der PDMS Oberflächen durch Kontaktwinkelmessungen bestimmt werden. Um den Prozess der Hydrophilisierung von PDMS Oberflächen durch



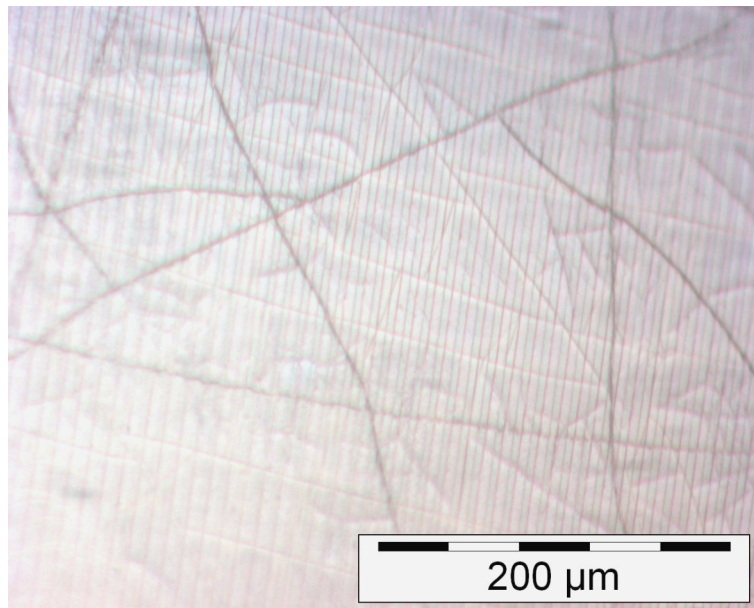
Sauerstoffplasma und die Rückreaktion zu einer hydrophoben Oberfläche näher zu untersuchen, wurden die Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Dauer der Plasmabehandlung bzw. der anschließenden Lagerung an Luft gemessen. Wie aus dem Graphen in **Abbildung 53** (links) zu erkennen ist, ist die Hydrophilisierung von PDMS ein schneller Prozess. Bereits nach wenigen Sekunden bei 30 W und 0,2 mbar O<sub>2</sub> nimmt der Kontaktwinkel der Oberfläche, der für das unbehandelte PDMS 113 ° beträgt (Literaturwert 110 °<sup>118</sup>), drastisch ab und läuft nach knapp 20 Sekunden in ein Plateau mit einem Kontaktwinkel von ungefähr 30 °. Dieser nimmt im Folgenden nicht mehr weiter ab. Die Rückreaktion verläuft in einem Zeitrahmen von wenigen Tagen; wie jedoch in **Abbildung 53** rechts) gezeigt wird, setzt der Prozess gleich nach Beendigung der Plasmaoxidation ein und nach vier Stunden steigt der Kontaktwinkel, einem linearen Zusammenhang folgend, bereits um 30 ° an.



**Abbildung 53:** Abnahme des Kontaktwinkels von PDMS in Abhängigkeit der Dauer der Behandlung mit Sauerstoffplasma (30 W, 0,2 mbar O<sub>2</sub>) (links); Zunahme des Kontaktwinkels von plasmabehandeltem PDMS gegen die Zeit („hydrophobic recovery“) (rechts).

Doch nicht nur die schnelle Rückreaktion der durch Sauerstoffplasma oxidierten PDMS Oberflächen zu ihren hydrophoben Eigenschaften machen eine weitere Behandlung dieser nötig. Auch die Bruchempfindlichkeit der Silikatschicht kann zu einem zusätzlichen Verlust über die chemische Kontrolle der Oberfläche führen und außerdem Artefakte auf dem gestempelten Blockcopolymerfilm hinterlassen<sup>119</sup>.

**Abbildung 54** zeigt die Risse an der Oberfläche eines Linienstempels aus PDMS, die entstehen, wenn dieser für zwei Minuten bei 30 W und 0,2 mbar O<sub>2</sub> einem Sauerstoffplasma von ausgesetzt wird.

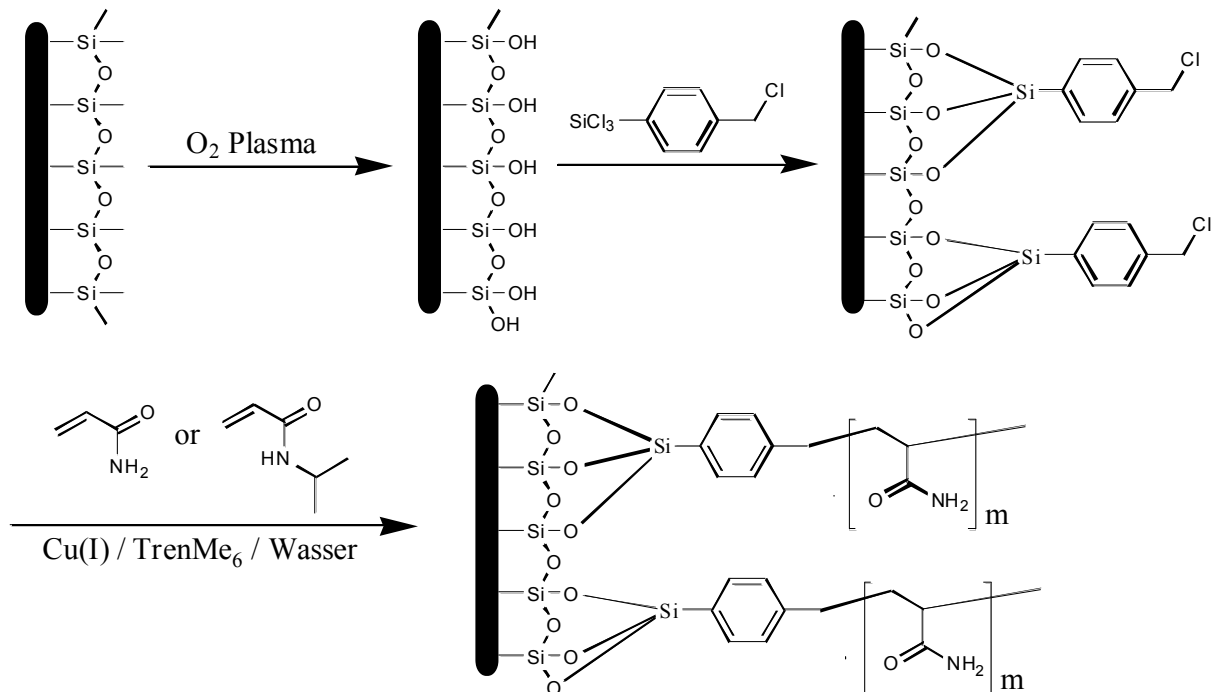


**Abbildung 54:** OM Bild (Auflicht) eines für mehrere Minuten mit Sauerstoffplasma behandeltem PDMS Stempels mit einer Linienstruktur (5  $\mu\text{m}$ ).

Um zu einer definierten, hydrophilen PDMS Oberfläche zu gelangen, gibt es verschiedene Ansätze, die zunächst eine Oxidation der Oberfläche und dann eine Verknüpfung der entstandenen Silanolgruppen mit einem funktionalisierten Silylanker vorsehen<sup>120</sup>. Erste Versuche durch die Kondensation mit N-(2-Aminoethyl)-aminopropyltriethoxysilan als hydrophile Ankergruppe eine langzeitstabile, hydrophile Oberfläche zu erreichen, schlugen fehl. Aus ihnen resultierte die Erkenntnis, dass eine dickere Schicht eines hydrophilen Polymers an den funktionellen Anker gebunden werden muss, um die gewünschten Eigenschaften der Oberfläche zu erhalten. Dazu eignen sich sowohl „grafting onto“<sup>121</sup>, als auch „grafting from“<sup>122, 123</sup> Techniken. Letztendlich wurde bei der Modifikation der PDMS Stempel auf die „grafting from atom transfer radical polymerisation“ von Acrylamid zurückgegriffen, da bereits Erfahrung mit der ATRP im Arbeitskreis vorhanden war.

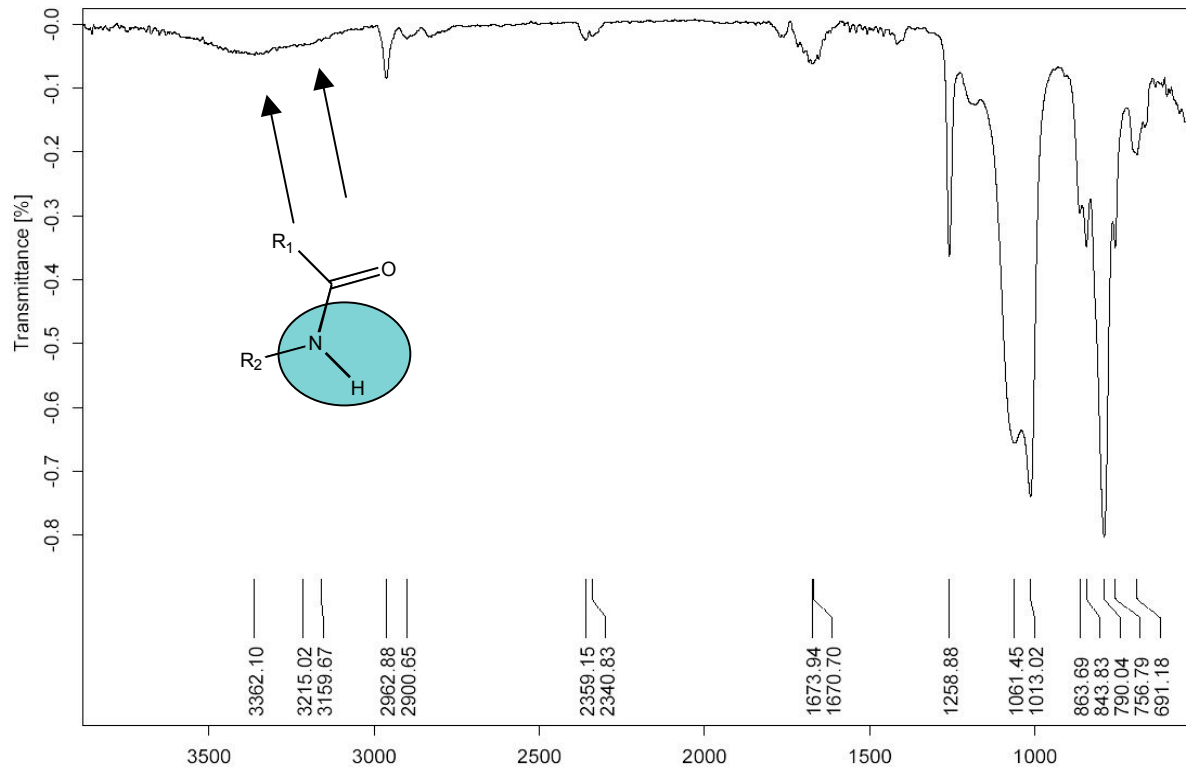
Die Funktionsweise dieser Methode ist in **Abbildung 55** dargestellt. Dazu wird nach der Oxidation der Stempel durch Sauerstoffplasma p-Trichlorsilylbenzylchlorid in einem Kolben, in dem sich auch die PDMS Stempel befinden, bei 90 °C im Vakuum verdampft. Der funktionalisierte Silylanker schlägt sich auf den oxidierten Stempeln nieder und kondensiert dort mit den Silanolgruppen der Oberfläche. Die Benzylchloridgruppe ist befähigt eine ATRP von Acrylamid oder N-Isopropylacrylamid in Wasser als Lösungsmittel zu initiieren. Dazu wird Cu(I)Cl und Cu(II)Cl<sub>2</sub> in einem Schlenkkolben unter Argon versiegelt, anschließend das Acrylamid in einem Kolben in Wasser gelöst und dann die Lösung ebenfalls entgast. Die Lösung wird mit einer Transfernadel zu den Kupfersalzen gegeben und der Ligand Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin (Me<sub>6</sub>TREN) zugespritzt. Nachdem die Kupfersalze in Lösung

gegangen sind, wird die Mischung erneut durch eine Transferradel zu den unter Argon versiegelten PDMS Stempeln gegeben und der Reaktionsansatz bei Raumtemperatur über Nacht rühren gelassen. Am nächsten Tag werden die Stempel mit Milliporewasser gewaschen und dann getrocknet.



**Abbildung 55:** Reaktionsschema der Hydrophilisierung von PDMS: **A)** Behandlung mit Sauerstoffplasma **B)** Verknüpfung des ATRP Initiators an der PDMS Oberfläche **C)** ATRP von Acrylamid.

Die hydrophilen PDMS Stempel zeigen Kontaktwinkel von  $63^\circ$  für die mit Acrylamid hydrophil modifizierten Oberflächen und  $78^\circ$  für die N-Isopropylacrylamid Oberflächen und behalten ihre hydrophilen Eigenschaften über den Zeitraum von Monaten hinweg. Außerdem sind unter dem optischen Mikroskop keinerlei Beeinträchtigungen der Reliefstrukturen der PDMS Stempel durch die Modifikationen zu erkennen. In **Abbildung 56** ist das FTIR Spektrum (ATR) einer mit Acrylamid modifizierten PDMS Oberfläche dargestellt. Das Vorhandensein des Polyacrylamids ist sowohl durch die N-H Banden bei  $3362\text{ cm}^{-1}$  und  $3215\text{ cm}^{-1}$  als auch durch die Carbonylbanden der Amidgruppe zwischen  $1700\text{ cm}^{-1}$  und  $1620\text{ cm}^{-1}$  ersichtlich.



**Abbildung 56:** FTIR Spektrum einer durch „grafting from“ ATRP von Acrylamid hydrophil modifizierte PDMS Oberfläche (aufgenommen mit ATR Einheit).

## Stromlose Abscheidung von Kupfer auf strukturierten Blockcopolymeroberflächen

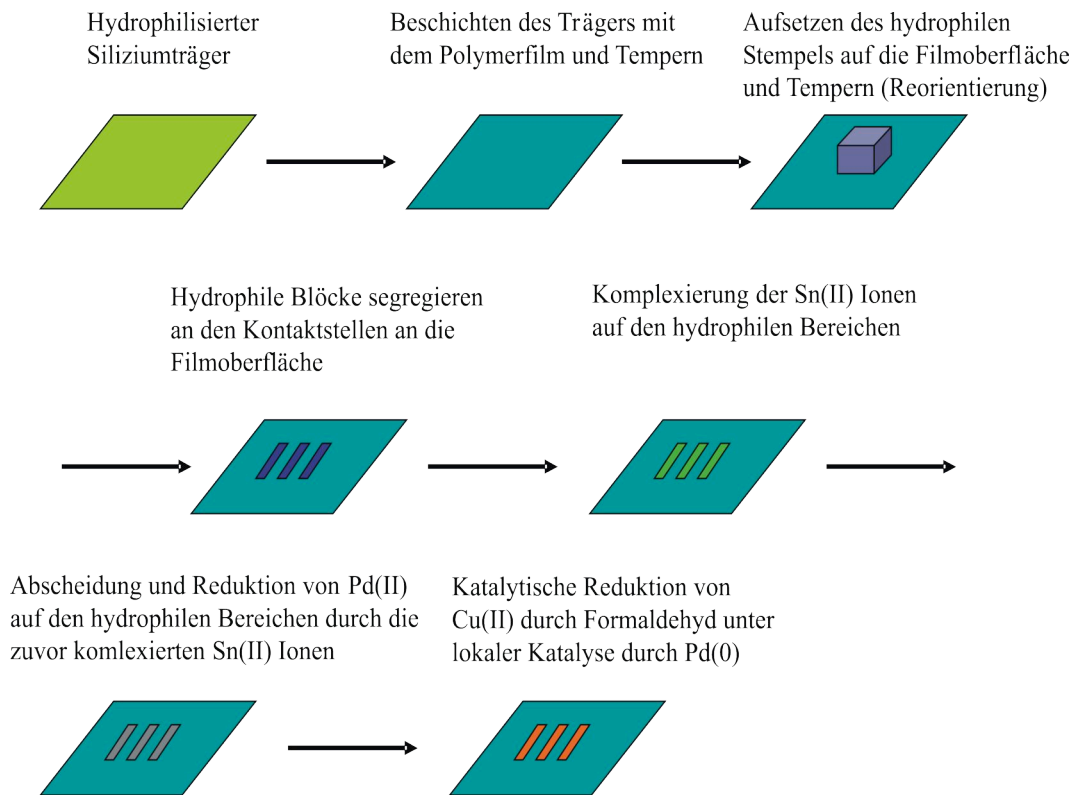
Die selektive Abscheidung von elementarem Kupfer auf den hydrophilen Bereichen der Oberfläche eines Blockcopolymerfilms, der mit einem Acrylamid modifizierten PDMS Stempel hydrophil/hydrophob strukturiert wurde, soll einerseits die Funktionsfähigkeit der Strukturierungsmethode unter Beweis stellen und andererseits zeigen, dass die Filme als eine Basis für weitere chemische Reaktionen der funktionellen Oberflächen dienen können. Als Beispiele für den zweiten Punkt seien die Aufbringung von halbleitenden<sup>124</sup>, mesoporösen<sup>125</sup> und leitfähigen<sup>126, 127</sup> Materialien, Polymerbürsten<sup>128, 129</sup> oder Ähnlichem genannt, wobei der Erzeugung von Strukturen aus elementarem Kupfer wegen dessen Leitfähigkeit sicherlich eine zentrale Stellung zum Aufbau von Sensoren zukommt.

Die Grundlage der stromlosen Abscheidung von elementarem Kupfer auf den hydrophilen Bereichen der strukturierten Blockcopolymeroberfläche bildet eine Templatstrategie, bei der

zunächst Metallkationen an den hydrophilen Stellen komplexiert werden, die die spätere Reduktion des Kupfers aus der Lösung katalysieren können<sup>130, 131, 132</sup> (siehe *Abbildung 57*). In der Regel wird zunächst ein Sensibilisierungsschritt durchgeführt, durch den die Adsorption des eigentlichen Katalysators der Reduktion Pd(0) an sauerstoffhaltigen Oberflächen erst möglich wird. Dazu wird der strukturierte Film für einige Minuten in ein salzsaures Sn(II)Cl<sub>2</sub> Bad gegeben und anschließend mit Milliporewasser gespült. Die Zinn(II)kationen können im Gegensatz zu den Palladium(II)kationen direkt durch die Sauerstoffatome gebunden werden und reduzieren im nächsten Schritt, der so genannten Aktivierung, das Pd(II) aus einer wässrigen, sauren Lösung zur katalytisch aktiven Spezies Pd(0). Nach der Aktivierung und dem erneuten Spülen mit Wasser folgt das eigentliche Verkupferungsbad, welches sich aus Kupfer(II)sulfat, Kaliumnatriumtartrat als Stabilisator und Natriumhydroxid in wässriger Lösung zusammensetzt. Des Weiteren gibt man kurz vor dem Eintauchen des Films das Reduktionsmittel Formaldehyd in 30% wässriger Lösung zu den anderen Komponenten und taucht den Film für eine gewisse Zeit ein, bis die gewünschte Menge an Kupfer abgeschieden ist. Zu erwähnen ist noch, dass der Sensibilisierungsschritt entfallen kann, falls die Oberfläche aus stickstoffhaltigen Verbindungen besteht, da hierbei das Pd(II) direkt an die Oberfläche koordinieren kann<sup>133</sup> und anschließend durch das Formaldehyd im Verkupferungsbad zu Pd(0) reduziert wird.

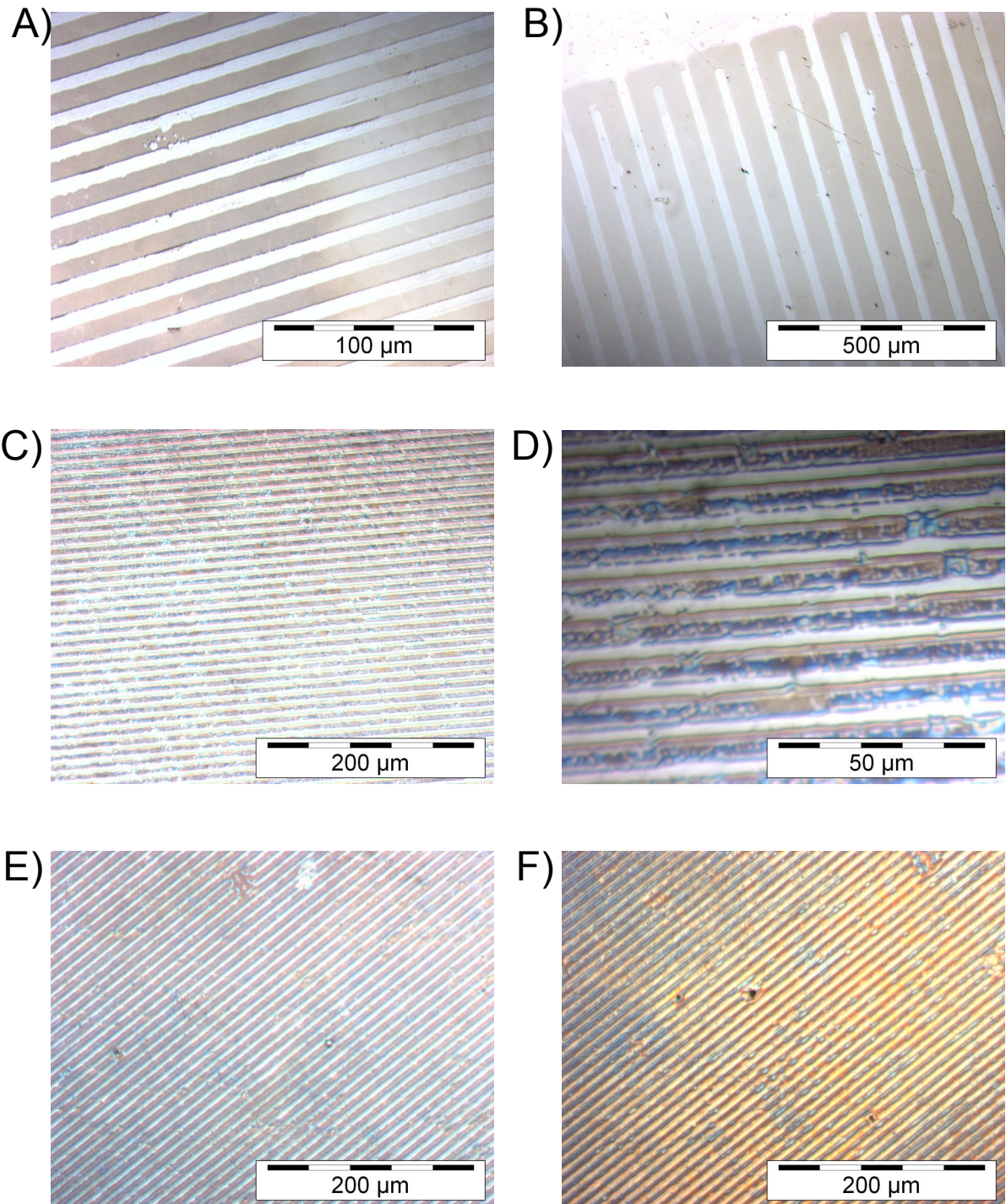
Das Arbeiten in wässrigen Lösungen führt zwangsläufig zu der Frage nach der Wechselwirkung des polaren Mediums Wassers mit den hydrophoben Bereichen der strukturierten Oberfläche, die dort zu einer Migration der hydrophilen Segmente an diese führt und die hydrophil/hydrophobe Strukturierung zunichte machen kann. Insofern ist es unbedingt notwendig, den Kontakt mit dem wässrigen Medium in einem Zeitrahmen zu halten, der im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Reorientierung der Blockcopolymeroberfläche kurz ist. Dies gilt insbesondere für Filme aus Blockcopolymeren, deren Glasübergangstemperaturen unterhalb der Temperatur der zur Modifizierung verwendeten wässrigen Lösungen (Raumtemperatur) liegen. Einfacher ist die Behandlung von strukturierten Oberflächen der Blockcopolymeren mit höheren Glasstemperaturen, weshalb in der Regel Filme des Blockcopolymeres Poly((4-butoxystyren)-*block*-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (**BC14**) verwendet wurden. Bei ihnen sollte das Muster aufgrund der eingefrorenen Polymerketten stabiler sein, wobei zu beachten ist das hydrophile Segmente mit höheren Glasstemperaturen durch Quellung durch das verwendete polare Lösungsmittel an Mobilität gewinnen können. Nichtsdestotrotz liegt bei der stromlosen Abscheidung von Kupfer die Verweildauer in den verschiedenen wässrigen Bädern im Bereich von wenigen

Minuten und somit weit unterhalb der Dauer der Reorientierung der verwendeten Polymere, unabhängig davon, ob deren Glastemperaturen oberhalb oder unterhalb der Temperaturen der Lösungen liegen.



**Abbildung 57:** Schema der Strukturierung von dünnen amphiphilen Blockcopolymeren und der anschließenden stromlosen Abscheidung von elementarem Kupfer auf den hydrophil/hydrophob strukturierten Oberflächen.

In der Praxis können bei der Verkupferung von strukturierten Blockcopolymeroberflächen Probleme auftreten. So waren zunächst sämtliche Oberflächen komplett mit einer dickeren Kupferschicht bedeckt, woraufhin die Verweildauer im Verkupferungsbad von den in der Literatur beschriebenen mehreren Minuten auf circa 10 s bis 25 s verkürzt wurde. Da außerdem unter dem optischen Mikroskop größere Kupferkeime zu erkennen waren, wurde die Verkupferungslösung vor der Verwendung durch einen Spritzenfilter filtriert und die Lösung für jeden Verkupferungsvorgang frisch angesetzt. Drastische Verbesserungen ergaben sich auch durch kurze Behandlung der Filme mit Ultraschall für 5 s -10 s nach jedem Tauchbad. Scheinbar setzen sich die Zinn und Palladiumionen auch auf den hydrophoben Bereichen der Blockcopolymeroberfläche ab, können aber durch mechanische Energie wieder entfernt werden.

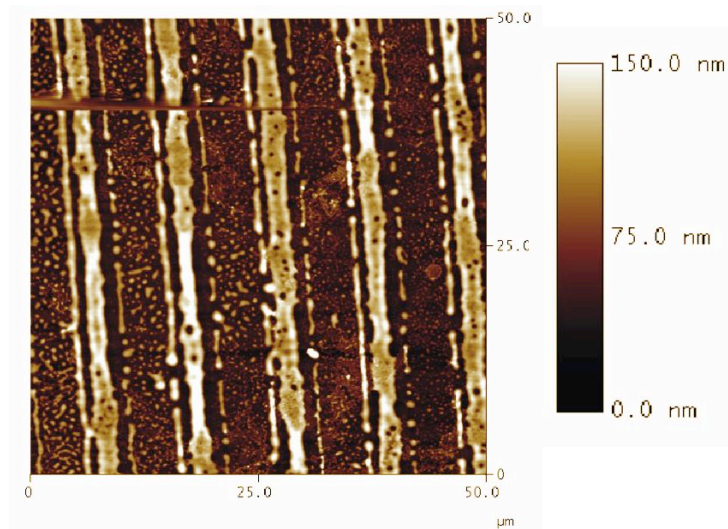


**Abbildung 58:** Lichtmikroskopische Aufnahme (Auflicht) der auf strukturierten Blockcopolymerfilmen aus Poly((4-octylstyren)-block-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (BC 15) stromlos abgeschiedenen Kupferlinien.

Das gleiche gilt für Kupferkeime, die sich auf den hydrophoben Bereichen niederschlagen. Beschädigungen des Films durch die kurze Ultraschallbehandlung konnten unter dem optischen Mikroskop nicht beobachtet werden. Weiterhin wurde die Konzentration des Chelatliganden Kaliumnatriumtartrat im Verkupferungsbad im Vergleich zur

Literaturvorschrift erhöht, um die Lösung stärker zu stabilisieren und die Geschwindigkeit der Kupferabscheidung zu verringern<sup>132</sup>.

Nach der Verkupferung wurden die entstandenen Strukturen unter dem optischen Mikroskop begutachtet. Die erzeugten Kupferlinien sind stets durchgängig und hängen in ihrer Form von der Menge des abgeschiedenen Kupfers und der Qualität der gestempelten Struktur ab. Filme, die sich für kurze Zeit im Bad befanden, besitzen eine eher glatte Oberfläche und sauber abgegrenzte Kanten (siehe **Abbildung 58 A)** und **B)**). Mit zunehmender Kupfermenge bekommen die Linien eine granulierende Struktur (**Abbildung 58 C)**, **D)** und **E)**) und die Zwischenräume der Linien werden immer kleiner, bis sie schließlich mit einer dünnen Kupferschicht bedeckt sind (**Abbildung 58 F)**).



**Abbildung 59:** AFM Aufnahme (Höhenbild) eines strukturierten Blockcopolymerfilms aus Poly((4-octylstyren)-block-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethanol)) (**BC 15**) nach der stromlosen Abscheidung von elementarem Kupfer. Die Strukturgröße beträgt 5 µm.

Der in **Abbildung 58 C)** und **D)** gezeigte Blockcopolymerfilm wurde zum Erstellen eines Höhenbildes durch AFM vermessen (siehe **Abbildung 59**). Der Höhenunterschied zwischen den Bereichen auf denen sich das Kupfer befindet und der unmodifizierten Filmoberfläche liegt demnach zwischen 120 nm und 150 nm. Man erkennt, dass die 5 µm breiten Kupferlinien auch im AFM durchgängig sind und in diesem Fall aus einer breiteren Linie in der Mitte bestehen, die von jeweils einer dünneren Linie auf jeder Seite flankiert wird. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um einen Fehler, der dadurch verursacht wird, dass der hydrophile PDMS Stempel während des Prozesses der Reorientierung der Blockcopolymeroberfläche an den nicht verkupferten Stellen keinen Kontakt mit der Oberfläche des Films hatte.



## Weitere Oberflächenmodifizierungen

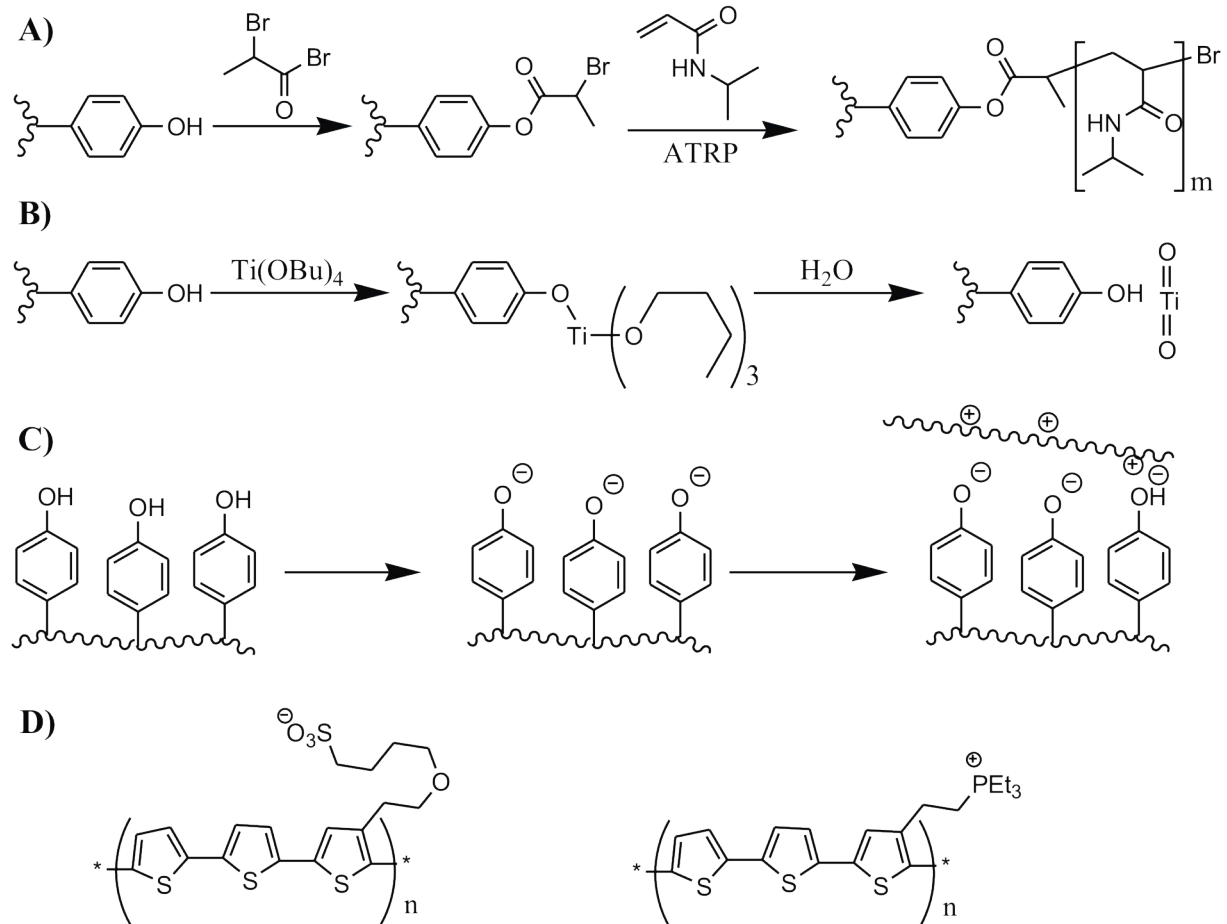
Außer der stromlosen Abscheidung von Kupfer auf den hydrophil-hydrophob strukturierten Oberflächen der Blockcopolymerfilme wurden im Arbeitskreis von Prof. Zentel in Mainz weitere chemische Reaktionen an diesen durchgeführt.

Im Rahmen der Promotionsarbeit von Lars Conrad wurden an hydrophil orientierten Oberflächen von Blockcopolymerfilmen aus Poly((4-Octylstyren)-*block*-(4-Hydroxystyren)) (**BC 22**) zunächst die phenolischen Hydroxygruppen mit 2-Brompropionsäurebromid verestert, um dann ausgehend von den Estern eine Pfropfpolymerisation von Isopropylacrylamid durch ATRP durchzuführen (siehe *Abbildung 60 A*)<sup>134</sup>. Alle Reaktionen wurden in wässriger Lösung durchgeführt, so dass keine Probleme wie das Ablösen des Films vom Substrat auftraten. Im Anschluss konnte der Knäuelkollaps des Pfropfpolymer durch Schichtdickenmessungen mittels Oberflächenplasmonenresonanz Spektroskopie (SPR) und durch die Änderung des Gewichtes von gequollener zur entquollener Polymerschicht mittels Quarzmikrowaage (QCM) nachgewiesen werden.

Martin Brehmer konnte auf strukturierten Oberflächen desselben Blockcopolymer (**BC 22**) selektiv Titandioxid abscheiden, indem er die entsprechenden Filme in eine 5 Vol% Lösung von Titanbutoxyd in Isopropanol gab<sup>134</sup>. Die sich daraufhin bildenden Titanphenolate hydrolysieren bei Lagerung der Lösung an Luft durch die in die Lösung eindringende Luftfeuchtigkeit langsam zu Titandioxid (*Abbildung 60 B*). Läuft der Prozess durch Eindringen von zu viel Wasser in die Titanbutoxydlösung zu schnell ab, kann es zu einer vollständigen Bedeckung der strukturierten Blockcopolymeroberfläche kommen. In diesem Fall konnte das Titandioxid aber durch eine kurze Behandlung des Films mit Ultraschall von den hydrophoben Bereichen wieder entfernt werden. Offenbar sind die Wechselwirkungen zwischen den hydrophilen Bereichen der Oberfläche und dem Titandioxid stärker als das auf den hydrophoben Bereichen der Fall ist.

Weitere Oberflächenmodifizierungen basieren auf der von G. Decher entwickelten Methode des Aufbaus von Polyelektrolyt-Multischichten auf geladenen Substraten<sup>135, 136</sup>. Zu diesem Zweck werden die an die Filmoberfläche migrierten phenolischen Hydroxygruppen des Blockcopolymer Poly((4-octylstyren)-*block*-(4-hydroxystyren)) (**BC 22**) durch ein kurzes Tauchbad in wässriger, alkalischer Lösung in das Phenolatanion überführt. Durch Eintauchen in eine Lösung eines Polykations kann dieses auf der negativ geladenen Oberfläche adsorbieren (siehe *Abbildung 60 C*), wobei die zahlreichen kleinen Gegenionen der

jeweiligen Polyionen in die Lösung übergehen, was den Adsorptionsprozess entropisch stark begünstigt. Folgende Absorptionszyklen von Polyanionen und Polykationen führen zu den entsprechend dicken Multischichten.



**Abbildung 60:** Schematische Darstellung weiterer durchgeführter Modifikationen auf den hydrophilen Bereichen strukturierter Blockcopolymeroberflächen: **A)** „grafting from“ ATRP von Isopropylacrylamid **B)** Selektive Abscheidung von Titandioxid durch Hydrolyse von  $Ti(OBu)_4$  **C)** Aufbringung von Polyelektrolytmultischichten nach Deprotonierung phenolischer Hydroxygruppen **D)** Darstellung von strukturierten Multischichten von Polykationen bzw. Polyanionen elektrisch leitfähiger Polymere.

Dirk Allard und Lars Conrad gelang es nach dieser Methode Polyelektrolyt Multischichten mit den in **Abbildung 60 D)** dargestellten Polythiophenen auf den hydrophilen Bereichen der mit hydrophil/hydrophoben Linienstrukturen strukturierten Blockcopolymeroberflächen herzustellen<sup>137</sup>. Da es sich bei den Polythiophenen um leitfähige Polymere handelt, bietet diese Oberflächenmodifikation, neben der vorher beschriebenen stromlosen Abscheidung von elementarem Kupfer, die Möglichkeit zu leitfähigen Strukturen auf nicht leitenden Polymerfilmen zu gelangen.

Außer Polyelektolyten lassen sich auch andere geladene Teilchen auf den Bereichen, an denen die Phenolatgruppen die Oberfläche bilden, adsorbieren. Lars Conrad konnte dies, nachdem er zuvor eine Schicht eines Polykations aufbrachte, zur selektiven Kristallisation von PMMA Kugeln nutzen, die durch emulgatorfreie Emulsionspolymerisation hergestellt wurden und deshalb negative Ladungen an ihrer Oberfläche tragen.

## 6 Zusammenfassung

Die Oberfläche von Blockcopolymerfilmen wird aus denjenigen Blöcken gebildet, die gegenüber dem benachbarten Medium die geringste Oberflächenenergie besitzen. Durch eine gezielte Änderung des Mediums kann man Einfluss auf die chemische Zusammensetzung nehmen und einen Wechsel der Oberflächenlamelle erzwingen. Das Ziel dieser Arbeit war es, das Grenzflächenverhalten von dünnen, amphiphilen Blockcopolymerfilmen näher zu untersuchen, die Filmoberflächen in einem lösungsmittelfreien Prozess lateral zu strukturieren und anschließend chemisch zu modifizieren.

Um das Anforderungsprofil an die Polymere zu erfüllen, wurden im ersten Teil der Arbeit neuartige Styrenderivate synthetisiert, die mit hydrophoben und hydrophilen Seitenketten unterschiedlicher Länge substituiert sind. Diese Alkyl-, Alkoxy- und Ethylenglycolseitenketten sollen die Hydrophilie und die Glastemperaturen der aus den Monomeren resultierenden Polymere beeinflussen. Funktionelle Gruppen in hydrophilen Monomeren sollen weiterhin eine spätere chemische Modifikation der strukturierten Oberflächen ermöglichen.

Aus den Monomeren wurden zunächst die Homopolymere durch kontrollierte radikalische Polymerisation („stable free radical polymerisation“ SFRP) mit dem TEMPO Unimer (2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin) hergestellt, die im nächsten Schritt als Makroinitiatoren zum Aufbau von amphiphilen Diblockcopolymeren verwendet wurden. Durch eine polymeranaloge Umsetzung konnten aus diesen im Folgenden hydroxy- und aminofunktionalisierte Polymere erhalten werden. Anschließend wurden die Polymere bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften untersucht und die erwartete Abhängigkeit der Glastemperaturen von der Länge der Seitenketten gefunden.

Als nächstes wurden aus den amphiphilen Blockcopolymeren durch Schleuderbeschichtung dünne Filme auf verschiedenen Substraten (Siliziumwafer, Glasträger) hergestellt, wobei Filme aus Blockcopolymeren mit einer lamellaren Morphologie nach dem Tempern neben glatten Oberflächen auch Insel-, Loch- oder spinodale Strukturen zeigten. Durch Rasterkraftmikroskopaufnahmen (AFM) konnte nachgewiesen werden, dass die Höhe der Strukturen unabhängig von ihrer Art für das jeweils verwendete Blockcopolymer identisch ist. Aus diesem Wert konnte dann auf die Dicke  $L_0$  einer Doppellamelle für das entsprechende Blockcopolymer geschlossen werden.

Um den Reorganisationsprozess der Oberflächen zu studieren, wurden im zweiten Teil der Arbeit zunächst Kontaktwinkelmessungen an den Blockcopolymerfilmen durchgeführt. Anhand von Messungen nach dem Tempern im Vakuum und nach dem Kontakt mit Wasser oberhalb der Glastemperaturen ließ sich die Orientierung der Oberflächenlamelle verfolgen. Dabei stimmten die Kontaktwinkel der hydrophil beziehungsweise hydrophob orientierten Oberflächen mit denen der Filme der jeweiligen Homopolymere weitestgehend überein. Auch die Reversibilität des Prozesses ließ sich anhand von Messungen nach aufeinander folgenden Reorientierungen nachweisen. Zuletzt konnte durch Kontaktwinkelmessungen gezeigt werden, dass sich die Reorientierung von einer hydrophoben zu einer hydrophilen Oberfläche auch durch hydrophil modifizierte PDMS Stempel induzieren lässt.

Der direkte Beweis für den Wechsels der Oberflächenlamelle gelang durch den Einsatz der „Near Edge X-ray Absorption Fine Structure“ (NEXAFS) Spektroskopie, einer Technik, mit der sich die chemische Zusammensetzung der obersten 5 nm einer Oberfläche analysieren lässt. Durch das Verhältnis charakteristischer Absorptionspeaks konnte gezeigt werden, dass im Zuge der Reorientierung praktisch alle energetisch ungünstigeren Segmente der Blockcopolymeren von der Oberfläche verdrängt werden. Außerdem konnte auch hier die Reversibilität des Prozesses durch die Aufnahme von Spektren nach mehreren Reorientierungszyklen nachgewiesen werden. Zeitabhängige Messungen ergaben, dass die Geschwindigkeit der Reorientierung einer exponentiellen Funktion der Form  $I = A + B \cdot \exp(-t/\tau)$  gehorcht.

Um den Mechanismus der Reorientierung von einer hydrophoben zu einer hydrophilen Oberfläche näher zu untersuchen, wurden dünne, hydrophob orientierte Blockcopolymerfilme mit lamellarer Morphologie und einer spinodalen Oberfläche unter dem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. Die Höhenprofile zeigten eine gleichmäßige Strukturhöhe, welche der Dicke  $L_0$  einer Doppellamelle des Blockcopolymeren entspricht, und außerdem ein einheitliches Phasenbild, so dass von einer einheitlich aus den hydrophoben Blöcken gebildeten Oberflächelamelle ausgegangen werden konnte. Nach zwanzigminütigem Kontakt mit Wasser oberhalb der Glastemperaturen des Blockcopolymeren waren im Höhenbild des Films Risse mit einer Tiefe im Bereich von  $\frac{1}{2} L_0$  in der Oberfläche zu erkennen. Diese reichen somit in die nächste hydrophile Lamelle unterhalb der hydrophoben Oberfläche hinein. Da auch auf den Phasenbildern in den Bereichen der Risse ein Kontrast zu erkennen war, können diese im Sinne des von Senchu et al.<sup>40</sup> postulierten Mechanismus als Zwischenstufen aufgefasst werden, bei denen sich die hydrophile Lamelle gerade über die hydrophobe

Oberfläche zu stülpen beginnt. Des Weiteren konnte an einem Film mit einer Lochstruktur eine dreifache Quantelung von gesamter Filmdicke (66 nm), Lochstruktur (44 nm) und Riss (9,5 nm) in der hydrophoben Oberflächenlamelle gezeigt werden.

Bei hydrophob orientierten Blockcopolymerfilmen mit einer spinodalen Oberflächenstruktur konnten die Auswirkungen der Reorientierung durch die Induktion mit Wasser anhand eines Verlustes der Strukturinformationen unter dem optischen Mikroskop beobachtet werden. Im Verlauf der Migration der hydrophilen Blöcke an die Filmoberfläche wandelte sich die strukturierte in eine glatte Oberfläche um, was vermutlich mit der Quellung der hydrophilen Bereiche durch das induzierende Lösungsmittel Wasser zusammenhängt.

Im dritten Teil dieser Arbeit ging es um die gezielte laterale hydrophil-hydrophobe Strukturierung der Oberflächen von Blockcopolymerfilmen und die anschließende chemische Modifizierung der Strukturen, was durch die funktionellen Gruppen in den hydrophilen Blöcken ermöglicht wird. Dabei lag der Fokus auf der Strukturierung mit hydrophil modifizierten PDMS Stempeln in Kombination mit dem hydrophoben Medium Luft in den Reliefstrukturen des Stempels. Mit dieser Methode ließen sich im Gegensatz zur Verwendung von hydrophoben Stempeln und eines polaren Lösungsmittels auch geschlossene Strukturen realisieren und Quellungseffekte vermeiden. Die verwendeten Stempel besaßen Linienstrukturen mit einer Strukturbreite zwischen 5  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$ . Eine Fixierung der hydrophilen Muster gelang dabei durch die Verwendung von Blockcopolymeren mit Glastemperaturen oberhalb der Raumtemperatur, einer Strukturierung bei diesen Temperaturen und anschließendes Einfrieren der Strukturen.

Die benötigten hydrophilen PDMS Stempel konnten in einem dreistufigen Verfahren dargestellt werden. Dazu wurden deren Oberflächen zunächst durch Sauerstoffplasma oxidiert, die entstandenen Silanolgruppen kovalent mit einem Initiator für die ATRP verknüpft und im dritten Schritt eine „grafting from“ Polymerisation von Acrylamid an den Oberflächen angeschlossen.

Die chemische Modifizierung der strukturierten und funktionalisierten Filmoberflächen erfolgte beispielhaft durch die „stromlose“ Abscheidung von elementarem Kupfer. Die Abscheidung wurde mittels einer Templatstrategie durchgeführt, bei der zunächst der für die Reduktion benötigte Katalysator Pd(0) koordinativ auf den hydrophilen Bereichen gebunden wurde. Dort konnte das Kupfer selektiv aus einer Kupfersulfatlösung mit Formaldehyd als Reduktionsmittel abgeschieden werden und somit die Funktionsfähigkeit der Strukturierung durch hydrophile PDMS Stempel gezeigt werden.

## 7 Experimenteller Teil

### Verwendete Geräte

#### IR Spektroskopie

Die Infrarotspektren in dieser Arbeit wurden unter Verwendung von NaCl Platten oder einer ATR-Einheit mit einem FT-IR-Spektrometer Vektor 22 der Firma Bruker aufgenommen und mit der Software OPUS 3.1 ausgewertet.

#### Gel Permeations Chromatographie (GPC)

Die Molekulargewichte der synthetisierten Polymere wurden mittels Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt. Dabei kam eine GPC-Anlage bestehend aus einer Jasco PU-980 Pumpe, einem Jasco RI-930 Brechungsindexdetektor, einem Jasco UV-970 Ultraviolettdetektor und einem TriStar Mini Dawn Lichtstreuendetektor zum Einsatz. Das Säulenmaterial stammt von der Firma MZ-Gel und besitzt eine Porengröße von  $10^2$  nm bis  $10^4$  nm. Als mobile Phase wurde Tetrahydrofuran verwendet und für die Messungen ca. 20 mg Polymer pro ml THF gelöst. Die erhaltenen Spektren wurden mit der Software ASTRA ausgewertet.

#### Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Das thermische Verhalten der Polymere wurde mit einem Differentialkalorimeter DSC 7 von Perkin Elmer gemessen. Die Heizrate betrug 20K/min. Ausgewertet wurden die erhaltenen Spektren mit der Software Pyris.

#### Spin Coating

Die Schleuderbeschichtung der Glasträger wurde mit einem Convac ST 146 Spincoater durchgeführt. Dabei wurde folgendes Programm verwendet: 5 Sekunden bei 1010 Umdrehungen/ Minute; 25 Sekunden bei 3000 Umdrehungen/Minute.

### **Lichtmikroskopie**

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Zeiss Jenapol Mikroskop durchgeführt und zur fotografischen Dokumentation der Ergebnisse eine Olympus SC 35 Spiegelreflexkamera und ein Kodak Farbwelt 200 Diafilm verwendet.

### **Kontaktwinkelmessungen**

Kontaktwinkel mit einem Dataphysics OCA 20 Kontaktwinkelmessgerät („sessile drop method“; fortschreitender Kontaktwinkel) aufgenommen und mit der zugehörigen Software OCA ausgewertet.

### **Plasmaoxidationen**

Die Plasmaoxidation von Oberflächen erfolgte im Sauerstoffplasma in einem Plasmaofen vom Typ GALA Plasma Prep 5.

### **Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (NEXAFS)**

Die beschriebenen NEXAFS Experimente wurden am Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL) durchgeführt. Dazu wurden hoch auflösende Absorptionsspektren der Kohlenstoff K-Kante aufgenommen, wodurch die die Feinstruktur nahe dieser Kante sichtbar wird. Die Auflösung der Spektren bezüglich der Energie beträgt  $50\text{ meV}$  in der so genannten „magic angle“ Anordnung, die eine Abhängigkeit der aufgenommenen Spektren von der Orientierung der einzelnen Moleküle unterdrückt. Detektiert wurde die Anzahl der elastisch gestreuten Auger Elektronen (Auger electron yield (AEY)), die aus der Oberfläche der Probe entkommen konnten.

### **Massenspektrometrie**

Die Massenspektren wurden mit einem Feld-Desorptions-Massenspektrometer (FD-MS) MAT 95 der Firma Finigan aufgenommen.



### **Kernresonanzspektroskopie (NMR)**

Die in dieser Arbeit gemessenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren wurden mit verschiedenen FT-Spektrometern der Firma Bruker (200MHz, 300MHz) aufgenommen und mit der Software WinNMR 6.1.0.0 ausgewertet.

### **Entionisierten Wasser**

Das Reinstwasser ( $18,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ; TOC 3 ppb) wurde mit einer Reinstwasseranlage Milli-Q 3 von der Firma Milipore erhalten.

### **Elementaranalyse**

Die Elementaranalysen wurden an einem varioEL der Firma Foss-Heraeus bestimmt, mit dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff analysiert wurden.

## Chemikalien

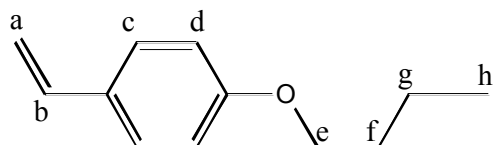
Alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden bei den Firmen Acros, Aldrich, Fluka und Merck bezogen und wie erhalten eingesetzt. Alle technischen Lösungsmittel wurden vor dem Einsatz in einer Reaktion getrocknet und anschließend destilliert. Die als Lösungsmittel für Polymerisationen verwendeten Ether wie Diethylglycoldiethylether oder Tetrahydrofuran wurden zusätzlich durch kochen mit Kaliumhydroxid und anschließende Destillation von Peroxiden befreit. Dünnschichtchromatographische Analysen wurden auf kieselgelbeschichteten Aluminiumfolien 60 F<sub>254</sub> der Firma Merck durchgeführt. Für die säulenchromatographische Reinigung der Reaktionsprodukte wurde mit Silicagel der Firma Acros (60 µm-200 µm; Porendurchmesser 6nm) benutzt.

## Synthese der Monomere und des Initiatorsystems

### 1.1.5. Synthese von 1-Butoxy-4-vinyl-benzen (M 2)

75,16 g (0,21 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wird in 250 ml THF suspendiert und dazu 23,5 g (0,21 mol) Kalium-tert.-butylat, welches ebenfalls in 250 ml THF gelöst wird, so zugetropft, dass die Lösung sich nicht über Raumtemperatur erwärmt. Die resultierende hellgelbe Lösung des „Wittig Reagenz“ wird eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Danach wird 25 g (0,14 mol) 4-Butoxybenzaldehyd in 250 ml THF gelöst und langsam zum Wittig-Reagenz getropft, so dass sich die Lösung nicht stark erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Nacht unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur weitergerührt. Am nächsten Tag wird der ausgefallene Niederschlag abgenutscht, das Lösungsmittel abdestilliert, zu dem Rückstand 600 ml Petrolether gegeben und 15 Minuten gerührt. Der daraufhin ausfallende Niederschlag wird abgenutscht, mit Petrolether gewaschen und die Petroletherphase einrotiert. Der resultierende Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert ( $2,4 \cdot 10^{-1}$  mbar; Siedetemperatur 89°C – 91°C) und man erhält das Produkt als durchsichtige Flüssigkeit.

Ausbeute: 21,5 g (0,12 mol) 1-Butoxy-4-vinyl-benzen, d.h. 86 % der Theorie



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,32 (d, 2H,  $\text{H}_d$ ,  $^3J = 8,5$  Hz); 6,85 (d, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $^3J = 8,8$  Hz); 6,65 (dd, 1H,  $\text{H}_b$ ,  $^3J(\text{H}_b-\text{H}_a) = 17,64$  Hz,  $^3J(\text{H}_b-\text{H}_a') = 11,04$  Hz); 5,59 (d, 1H,  $\text{H}_a$ ,  $^3J(\text{H}_b-\text{H}_a) = 17,18$  Hz); 5,11 (d, 1H,  $\text{H}_a'$ ,  $^3J(\text{H}_b-\text{H}_a) = 10,68$  Hz); 2,95 (t, 2H,  $\text{H}_e$ ,  $^3J = 12,84$  Hz); 1,78 (qin, 2H,  $\text{H}_f$ ,  $^3J = 14,64$  Hz); 1,49 (sex, 2H,  $\text{H}_g$ ,  $^3J = 36,75$  Hz); 0,98 (t, 3H,  $\text{H}_h$ ,  $^3J = 14,70$  Hz)

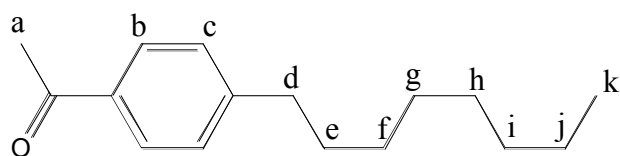
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 158,59; 136,26; 130,21; 127,32; 114,47; 111,36; 67,70; 31,30; 19,22; 13,81

FD Massenspektrum:  $m/z = 176,6$

### 1.1.6. Synthese von 1-(4-Octyl-phenyl)-ethanon (3)

72 g (0,54 mol) Aluminiumtrichlorid wird in 300ml Dichlormethan suspendiert und unter Eiskühlung 42 ml (0,47 mol) Essigsäurechlorid so zugetropft, dass die Temperatur des Ansatzes  $20^\circ\text{C}$  nicht überschreitet. Anschließend wird ebenfalls unter Kühlung 100 ml (0,45 mol) Phenyloctan zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird zur Hydrolyse des Aluminiumchlorid-Keton Komplexes der ganze Ansatz auf Eis gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Extrakte mit 2% Natronlauge und Wasser gewaschen. Dann wird die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert ( $3,6 \cdot 10^{-2}$  mbar; Siedetemperatur  $115^\circ\text{C} - 118^\circ\text{C}$ ). Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 74 g (0,32 mol) 1-(4-Octyl-phenyl)-ethanon, d.h. 71 % der Theorie



$$n_D^{20} = 1,5057$$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,86 (d, 2H,  $\text{H}_b$ ,  $^3\text{J} = 8,3$  Hz); 7,24 (d, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $^3\text{J} = 8,3$  Hz); 2,56 (s, 3H,  $\text{H}_a$ ); 1,61 (t, 2H,  $\text{H}_d$ ,  $^3\text{J} = 15,14$  Hz); 1,41-1,17 (m, 10H,  $\text{H}_{f,g,h,i,j}$ ); 0,86 (t, 3H,  $\text{H}_k$ ,  $^3\text{J} = 12,69$  Hz)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 197,98; 143,01; 134,88; 128,50; 125,34; 35,62; 31,88; 31,52; 29,47; 29,35; 29,26; 24,97; 22,65; 14,08

Elementaranalyse: ber.: C 82,70 % H 10,41 % O 6,89 %

gef.: C 82,03 % H 11,30 %

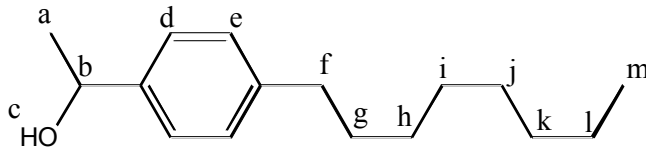
FD Massenspektrum:  $m/z = 232,4$

### 1.1.7. Synthese von 1-(4-Octyl-phenyl)-ethanol (4)

In einem Kolben mit Wasserabscheider werden 75 g (0,32 mol) 1-(4-Octyl-phenyl)-ethanon, 67 g (0,33 mol) Aluminiumtriisopropylat und 400 ml wasserfreies Isopropanol unter schwachem Rückfluss gekocht. Es sollten nur wenige Tropfen des Isopropanol-Aceton Gemisches pro Minute in den Wasserabscheider überdestillieren. Durch schütteln des Destillates mit wässriger, salzsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung prüft man von Zeit zu Zeit ob sich noch Aceton im Gemisch befindet. Ist dies nicht mehr der Fall, wird der größte Teil des Isopropanols abdestilliert, der Rückstand auf Eis gegossen und mit 6N Salzsäure neutralisiert. Man extrahiert mit Dichlormethan, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Gereinigt wird das Produkt

durch Destillation im Ölpumpenvakuum ( $1,9 \cdot 10^{-2}$ ; Siedetemperatur  $110^\circ\text{C} - 115^\circ\text{C}$ ). Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 59 g (0,25 mol) 1-(4-Octyl-phenyl)-ethanol, d.h. 77 % der Theorie



$$n_D^{20} = 1,5013$$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,27 (d, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $^3\text{J} = 7,81$  Hz); 7,12 (d, 2H,  $\text{H}_d$ ,  $^3\text{J} = 7,82$  Hz); 4,78 (q, 1H,  $\text{H}_b$ ,  $^3\text{J} = 16,11$  Hz); 2,90 (s, 1H, O-H); 2,57 (t, 2H,  $\text{H}_e$ ,  $^3\text{J} = 15,14$  Hz); 1,59 (q, 2H,  $\text{H}_f$ ,  $^3\text{J} = 14,64$  Hz); 1,37 (d, 2H,  $\text{H}_a$ ,  $^3\text{J} = 6,34$  Hz); 1,33-1,17 (m, 10H,  $\text{H}_{g,h,i,j,k}$ ); 0,87 (t, 3H,  $\text{H}_l$ ,  $^3\text{J} = 11,72$  Hz)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 143,03; 142,22; 128,48; 125,35; 70,24; 35,64; 31,89; 31,53; 29,50; 29,36; 29,27; 24,97; 22,68; 14,10

Elementaranalyse: ber.: C 81,99 % H 11,18 % O 6,83 %

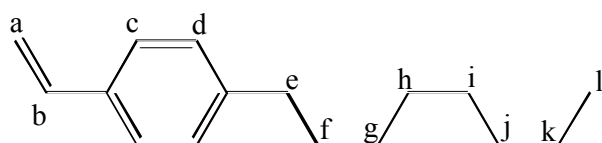
gef.: C 81,41 % H 10,45 %

FD Massenspektrum:  $m/z = 234,7$

**1.1.8. Synthese von 4-Octyl-1-vinyl-benzen (M 3)**

55 g (0,235 mol) 1-(4-Octyl-phenyl)-ethanol, 0,5 g Kaliumhydrogensulfat und 3,5-Di-tert-butylphenol werden 20 Minuten lang auf 100°C erhitzt und anschließend das Produkt durch fraktionierte Destillation des Reaktionsansatzes im Ölpumpenvakuum ( $2,0 \cdot 10^{-2}$  mbar; 112°C – 114°C). Man erhält das Produkt als eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 45 g (0,21 mol) 4-Octyl-1-vinyl-benzen, d.h. 88 % der Theorie



$$n_D^{20} = 1,5107$$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,33 (d, 2H,  $\text{H}_c$ , 7,81 Hz); 7,14 (d, 2H,  $\text{H}_d$ , 8,3 Hz); 6,70 (dd, 1H,  $\text{H}_b$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_b\text{-H}_a) = 17,58$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}_b\text{-H}_a') = 10,74$  Hz); 5,75 (d, 1H,  $\text{H}_a$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_b\text{-H}_a) = 17,58$  Hz); 5,19 (d, 1H,  $\text{H}_a'$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_b\text{-H}_a) = 10,74$  Hz); 2,59 (t, 2H,  $\text{H}_e$ ,  $^3\text{J} = 15,63$  Hz); 1,60 (quin, 2H,  $\text{H}_f$ ,  $^3\text{J} = 14,64$  Hz); 1,40-1,18 (m, 10H,  $\text{H}_{g,h,i,j,k}$ ); 0,88 (t, 3H,  $\text{H}_l$ ,  $^3\text{J} = 12,69$  Hz)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 142,76; 136,80; 135,07; 128,59; 126,15; 112,76; 35,76; 31,95; 31,50; 29,54; 29,38; 29,32; 22,73; 14,13

Elementaranalyse: ber.: C 88,82 % H 11,18 %

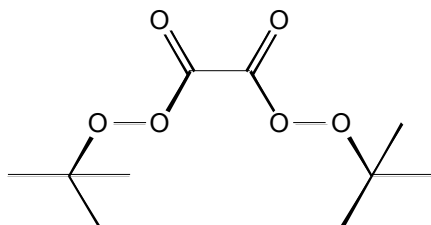
gef.: C 88,87 % H 11,23 %

FD Massenspektrum:  $m/z = 216,6$

### 1.1.9. Synthese von Di-tert-butyl-di-peroxyoxalat (18)

4g (0,05 mol) Pyridin und 9,1ml 5,5 M (0,05 mol) Tert-butyl-hydroperoxid in Decan werden in einem Kolben zusammen mit 50 ml Heptan vorgelegt. Anschließend tropft man unter Kühlung (Eis-Kochsalz Mischung) 3,2 g Oxalylchlorid so zu, dass die Temperatur des Ansatzes zwischen  $-8^{\circ}\text{C}$  und  $0^{\circ}\text{C}$  bleibt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und das ausgefallene Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert. Der Filterkuchen wird noch mehrmals mit wenig Heptan gewaschen und die Heptanlösung in einem Aceton-Trockeneis Bad auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlt, woraufhin das Produkt in Form weißer Kristalle ausfällt. Man saugt diese vorsichtig mit einer Fritte ab (Explosionsgefahr! Nicht an den Kristallen kratzen!) und kristallisiert das Produkt in Ethanol um. Das Produkt welches in Form weißer Nadeln anfällt wurde wegen seiner Instabilität ohne Charakterisierung für nächste Stufe verwendet.

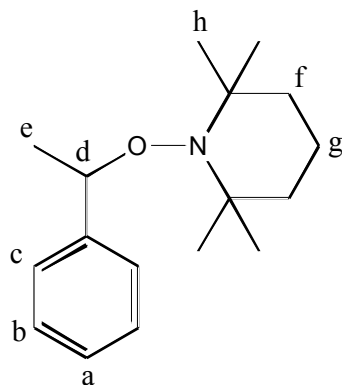
Ausbeute: Produkt wurde aufgrund seiner Explosivität sofort in der nächsten Reaktion eingesetzt.



### 1.1.10. Synthese von 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin (20)

3 g (0,013 mol) Di-tert-butyl-diperoxyoxalat und 1,85 g (0,012 mol) 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidiny-1-oxyl (TEMPO) werden in 40 ml Ethylbenzol bei  $35^{\circ}\text{C}$  gerührt. Man erkennt das Ende der Reaktion daran, dass der Ansatz die charakteristische dunkelrote Farbe des TEMPO verliert und farblos wird, was nach ca. vier Stunden der Fall ist. Dann engt man das Reaktionsgemisch im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur auf etwa 5 ml ein, wobei darauf zu achten ist, dass der Ansatz nicht einfriert (Wasserbad!). Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (Essigester : Hexan 1 : 10) gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde in Form von weißen Kristallen erhalten.

Ausbeute: 1,7 g (0,0065 mol) 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin, d.h. 54 % der Theorie

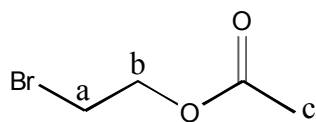


$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,30-7,22 (m, 5H,  $\text{H}_{a,b,c}$ ); 4,76 (q, 1H,  $\text{H}_d$ ,  $^3\text{J} = 6,61$  Hz); 1,46 (d, 3H,  $\text{H}_e$ ,  $^3\text{J} = 6,61$  Hz); 1,40 - 0,64 (m 18H,  $\text{H}_{f,g,h}$ )

### 1.1.11.Synthese von Essigsäure-2-brom-ethylester (9)

35 g (0,28 mol) 2-Bromethanol und 30 g (0,29 mol) Essigsäureanhydrid werden zusammen mit wenigen Tropfen Schwefelsäure in einem Kolben gegeben, woraufhin es zu einer stark exothermen Reaktion kommt. Nachdem diese abgeklungen ist, wird der Ansatz über zwei Stunden unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und auf Eiswasser gegossen. Dann wird mehrmals mit Essigester ausgeschüttelt, die organische Phase mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert und erneut mit Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird im Membranpumpenvakuum destilliert (15 mbar; Siedetemperatur  $49^\circ\text{C}$ ). Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 32,55 g (0,19 mol) Essigsäure-2-brom-ethylester, d.h. 67 % der Theorie



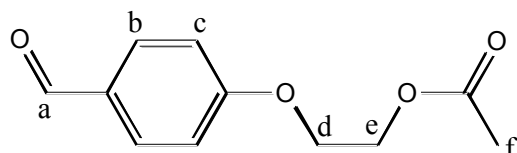


$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4,33 (t, 2H,  $\text{H}_a$ ,  $^3\text{J} = 12,68$  Hz); 3,47 (t, 2H,  $\text{H}_b$ ,  $^3\text{J} = 12,20$  Hz); 2,05 (s, 3H,  $\text{H}_c$ )

### 1.1.12.Synthese von Essigsäure-2(-4-formyl-phenoxy)-ethylester (10)

62,63 g (0,375 mol) Essigsäure-2-brom-ethylester, 45 g (0,376 mol) Hydroxybenzaldehyd, 104 g (0,752 mol) wasserfreies Kaliumcarbonat und eine Spatelspitze Kaliumjodid werden in 200 ml Dimethylformamid suspendiert und bei  $100^\circ\text{C}$  gerührt. Im weiteren Verlauf wird der Fortschritt der Reaktion immer wieder durch Dünnschichtchromatographie geprüft und im Falle keines weiteren Fortschritts abgebrochen. Dies ist nach ungefähr vier Tagen der Fall. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und mehrmals mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wird dann gegen 2n KOH und Wasser geschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann einrotiert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Petrolether : Essigester 4 : 1) gereinigt. Man erhält ein weißes wachsartiges Produkt.

Ausbeute: 38,31 g (0,18 mol) Essigsäure-2(-4-formyl-phenoxy)-ethylester, d.h. 49 % der Theorie



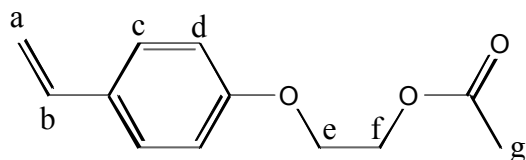
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9,86 (s, 1H,  $\text{H}_a$ ); 7,82 (d, 2H,  $\text{H}_b$ ,  $^3\text{J} = 8,46$  Hz); 7,00 (d, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $^3\text{J} = 8,82$  Hz); 4,43 (t, 2H,  $\text{H}_d$ ,  $^3\text{J} = 7,35$  Hz); 4,23 (d, 2H,  $\text{H}_e$ ,  $^3\text{J} = 9,21$  Hz); 2,08 (s, 3H,  $\text{H}_f$ )

### 1.1.13.Synthese von Essigsäure-2(-4-vinyl-phenoxy)-ethylester (M 4)

100 g (0,28 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wird in 150 ml THF suspendiert, 31 g (0,278 mol) Kalium-tert-butylat in weiteren 200 ml THF gelöst und die Lösung langsam zu der Suspension zugetropft. Die resultierende gelbe Lösung wird eine Stunde lang bei

Raumtemperatur gerührt. Im Anschluß löst man 38 g (0,184 mol) Essigsäure-2-(4-formylphenoxy)-ethylester in 250 ml THF und tropft die Lösung unter Wasserkühlung zum suspendierten „Wittig Reagenz“, so dass die Temperatur nicht über 30°C steigt. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann nutschts man den den entstandenen Niederschlag ab, wäscht diesen zweimal mit THF und rotiert die organische Phase ein. Der resultierende Produkt wird durch Säulenchromatographie (Petrolether : Essigester 4 : 1) gereinigt und man erhält eine weiße wachsartige Substanz.

Ausbeute: 16,31 g (0,079 mol) Essigsäure-2-(4-vinylphenoxy)-ethylester, d.h. 43 % der Theorie



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,33 (d, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $^3\text{J} = 8,82$  Hz); 6,85 (d, 2H,  $\text{H}_d$ ,  $^3\text{J} = 8,85$  Hz); 6,64 (dd, 1H,  $\text{H}_b$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_b\text{-H}_a) = 17,64$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}_b\text{-H}_a')$  = 11,04 Hz); 5,59 (d, 1H,  $\text{H}_a$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_b\text{-H}_a) = 17,64$  Hz); 5,11 (d, 1H,  $\text{H}_a'$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_b\text{-H}_a) = 10,04$  Hz); 4,40 (t, 2H,  $\text{H}_e$ ,  $^3\text{J} = 9,57$  Hz); 4,15 (t, 2H,  $\text{H}_f$ ,  $^3\text{J} = 9,57$  Hz); 2,08 (s, 3H,  $\text{H}_g$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 170,96; 158,23; 136,09; 130,94; 127,42; 114,60; 111,87; 65,95; 62,79; 20,87

Elementaranalyse: ber.: C 69,88 % H 6,84 % O 23,27 %

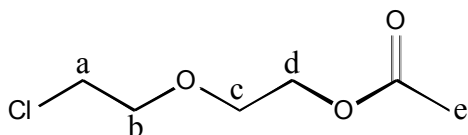
gef.: C 69,98 % H 7,08 %

FD Massenspektrum:  $m/z = 206,5$

**1.1.14.Synthese von Essigsäure-2-(2-chlor-ethoxy)-ethylester (6)**

Zu einem Gemisch von 115 g (0,92 mol) 2-Chlor-ethoxy-ethanol und 94 g (0,92 mol) Essigsäureanhydrid werden unter Rühren einige Tropfen Schwefelsäure hinzugegeben, woraufhin eine stark exotherme Reaktion beginnt. Sobald diese wieder abklingt wird das Gemisch noch weitere zwei Stunden bei 100°C gerührt und der Ansatz anschließend auf Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase extrahiert man mehrmals mit Essigester und neutralisiert die organische Phase mit Natriumcarbonat. Dann wird diese mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum ( $2 \cdot 10^{-2}$  mbar; Siedetemperatur 112°C) destilliert und man erhält das Produkt als eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 110,34 g (0,66 mol) Essigsäure-2-(2-chlor-ethoxy)-ethylester, d.h. 72 % der Theorie



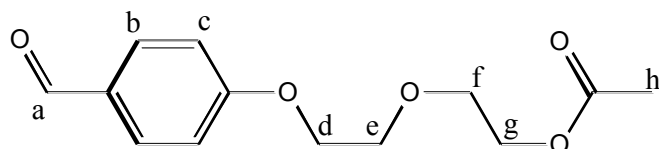
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4,19 (t, 2H,  $H_d$ ,  $^3J = 19,76\text{Hz}$ ); 3,74-3,56 (m, 6H,  $H_{a,b,c}$ ); 2,04 (s, 3H,  $H_e$ )

**1.1.15.Synthese von Essigsäure-2-(2-(4-formyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester (7)**

98,88 g (0,81 mol) 4-Hydroxybenzaldehyd, 134,90 g (0,81 mol) Essigsäure-2-(2-chlor-ethoxy)-ethylester und 225,4 g (1,63 mol) wasserfreies Kaliumcarbonat werden in 500 ml Dimethylformamid suspendiert und unter Rückfluss gekocht. Der Verlauf der Reaktion wird durch Dünnschichtchromatographie verfolgt und die Reaktion abgebrochen, wenn kein Reaktionsfortschritt mehr erkennbar ist. Dies ist in der Regel nach einer halben Woche der Fall. Dann wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mehrmals mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer 2 N Kaliumhydroxidlösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt durch Säulenchromatographie

(Petrolether : Essigester 2 : 1) gereinigt. Das Produkt fällt als eine weiße wachsartige Substanz an.

Ausbeute: 144,50 g (0,57 mol) Essigsäure-2-(2-(4-formyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester, d.h. 71 % der Theorie



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9,85 (s, 1H,  $\text{H}_a$ ); 7,80 (d, 2H,  $\text{H}_b$ ,  $^3\text{J} = 8,79\text{Hz}$ ); 6,99 (d, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $^3\text{J} = 8,79\text{Hz}$ ); 4,25-4,17 (m, 4H,  $\text{H}_{d,g}$ ); 3,87 (t, 2H,  $\text{H}_e$ ,  $^3\text{J} = 9,27\text{Hz}$ ); 3,75 (t, 2H,  $\text{H}_f$ ,  $^3\text{J} = 9,77\text{Hz}$ ); 2,04 (s, 3H,  $\text{H}_h$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 190,37; 170,95; 163,73; 131,91; 130,10; 114,84; 69,83; 67,69; 63,38; 20,88

Elementaranalyse: ber.: C 61,90 % H 6,39 % O 31,71 %

gef.: C 62,07 % H 6,40 %

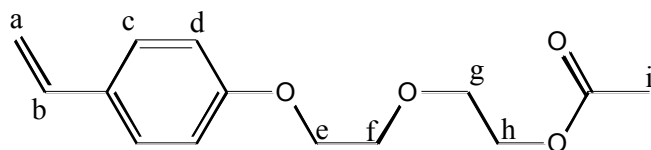
FD Massenspektrum:  $m/z = 252,6$

### 1.1.16.Synthese von Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester (M 5)

22 g (0,057 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid werden in THF suspendiert und eine Lösung von 6,4 g (0,057 mol) Kalium-tert-butylat in 100 ml THF so langsam zugetropft, dass die Temperatur  $30^\circ\text{C}$  nicht übersteigt. Danach wird das gelbe Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bevor eine Lösung von 9 g (0,036 mol) Essigsäure-2-(2-(4-formyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester in 100 ml THF zugetropft wird. Auch bei diesem Schritt sollte die Temperatur  $30^\circ\text{C}$  nicht überschreiten (Wasserbad!). Der Reaktionsansatz wird über

Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene Niederschlag durch eine Nutsche abfiltriert und mit THF gewaschen. Dann rotiert man die organische Phase ein und reinigt das Rohprodukt durch Säulenchromatographie ( $\text{CHCl}_3$ ). Das Produkt ist eine weiße wachsartige Substanz.

Ausbeute: 6,5 g (0,026 mol) Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester, d.h. 46 % der Theorie



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,32 (d, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $^3\text{J} = 8,77$  Hz); 6,85 (d, 2H,  $\text{H}_d$ ,  $^3\text{J} = 8,78$  Hz); 6,72 (dd, 1H,  $\text{H}_b$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_b-\text{H}_a) = 17,58$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}_b-\text{H}_a') = 10,74$  Hz); 5,59 (d, 1H,  $\text{H}_a$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_b-\text{H}_a) = 17,58$  Hz); 5,11 (d, 1H,  $\text{H}_a'$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_b-\text{H}_a) = 10,75$  Hz); 4,24 (t, 2H,  $\text{H}_h$ ,  $^3\text{J} = 9,28$  Hz); 4,14 (t, 2H,  $\text{H}_e$ ,  $^3\text{J} = 9,77$  Hz); 3,84 (t, 2H,  $\text{H}_f$ ,  $^3\text{J} = 9,77$  Hz); 3,76 (t, 2H,  $\text{H}_g$ ,  $^3\text{J} = 9,77$  Hz); 2,06 (s, 3H,  $\text{H}_i$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 171,02; 158,47; 136,17; 130,67; 127,35; 114,60; 111,68; 69,64; 69,32; 67,42; 63,53; 20,91

Elementaranalyse: ber.: C 67,18 % H 7,25 % O 25,57 %

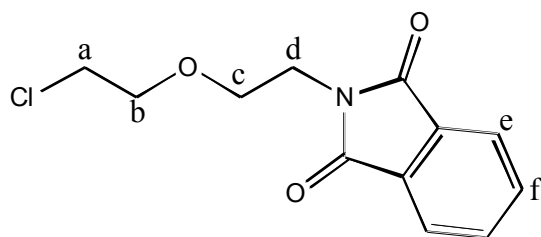
gef.: C 67,15 % H 7,23 %

FD Massenspektrum:  $m/z = 250,6$

**1.1.17.Synthese von 2-(2-(2-Chlor-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion (15)**

71 g (0,5 mol) 2,2'-Dichlordieethylether wird zusammen mit 400 ml Dimethylformamid in einem Kolben vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Danach werden 49 g (0,26 mol) Kaliumphthalimid in fünf Portionen aufgeteilt und alle anderthalb Stunden eine Portion dem Ansatz hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei 90°C weitergerührt. Anschließend lässt man den Ansatz abkühlen und fügt 200 ml Wasser hinzu und extrahiert mehrmals mit Dichlormethan. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Zu dem gelben, öligen Rückstand gibt man 100 ml Methanol und 30 ml Wasser, und lässt das Produkt aus dieser Lösung im Kühlschrank auskristallisieren. Der weiße Niederschlag wird über eine Nutsche abgefiltert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält das Produkt in ausreichender Reinheit.

Ausbeute: 54,54 g (0,21 mol) 2-(2-(2-Chlor-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion, d.h. 83 % der Theorie



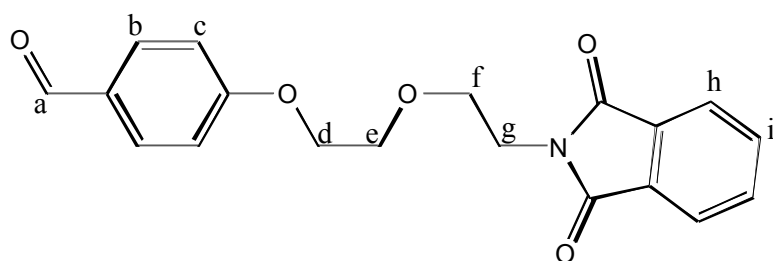
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7,83 (d, 2H, H<sub>e</sub>, <sup>3</sup>J = 5,72 Hz); 7,69 (t, 2H, H<sub>f</sub>, <sup>3</sup>J = 8,46 Hz); 3,89 (t, 3H, H<sub>d</sub>, <sup>3</sup>J = 11,22 Hz); 3,78 – 3,69 (m, 4H, H<sub>b,c</sub>); 3,54 (t, 3H, H<sub>a</sub>, <sup>3</sup>J = 11,22 Hz);

**1.1.18.Synthese von 4-(2-(2-(1,3-Dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-ethoxy)-ethoxy)-benzaldehyd (16)**

41 g (0,34 mol) 4-Hydroxybenzaldehyd, 92 g (0,67 mol) Kaliumcarbonat, 85 g (0,33 mol) 2-(2-(2-Chlor-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion und eine Spatelspitze Kaliumiodid werden in 250 ml Dimethylformamid suspendiert und auf 100°C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt und die Reaktion abgebrochen, wenn kein

weiterer Fortschritt zu erkennen ist. Dies ist nach mehreren Tagen der Fall. Danach wird die abgekühlte Suspension mit Wasser versetzt und mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Die Essigesterphase wird gegen 2n Kaliumhydroxidlösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einrotieren wird der ölige Rückstand mit wenig Methanol versetzt und im Kühlschrank auskristallisiert. Anschließend wird erneut aus Methanol umkristallisiert. Das Produkt fällt dabei in Form weißer Kristalle aus.

Ausbeute: 61,65 g (0,18 mol) 4-(2-(2-(1,3-Dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-ethoxy)-ethoxy)-benzaldehyd, d.h. 55 % der Theorie



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9,82 (s, 1H,  $\text{H}_a$ ); 7,81 – 7,63 (m, 6H,  $\text{H}_{i,h,b}$ ); 6,90 (d, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $^3\text{J} = 8,82$  Hz); 4,12 (d, 2H,  $\text{H}_d$ ,  $^3\text{J} = 6,27$  Hz); 3,92 – 3,79 (m, 6H,  $\text{H}_{d,e,f}$ )

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 190,75; 168,24; 163,73; 133,92; 133,71; 132,06; 132,00; 131,84; 129,95; 123,21; 123,09; 114,80; 68,81; 68,11; 67,71; 67,44; 37,18

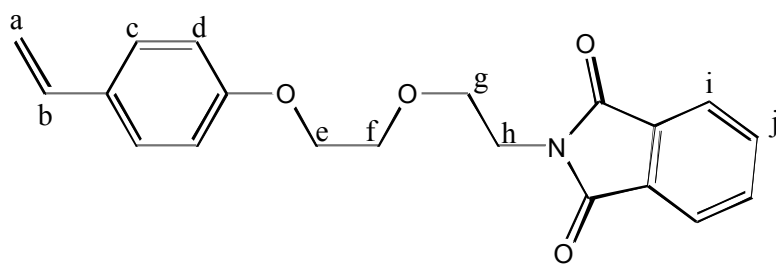
Elementaranalyse: ber.: C 67,25 % H 5,05 % N 4,13 % O 23,57 %  
gef.: C 66,84 % H 4,86 % N 4,23 %

FD Massenspektrum:  $m/z = 339,6$

### 1.1.19.Synthese von 2-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion (M 7)

14 g (0,038 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wird in einem Kolben mit 50 ml THF suspendiert und dazu eine Lösung von 4,26 g (0,038 mol) Kalium-tert-butylat in 30 ml THF getropft. Dabei sollte sich die Lösung nicht erwärmen (evtl. Wasserbad). Die resultierende gelbe Lösung des Ylids wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann löst man 8,59 g (0,025 mol) 4-(2-(2-(1,3-Dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-ethoxy)-ethoxy)-benzaldehyd in 50 ml THF und tropft diese Lösung zu der des „Wittig Reagenz“. Auch hierbei ist darauf zu achten, dass das Reaktionsgemisch sich nicht über 30°C erhitzt. Nach dem abklingen der exothermen Reaktion rührt man die Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur weiter, filtert den entstandenen Niederschlag ab und destilliert dann das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Petrolether:Essigester 6:1) gereinigt und man erhält die reine Substanz als weißen, wachsartige Stoff.

Ausbeute: 6,27 g (0,019 mol) 2-(2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion, d.h. 74 % der Theorie



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,77 (d, 2H,  $\text{H}_i$ ,  $^3\text{J} = 6,99$  Hz); 7,68 (t, 2H,  $\text{H}_j$ ,  $^3\text{J} = 6,99$  Hz); 7,25 (d, 2H,  $\text{H}_d$ ,  $^3\text{J} = 7,71$  Hz); 6,76 (d, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $^3\text{J} = 8,82$  Hz); 6,61 (dd, 1H,  $\text{H}_b$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_b\text{-H}_a) = 17,64$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H}_b\text{-H}_a') = 10,04$  Hz); 5,56 (d, 1H,  $\text{H}_a$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_b\text{-H}_a) = 17,64$  Hz); 5,09 (d, 1H,  $\text{H}_a'$ ,  $^3\text{J}(\text{H}_b\text{-H}_a) = 10,04$  Hz); 4,04 (t, 2H,  $\text{H}_e$ ,  $^3\text{J} = 9,57$  Hz); 3,90 (t, 2H,  $\text{H}_h$ ,  $^3\text{J} = 11,76\text{Hz}$ ); 3,81 (m, 4H,  $\text{H}_{f,g}$ )



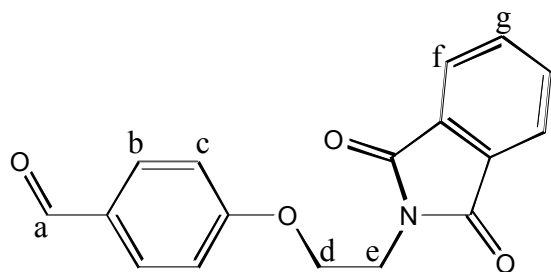
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 168,25; 158,46; 136,20; 133,85; 132,07; 130,51; 127,26; 123,20; 114,53; 111,54; 69,08; 68,07; 67,44; 37,24

FD Massenspektrum:  $m/z$  = 337,4

### 1.1.20.Synthese von 4-(2-(1,3-Dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-ethoxy)-benzaldehyd (12)

12 g (0,098 mol) Hydroxybenzaldehyd, 25 g (0,098 mol) 2-Bromethylphthalimid, 14,5 g (0,1 mol) Kaliumcarbonat und eine Spatelspitze Kaliumiodid werden in 100 ml Dimethylformamid suspendiert und auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Reaktion wird durch Dünnschichtchromatographie verfolgt und abgebrochen, wenn kein weiterer Reaktionsfortschritt mehr erkennbar ist. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt und mit Essigester extrahiert. Nach dem Ausschütteln mit 2n KOH wird die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, man rotiert das Lösungsmittel ab und kristallisiert das Produkt aus wenig Methanol. Im Anschluss reinigt man die Substanz noch durch Säulenchromatographie (Petrolether:Essigester 3:1) und man erhält das reine Produkt als weiße, wachsartige Substanz.

Ausbeute: 10,50 g (0,035 mol) 4-(2-(1,3-Dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-ethoxy)-benzaldehyd, d.h. 36 % der Theorie

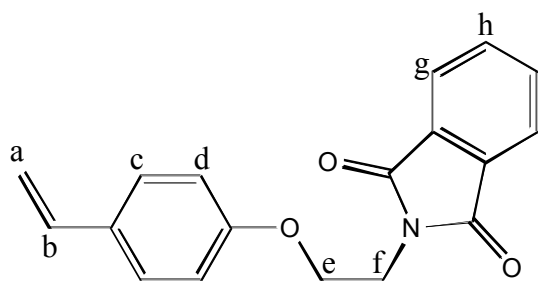


$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9,83 (s, 1H,  $\text{H}_a$ ); 7,88 – 7,75 (m, 8H,  $\text{H}_{b,f,g}$ ); 7,05 (d, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $^3J = 8,78$  Hz); 4,34 (t, 2H,  $\text{H}_d$ ,  $^3J = 11,72$  Hz); 4,09 (t, 2H,  $\text{H}_e$ ,  $^3J = 11,72$  Hz);

**1.1.21.Synthese von 2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion (M 6)**

12,33 g (0,034 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid suspendiert man in 75 ml THF und tropft zu dieser Lösung langsam 3,88 g (0,034 mol) Kalium-tert-butylat in 50 ml THF so zu, dass die Lösung sich nicht über 30°C erwärmt. Anschließend rührt man das Gemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur. Dann löst man 8,5 g (0,029 mol) 4-(2-(1,3-Dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-ethoxy)-benzaldehyd in 50 ml THF und gibt die Lösung der Carbonylverbindung langsam zu dem gelösten Reagenz. Auch hier ist dabei zu beachten, dass die Temperatur der Lösung die Raumtemperatur nicht übersteigt. Nach der Zugabe wird die Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Zu dem Rückstand gibt man 100 ml Ethylacetat, woraufhin das Triphenylphosphinoxid ausfällt und abgefiltert werden kann. Die Essigesterphase wird einrotiert und das Produkt aus wenig Methanol auskristallisiert. Die Kristalle werden mit einer Nutsche abfiltriert und durch Säulenchromatographie (Petrolether:Essigester 5:1) weiter aufgereinigt. Man erhält das Produkt als weiße, wachsartige Substanz.

Ausbeute: 3,71 g (0,013 mol) 2-(2-(4-Vinyl-phenoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion, d.h. 44 % der Theorie



<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7,82 (d, 2H, H<sub>g</sub>, <sup>3</sup>J = 7,82 Hz); 7,70 (t, 2H, H<sub>h</sub>, <sup>3</sup>J = 8,78 Hz); 7,27 (d, 2H, H<sub>d</sub>, <sup>3</sup>J = 8,30 Hz); 6,80 (d, 2H, H<sub>c</sub>, <sup>3</sup>J = 6,84 Hz); 6,60 (dd, 1H, H<sub>b</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>b</sub>-H<sub>a</sub>) = 17,56 Hz, <sup>3</sup>J(H<sub>b</sub>-H<sub>a</sub>') = 10,74 Hz); 5,56 (d, 1H, H<sub>a</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>b</sub>-H<sub>a</sub>) = 17,56 Hz); 5,09 (d, 1H, H<sub>a</sub>', <sup>3</sup>J(H<sub>b</sub>-H<sub>a</sub>) = 10,74 Hz); 4,21 (t, 2H, H<sub>e</sub>, <sup>3</sup>J = 10,24 Hz); 4,08 (t, 2H, H<sub>f</sub>, <sup>3</sup>J = 10,72 Hz)

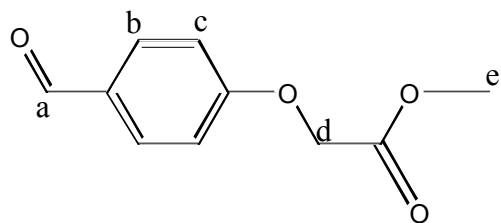
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 168,15; 158,05; 136,11; 134,03; 132,02; 130,87; 127,35; 123,35; 114,62; 111,77; 64,72; 37,29

FD Massenspektrum:  $m/z$  = 293,6

### 1.1.22.Synthese von (4-Formyl-phenoxy)-essigsäuremethylester (17)

56 g (0,46 mol) 4-Hydroxybenzaldehyd, 50 g (0,46 mol) Chloressigsäuremethylester, 76,4 g (0,55 mol) Kaliumcarbonat und eine Spatelspitze Kaliumiodid werden in 250 ml Dimethylformamid aufgeschlämmt und unter stetem Rühren auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mit Dünnschichtchromatographie verfolgt und die Reaktion abgebrochen, wenn ein Fortschritt nicht mehr erkennbar ist (ca. nach vier Tagen). Dann lässt man den Ansatz abkühlen, fügt 300 ml Wasser hinzu und extrahiert mehrmals mit Essigester. Die Essigesterphase wird gegen 2n Kaliumhydroxidlösung geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Dann trocknet man die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel an Rotationsvakuumverdampfer. Den erhaltenen braunen öligen Rückstand reinigt man durch Säulenchromatographie (Petrolether:Essigester 6:1) und man erhält das Produkt als weißen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 19,41 g (0,10 mol) (4-Formyl-phenoxy)-essigsäuremethylester, d.h. 22 % der Theorie

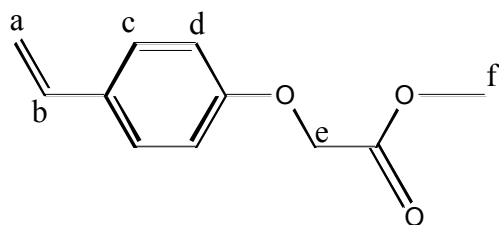


$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9,88 (s, 1H,  $\text{H}_a$ ); 7,83 (d, 2H,  $\text{H}_c$ ,  $^3J = 8,82$  Hz); 6,99 (d, 3H,  $\text{H}_b$ ,  $^3J = 8,46$  Hz); 4,70 (s, 2H,  $\text{H}_d$ ); 3,80 (s, 3H,  $\text{H}_e$ )

**1.1.23.Synthese von (4-Vinyl-phenoxy)-essigsäuremethylester (M 9)**

66,62 g (0,19 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid wird in 250 ml THF aufgeschlämmt und unter Rühren 20,92 g (0,19 mol) Kalium-tert butylat in 100ml THF zugetropft. Die resultierende gelbe Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt und dann 24,13 g (0,124 mol) (4-Formyl-phenoxy)-essigsäuremethylester in 100 ml THF langsam zugetropft. Da es sich um eine leicht exotherme Reaktion handelt sollte der Kolben mit einem Wasserbad gekühlt werden, so dass die Temperatur 30°C nicht übersteigt. Hat man die Carbonylverbindung zugetropft, wird noch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel abrotiert. Daraufhin gibt man Essigester zu dem Rückstand, so dass das während der Reaktion entstandene Triphenylphosphinoxid ausfällt. Dieses wird durch Filtration abgetrennt und die organische Phase einrotiert. Der Rückstand wird auf Kieselgel aufgezogen und durch Säulenchromatographie (Petrolether:Essigester 6:1) gereinigt. Man erhält das Produkt in Form einer weißen, wachsartigen Substanz.

Ausbeute: 8,26 g (0,043 mol) (4-Vinyl-phenoxy)-essigsäuremethylester, d.h. 23 % der Theorie



<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7,32 (d, 2H, H<sub>d</sub>, <sup>3</sup>J = 11,40 Hz); 6,84 (d, 2H, H<sub>c</sub>, <sup>3</sup>J = 9,55 Hz); 6,64 (dd, 1H, H<sub>b</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>b</sub>-H<sub>a</sub>) = 17,61 Hz, <sup>3</sup>J(H<sub>b</sub>-H<sub>a</sub>') = 10,01 Hz); 5,60 (d, 1H, H<sub>a</sub>, <sup>3</sup>J(H<sub>b</sub>-H<sub>a</sub>) = 17,64 Hz); 5,13 (d, 1H, H<sub>a</sub>', <sup>3</sup>J(H<sub>b</sub>-H<sub>a</sub>) = 10,04 Hz); 4,62 (s, 2H, H<sub>e</sub>); 3,79 (s, 3H, H<sub>f</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 169,29; 157,47; 135,98; 131,51; 127,46; 114,62; 112,23; 65,32; 52,23

Elementaranalyse: ber.: C 68,74 % H 6,29 % O 24,97 %

gef.: C 68,13 % H 6,47 %

FD Massenspektrum:  $m/z = 192,3$

## **Polymerisationen und polymeranaloge Umsetzungen**

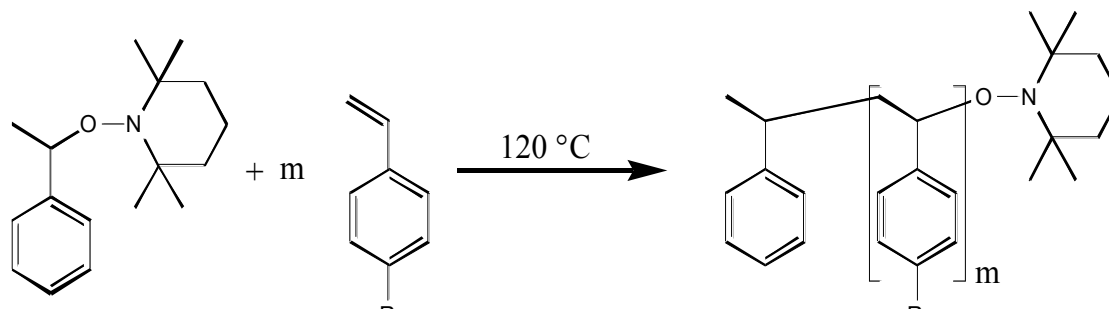
Alle kontrollierten radikalischen Polymerisationen mit 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenylethoxy)-piperidin (TEMPO Unimer) als Initiatormolekül, seien es Homo- oder Blockcopolymerisationen in Lösung oder Substanz, werden in Schlenkkolben durchgeführt und die Ansätze vor der Polymerisation erst entgast und dann unter Argon versiegelt. Dazu bedient man sich der so genannten „freeze-pump-thaw“-Technik:

Das Monomer, das Lösungsmittel und das TEMPO Unimer bzw. der Makroinitiator werden in den Schlenkkolben gegeben und dieser mit einem Stopfen verschlossen. Dann wird der Hahnansatz des Kolbens mit einer Argon-Vakuum Linie verbunden, der Kolben mit Inhalt in einem mit flüssigem Stickstoff befüllten Dewargefäß eingefroren und eine halbe Stunde lang mit der Ölpumpe evakuiert. Nach der halben Stunde nimmt man den Kolben aus dem Dewar und lässt den Inhalt im Vakuum auftauen, wobei noch vorhandenes Gas unter Blasenbildung entweicht. Ist die Blasenbildung beendet und der Ansatz aufgetaut, flutet man den Kolben mit Argon und friert den Inhalt erneut ein. Den beschriebenen Vorgang führt man insgesamt dreimal durch. Der unter Argon versiegelte Kolbeninhalt kann anschließend polymerisiert werden.

### **1.1.24.Darstellung der Homopolymere**

Für alle Ansätze wird das Verhältnis Monomer zu Unimer so gewählt, dass der gewünschte Polymerisationsgrad bei 75% Umsatz des Monomers erhalten wird. Flüssige Monomere werden in Substanz polymerisiert, wobei das nicht umgesetzte Monomer als Lösungsmittel dient. Dadurch verkürzt sich die Dauer der Polymerisationen im Vergleich zu denen in Lösung auf 16 bis 48 Stunden. Kontrolliert radikalische Polymerisationen mit TEMPO in Lösung benötigen hingegen 5 bis 7 Tage, abhängig von der Konzentration des Monomeren im Lösungsmittel. Durchgeführt werden die Polymerisationen im Ölbad bei 120°C, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur für die Dauer der Polymerisation möglichst ohne große Schwankungen gehalten wird. Nach Beendigung der Polymerisation nimmt man den Schlenkkolben aus dem Ölbad und lässt diesen auf Raumtemperatur abkühlen, bevor man den Kolbeninhalt der Sauerstoffatmosphäre aussetzt. Zur Aufreinigung der Polymere wird der Ansatz je nach dessen Viskosität mit einem Lösungsmittel versetzt und anschließend das Polymer in einem Fällungsmittel, in dem das Monomer zu einem gewissen Grad noch löslich sein sollte, ausgefällt. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis analytisch kein Monomer

mehr im Polymer nachweisbar ist, was in der Regel nach drei bis viermaliger Durchführung der Fall sein sollte.



Rest R <sub>1</sub>	Art der Polymerisation	Rest R <sub>1</sub>	Art der Polymerisation
-H	in Substanz		in Lösung (Diglyme)
	in Substanz		in Lösung (Diglyme)
	in Substanz		in Lösung (Diglyme)
	in Substanz		in Lösung (Diglyme)
	in Lösung (Diglyme)		

Im Folgenden ist ein Fall für eine typische Polymerisation in Substanz und für eine Polymerisation in Lösung beschrieben:

2 g 1-Butoxy-4-vinyl-benzen (0,011 mol) und 8,5 mg 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenylethoxy)-piperidin ( $3,25 \cdot 10^{-5}$  mol) werden zusammen mit einem Rührfisch in einen Schlenkkolben gegeben und dieser mit einem Glastopfen verschlossen. Dann wird der Kolbeninhalt nach der vorher beschriebenen Methode unter Argon versiegelt und der Ansatz zur Polymerisation 24 Stunden lang bei 120°C langsam gerührt. Danach lässt man den Kolbeninhalt auf Raumtemperatur abkühlen und löst den viskosen Inhalt in wenig peroxidfreiem Tetrahydrofuran. Das Poly(1-Butoxy-4-vinyl-benzen) wird dreimal aus THF in

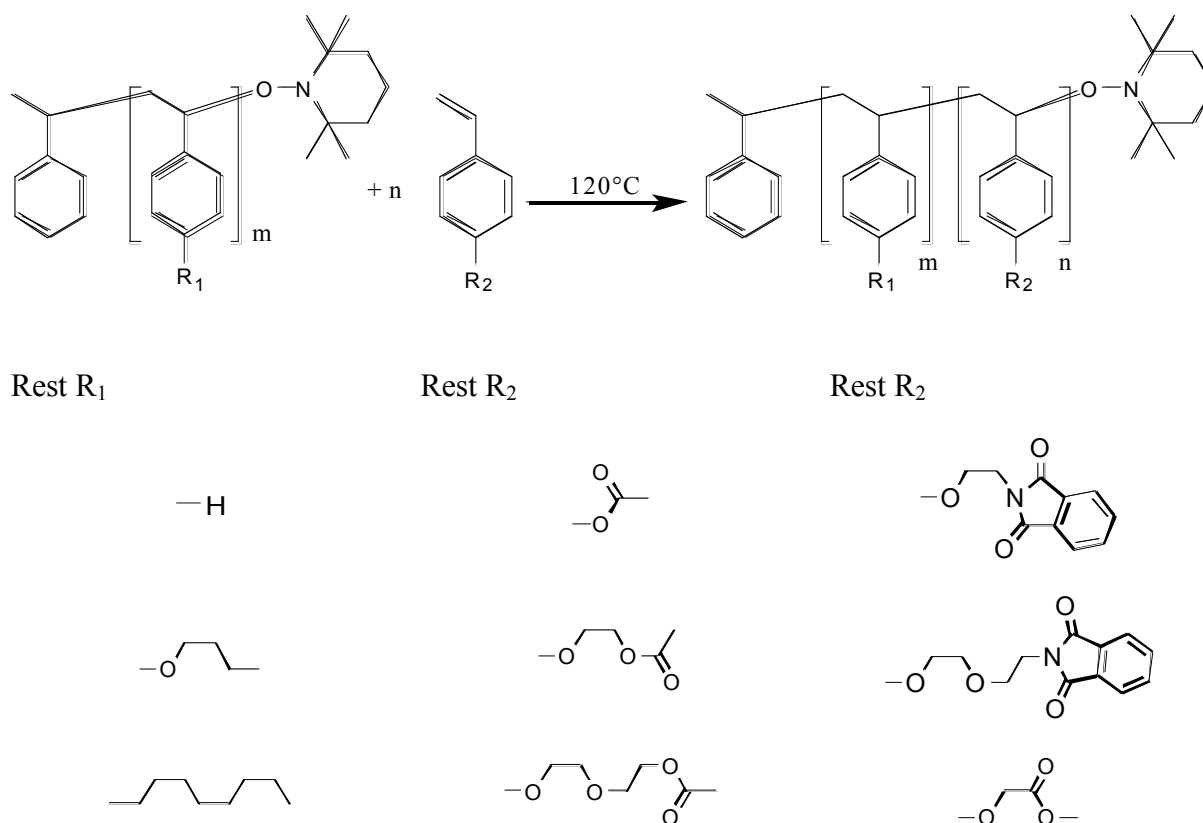
100 ml Methanol ausgefällt und anschließend an der Vakuumlinie getrocknet. Man erhält das Polymer in Form eines weißen, amorphen Pulvers.

1,85 g Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester (0,0074 mol) und 8,8 mg 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin ( $3,34 \cdot 10^{-5}$  mol) werden in einem Schlenkkolben mit 1,5 ml frisch destilliertem, peroxidfreiem Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) versetzt und ein Rührfisch hinzugegeben. Dann wird der Polymerisationsansatz unter Argon versiegelt und 5 Tage lang bei 120°C gerührt. Anschließend wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, aus Methanol ausgefällt und das Polymer zentrifugiert. Zur weiteren Reinigung fällt man das Polymer noch zweimal aus Tetrahydrofuran in Methanol um und erhält eine farblose, viskose Substanz.

### **1.1.25.Darstellung der Blockcopolymeren**

Zur Darstellung von Blockcopolymeren durch kontrollierte radikalische Polymerisation mit TEMPO benötigt man Homopolymere, deren Kettenenden bereits TEMPO funktionalisiert sind, und die somit als Makroinitiatoren fungieren können. Diese wurden durch die vorher beschriebene Homopolymerisation mit einem TEMPO Unimer erhalten. Der jeweilige Makroinitiator wird zur Darstellung eines Blockcopolymeren mit dem Monomer, das den zweiten Block bilden soll, versetzt und die Polymerisation in Lösung durchgeführt. Bei den in dieser Arbeit synthetisierten amphiphilen Blockcopolymeren wird für die Polymerisation Diglyme als Lösungsmittel verwendet; einzig die Polymerisation von Poly(4-Octyl-1-vinylbenzen) mit 4-Acetoxytyren kann aufgrund der Löslichkeit von Poly(4-Octyl-1-vinylbenzen) in 4-Acetoxytyren in Substanz durchgeführt werden. Die Länge des zweiten Blocks lässt sich theoretisch durch das Verhältnis von Makroinitiator zu Monomer im Ansatz einstellen. Praktisch gestaltet sich dies relativ schwierig, da der Monomerumsatz pro Zeiteinheit bei konstanter Temperatur von der Reaktivität des Monomeren und der Verdünnung des Ansatzes durch das Lösungsmittel abhängig ist. Da die Polymerisationen mit TEMPO in Lösung langsam vonstatten gehen und dadurch zeitaufwändig sind, wurden diese meist nach 5 Tagen abgebrochen, was einen guten Kompromiss zwischen Aufwand und Umsatz darstellt. Empirisch ergibt sich ein Blockcopolymer mit ungefähr gleichen Blocklängen, wenn man zu der molaren Menge an Wiederholungseinheiten im Homopolymer die zwei bis dreifache molare Menge des zweiten Monomers gibt und dann die Polymerisation zum Blockcopolymer durchführt.





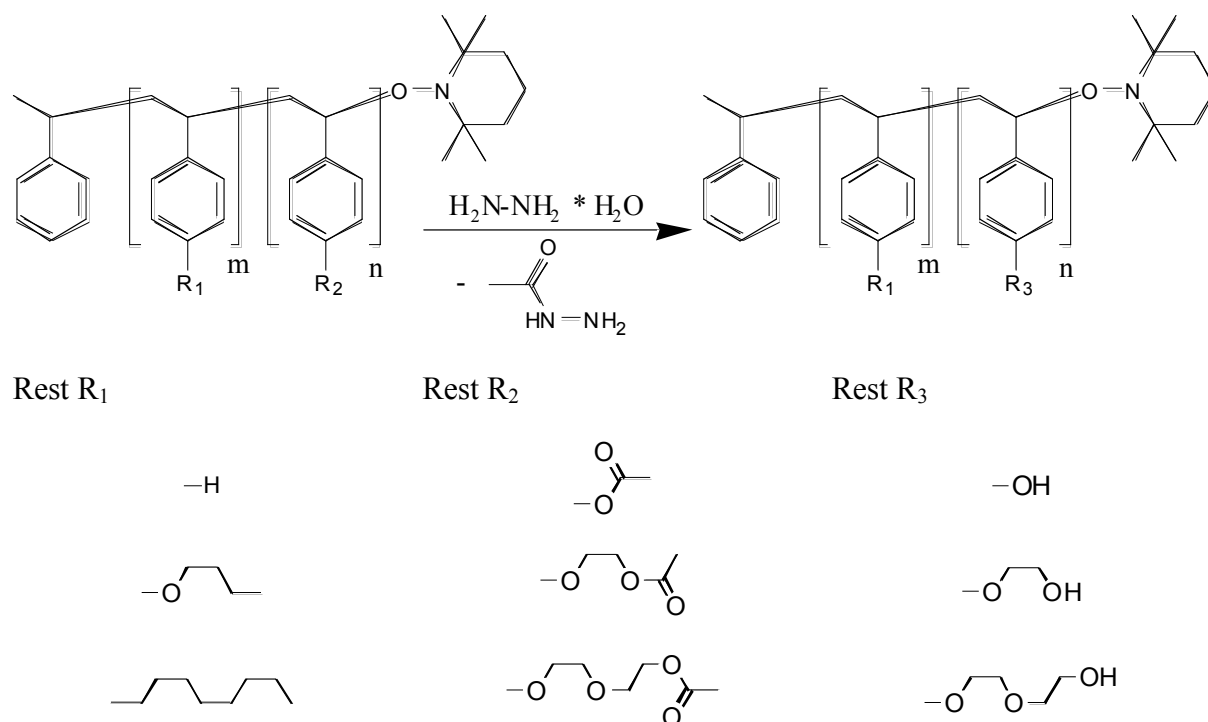
Eine exemplarische Vorschrift zur Darstellung von Blockcopolymeren nach dem beschriebenen Verfahren lautet:

633 mg Poly(4-Octyl-1-vinyl-benzen) (0,0029 mol Wiederholungseinheiten) werden mit 1,235 g Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester (0,0047 mol) und 4ml frisch destilliertem, peroxidfreiem Diethylglycoldimethylether (Diglyme) in einen Schlenk Kolben gegeben. Der Kolbeninhalt wird unter Argon versiegelt und 5 Tage lang bei 120°C im Ölbad polymerisiert. Anschließend lässt man den Kolben auf Raumtemperatur abkühlen und fällt das Polymer in reichlich Methanol aus. Man zentrifugiert das Polymer, trennt es vom Fällungsmittel ab und löst das Polymer in Tetrahydrofuran um es erneut aus Methanol auszufällen. Diese Prozedur wird noch einmal wiederholt und das Polymer an einer Vakuumlinie getrocknet. Man erhält ein farbloses, gummiartiges Blockcopolymer.

### 1.1.26. Polymeranaloge Hydrazinolyse der Essigsäureester Endgruppen

Die polymeranaloge Hydrazinolyse der Homo- und Blockcopolymeren, die Essigestergruppen in den Seitenkette des hydrophilen Blocks enthalten, verläuft recht glatt. Man löst die Polymere in Tetrahydrofuran, fügt einen Überschuss an Hydrazinhydrat hinzu und refluxiert den Ansatz über Nacht. Der Reaktionsfortschritt wird auch in einem veränderten

Löslichkeitsverhalten des resultierenden Lösungsmittels deutlich. Die Lösung wird während der Reaktion trüb. Durch Fällen aus einem polaren Fällungsmittel wie Methanol oder Wasser kann man das Polymer von dem vorhandenen Essigsäurehydrazid abtrennen und erhält das reine Endprodukt. Die Produkte wurden unter anderem durch IR-Spektroskopie charakterisiert und zeigten im Gegensatz zu den Edukten keinerlei C=O Valenzschwingungsbanden zwischen  $1700\text{ cm}^{-1}$  und  $1750\text{ cm}^{-1}$  mehr, dafür aber ausgeprägte O-H Schwingungsbanden im Bereich  $3600\text{ cm}^{-1}$  und  $3200\text{ cm}^{-1}$ .



Ein Beispiel für eine typische polymeranaloge Hydrazinolyse der Essigestergruppen zu Hydroxygruppen lautet:

970 mg Poly((4-Octyl-1-vinyl-benzen)-*block*-( Essigsäure-2-(2-(4-vinyl-phenoxy)-ethoxy)-ethylester)) wird in einem Kolben in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und 1 ml Hydrazinhydrat zugegeben. Dann wird der Ansatz über Nacht bei  $80^\circ\text{C}$  unter Rückfluss gekocht, wobei die Lösung aufgrund des veränderten Lösungsverhaltens des Polymers mit der Zeit eine milchige Farbe annimmt. Am nächsten Tag lässt man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und fällt das Polymer zweimal aus THF in einem Methanol-Wasser Gemisch (Volumenverhältnis 1 : 1) aus. Das ausgefällte Polymer wird von dem Fällungsmittel durch Zentrifugieren abgetrennt und an der Vakuumlinie getrocknet. Man erhält ein weißes, amorphes Blockcopolymer.

### 1.1.27. Hydrazinolyse der Phthalsäureimid Endgruppen

Im Gegensatz zur Hydrazinolyse der Essigester Endgruppen ist die polymeranaloge Hydrazinolyse der Phthalimid Endgruppen aufgrund von Löslichkeitsproblemen und der Abtrennung des entstehenden Phthalhydrazids nicht trivial. Zunächst löst man das Polymer in einem Dimethoxyethanol (DME)-Ethanol Gemisch, wobei der Anteil an Ethanol so hoch sein sollte, dass das Polymer gerade noch in Lösung bleibt. Dann gibt man einen Überschuss an Hydrazinhydrat zu dem Reaktionsgemisch und kocht für einige Zeit unter Rückfluss. Die sich intermediär bildenden 4-Alkylamino-phthalazone-(1) werden im Anschluss durch Zugabe von Salzsäure gespalten. Man kann zu diesem Zeitpunkt entscheiden, ob man das Polymer mit den Aminofunktionen als Hydrochlorid isoliert oder zu dem „freien Amin“ weiterverarbeitet. Dies kann durch Schütteln der Lösung des Hydrochlorids gegen eine wässrige, alkalische Lösung geschehen. Das Aminohydrochlorid sollte im Gegensatz zu dem „freien Amin“ oxidationsbeständiger und somit auch länger lagerbar sein. Generell empfiehlt sich jedoch, die resultierenden Polymere unter Argon im Kühlschrank bzw. Eisfach aufzubewahren. Charakterisiert wurden die Produkte durch IR und  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie, wobei bei der IR Spektroskopie das Verschwinden der zwei Carbonylschwingungsbanden der Imidgruppen bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  und  $1760\text{ cm}^{-1}$  und das Erscheinen von N-H zwischen  $3300\text{ cm}^{-1}$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$  Banden zu beobachten ist. Aus dem  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum ist zudem ersichtlich, dass die Peaks der aromatischen Protonen der Phthalimidgruppe, die im Regelfall zwischen 7,70 ppm und 7,90 ppm liegen, im Spektrum des umgesetzten Polymers nicht mehr vorhanden sind.

Eine exemplarische Vorschrift für die Hydrazinolyse von Polymeren mit Phthalimid Endgruppen lautet:

In einem Kolben werden 0,5 g Poly((1-Butoxy-4-vinyl-benzen)-*block*-(2-(2-(2-(4-vinylphenoxy)-ethoxy)-ethyl)-isoindol-1,3-dion)) in 17 ml Dimethoxyethanol (DME) gelöst und dann soviel Ethanol zugegeben, dass das Polymer gerade noch in Lösung bleibt (ca. 7,5 ml). Die Lösung wird auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt und 1 ml Hydrazinhydrat zugespritzt, woraufhin sich das Löslichkeitsverhalten des Polymers im verwendeten Lösungsmittel mehrere Male ändert, vermutlich aufgrund verschiedener Zwischenstufen, die durchlaufen werden. Den Ansatz kocht man über Nacht bei  $80^\circ\text{C}$  unter Rückfluss und spritzt am nächsten Morgen 5 ml konzentrierte Salzsäure zu. Das ausgefallene und gequollene Polymer wird eine Stunde lang weiter in der Siedehitze gerührt und dann durch Zentrifugieren der Lösung abgetrennt. Man löst das Polymer in Tetrahydrofuran, gibt zu dieser Lösung eine 2 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  Lösung und rührt



## **Herstellung und Hydrophilisierung der PDMS Stempel**

Die Herstellung der vernetzten Polydimethylsiloxan-Stempel (PDMS-Stempel), wie sie in der von G. Whitesides eingeführten „Softlithographie“ Verwendung finden, erfolgt durch Abguss von Siliziumwafern mit Reliefstrukturen mit einem Siloxanelastomeren. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Siloxanelastomeren handelt es sich um das von der Firma Dow Corning hergestellte Produkt Sylgard 184. Es besteht aus einer Siloxanbasis aus linearen Polydimethylsiloxanketten, die zu einem gewissen Grad mit Si-H Gruppen funktionalisiert sind, und einem Vernetzer, die in getrennten Behältnissen geliefert werden. Durch Variation des Mischungsverhältnisses der beiden Komponenten ist es möglich die Elastizität der ausgehärteten Elastomere zu beeinflussen. Dabei hat sich für die meisten Anwendungen ein Mischungsverhältnis (Gewicht) der Basis zum Vernetzer von 10 : 1 als geeignet erwiesen. Um nun die Struktur des Siliziumwafers abzugießen gibt man diesen in eine flache Schale und gießt über diesen die Mischung des linearen Siloxan und des Vernetzers. Dann wird der Ansatz im Vakuum bei Raumtemperatur für eine halbe Stunde entgast, so dass die Struktur ohne Fehler durch Luftblasen repliziert wird. Nach dem Entgasen wird die Siloxan-Vernetzer-Mischung über Nacht bei 80°C im Trockenschrank ausgehärtet. Die ausgehärteten Siloxanstempel können dann mit einem Skalpell ausgeschnitten werden und die Siliziumwafer wieder verwendet werden. Das auf diese Weise erhaltene vernetzte Siloxan besitzt ausgeprägte hydrophobe Eigenschaften.

Um einen hydrophilen PDMS-Stempel herzustellen, muss die Oberfläche des hydrophoben Stempels modifiziert werden. Dazu ätzt man die Oberfläche zunächst mit Sauerstoffplasma kurze Zeit an um dort Si-OH Funktionen zu erzeugen. Diese Prozedur wird in einer Niederdruckplasmakammer durchgeführt, in der das entsprechende Plasma durch Einstrahlen von Radiowellen (40 kHz) erzeugt wird. Eine Behandlung des PDMS im Sauerstoffplasma für 45 s bei 30 W und 0,25 mbar und entsprechendem Sauerstofffluss hat sich dabei als geeignet erwiesen. Längere Behandlung führt zu Rissen und Brüchen in der Oberfläche des Materials, die dann Abbildungsfehler oder Verlust der hydrophilen Eigenschaften zur Folge haben.

Um zu einer dauerhaft hydrophilen Oberfläche zu gelangen, muss eine weitere Funktionalisierung der Oberfläche folgen. Zu diesem Zweck wird auf die OH funktionalisierte PDMS Oberfläche durch „Atom-Transfer Radical Polymerisation

(ATRP)“ hydrophile Acrylatmonomere wie Acrylamid oder N-Isopropylacrylamid aufgepfropft. Dies geschieht in Anlehnung an eine Publikation von Xiao, Zhang und Wirth. Dazu verknüpft man zunächst einen ATRP Initiator mit einem Silylanker mit der OH funktionalisierten Oberfläche des PDMS Stempels und führt dann die Polymerisation in wässriger Lösung durch. Dies geschieht nach folgender Vorschrift:

Direkt nach der Behandlung der PDMS Stempel mit Sauerstoffplasma werden diese mit der strukturierten Fläche nach oben in einen Rundkolben gegeben und außerdem ein kurzes Reagenzglas mit 1 ml 1-Trichlorsilyl-2-(4-chlormethyl-phenyl)ethan in den Kolben gestellt. Dann wird der Kolben für 2 Stunden mit einer Ölpumpe evakuiert und auf 90°C erwärmt, wodurch der Initiator in die Gasphase übergeht und die Silylgruppe mit der modifizierten PDMS Oberfläche reagieren kann. Ist die Reaktion beendet, wird ein Rundkolben mit Hahn mit 24,75 mg CuCl und 3,35 mg CuCl<sub>2</sub> befüllt und daraufhin mit einem Septum verschlossen. Der Kolben wird dreimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet um so den Sauerstoff vollständig zu entfernen. In einem weiteren Kolben wird 100 ml einer 3M Acrylamidlösung in Wasser gegeben und diese über einer Spritze 2 Stunden lang mit Argon durchgespült. Anschließend wird diese Lösung mit einer Transferkanüle in den Kolben mit den Kupfersalzen überführt. Als nächstes gibt man mit einer Spritze 0,085 ml 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin in den Kolben und wartet, bis sich der Katalysator komplett aufgelöst hat. Die Lösung färbt sich dabei blau. Dann wird diese Lösung mit der Transfernadel wiederum in einen anderen Kolben überführt, in dem sich die vorbehandelten PDMS Stempel befinden. Auch in diesem Kolben wird vorher durch evakuieren und fluten mit Argon der Sauerstoff entfernt. Den Kolben stellt man über Nacht bei Raumtemperatur in ein Wasserbad und nimmt anschließend die PDMS Stempel aus dem Kolben und wäscht diese gründlich mit Milipore Wasser.

Die so erhaltenen Stempel zeigen fortschreitende Kontaktwinkel zwischen 40° - 50° und behalten ihre hydrophilen Eigenschaften über Monate hinweg. Die obige Vorschrift zur Darstellung von Pfropfpolymeren auf PDMS Oberflächen ließ sich auch auf N-Isopropylacrylamid als Monomer anwenden. Ein Einfluss der Temperatur auf die Hydrophilie der Oberfläche aufgrund der LCST (lower critical solution temperature) des Poly(N-Isopropylacrylamid) bei 36° C konnte nicht nachgewiesen werden.

## **Herstellung und Strukturierung dünner Blockcopolymerfilme**

Grundsätzlich spielt die Art des Substrats auf das die dünnen Polymerfilme durch Schleuderbeschichtung „spin coating“ aufgebracht werden keine Rolle, jedoch sollte es sich in dem zum Beschichten verwendeten Lösungsmittel nicht selber lösen oder quellen. Zweckmäßigerweise wurden in dieser Arbeit in der Regel Siliziumträger oder Objektträger aus Glas verwendet, die diese Bedingung erfüllen, und außerdem eine hinreichend glatte Oberfläche besitzen. Die Reinigung der Träger erfolgt auf zwei unterschiedlichen Wegen, je nachdem ob eine zusätzliche Hydrophilisierung der Oberflächen der Substrate erwünscht ist oder nicht. Zur Reinigung ohne Hydrophilisierung werden die Glas oder Siliziumträger in eine 2 Vol% Lösung von Hellmanex Konzentrat (Hellma GMBH & CO Mülheim/Baden) in entmineralisiertem Wasser gegeben und 20 Minuten lang in ein Ultraschallbad gestellt und anschließend gründlich mit entmineralisiertem Wasser gespült um alle Reste des Detergenz zu entfernen. Getrocknet werden die Träger im Stickstoffstrom. Ist die zusätzliche Hydrophilisierung der Oberflächen erwünscht, so wird eine Reinigung in „Piranha Lösung“ durchgeführt. Dazu gibt man die Träger in eine Kristallisierschale und übergießt diese mit einer Mischung aus 7 Volumenteilen 96% Schwefelsäure und 3 Volumenteilen 30% Wasserstoffperoxidlösung (Vorsicht, Gemisch erhitzt sich und es bilden sich ätzende Dämpfe! Abzug!). Nach 20 Minuten entsorgt man die Lösung und spült die Träger gut mit entmineralisiertem Wasser.

Zum Beschichten der Träger mit dem entsprechenden Polymer löst man dieses in einem möglichst hoch siedenden Lösungsmittel, zieht die Lösung in eine Spritze auf und gibt die Lösung durch einen Spritzenfilter auf den vorbereiteten Träger, der sich bereits auf dem Rotor des „spin coaters“ befindet. Es ist darauf zu achten, dass die Lösung den Träger vollständig benetzt und sich am Rand des Trägers ein Meniskus bildet, bevor man diesen in Rotation versetzt. Die resultierende Filmdicke ist unter anderem abhängig von der Konzentration der Lösung und Zahl der Umdrehungen pro Minute, wobei die Abhängigkeit von der Konzentration stärker ist als die von der Rotationsgeschwindigkeit. Zur Herstellung der dünnen Filme wurden in dieser Arbeit meist Polymerlösungen mit Konzentrationen zwischen 5 mg/ml und 40 mg/ml Polymer pro Lösungsmittel verwendet. Die Beschichtungen wurden jeweils 2 Minuten lang bei 2000 rpm bis 3000 rpm durchgeführt. Als Lösungsmittel kamen meistens Tetrahydrofuran, Dioxan und Dimethylformamid zum Einsatz. Dabei bleibt festzustellen, dass höher siedende Lösungsmittel wie Dioxan zu Filmen mit einer geringeren

Oberflächenrauigkeit führen als niedriger siedende wie Tetrahydrofuran. Nach dem Beschichten werden die Träger mehrere Tage im Vakuum bei Temperaturen, die ungefähr 20°C über den Glastemperaturen des Polymers liegen, getempert, damit die Blockcopolymerer ihre Gleichgewichtsmorphologie erreichen und eine einheitliche Filmoberfläche ausbilden können.

Die Erzeugung eines hydrophil/hydrophoben Oberflächenmusters auf den präparierten dünnen, amphiphilen Blockcopolymerfilme kann auf zwei Arten erfolgen. Zum einen durch die Kombination von PDMS Stempeln mit ihren hydrophoben Eigenschaften und einem polaren Lösungsmittel. Dazu setzt man den Stempel auf die Filmoberfläche und legt das Substrat mit dem Film und dem Stempel in ein Gefäß, welches das entsprechende Lösungsmittel enthält. Anschließend wird durch anlegen eines angemessenen Vakuums die Luft aus der Reliefstruktur des Stempels entfernt und der so präparierte Film für einigen Zeit in dem Lösungsmittel belassen. In der Regel ist die Reorientierung der Bereiche der Filmoberfläche, die Kontakt mit dem Lösungsmittel haben, nach einem Tag vollständig. Anzumerken ist, dass diese Methode nur mit Stempeln funktioniert, die nicht in sich geschlossen Strukturen besitzen, sondern Strukturen, die einen Eingang und Ausgang besitzen, so dass in den Kanälen vorhandene Luft mittels Kapillarkräften durch das Lösungsmittel ersetzt werden kann. Bei Blockcopolymeren mit Glastemperaturen oberhalb der Raumtemperatur muss der Film während der Strukturierung über die höchste Glastemperatur erwärmt werden, damit das Polymer die nötige Mobilität besitzt. Außerdem beobachtet man eine Herabsetzung der Glastemperatur der hydrophilen Polymerphase durch Quellung mit dem verwendeten polaren Lösungsmittel, die eine Absenkung der Glastemperatur unter Raumtemperatur zur Folge haben kann.

Die zweite Methode zur Erzeugung des Oberflächenmusters nutzt einen hydrophil modifizierten PDMS Stempel für die hydrophile Wechselwirkung und die Luft in den Reliefstrukturen des Stempels für die hydrophobe Wechselwirkung. Zur Strukturierung setzt man den Stempel einfach auf die Filmoberfläche auf und erwärmt den Film über die Glastemperaturen des Polymers. Einen Tag später ist die Reorientierung meist beendet, woraufhin nach dem Abkühlen der Probe der Stempel abgenommen werden kann. Im Gegensatz zu der lösungsmittelunterstützten Strukturierung lassen sich auf diese Weise auch geschlossene Reliefstrukturen im Stempel in ein hydrophil/hydrophobes Oberflächenmuster übertragen. Außerdem treten bei dieser Variante keinerlei Quellungseffekte der hydrophilen Phase durch ein Lösungsmittel auf.



## **Abscheidung von elementarem Kupfer auf strukturierten dünnen Blockcopolymerfilmen**

Aus der Literatur sind zahlreiche Vorschriften zur „stromlosen Kupferabscheidung“ auf strukturierten oder unstrukturierten Substraten bekannt. Die Durchführung des Prozesses beruht auf einer Templatstrategie und gliedert sich meistens in drei Teile, beginnend mit der Sensibilisierung und der Aktivierung der Oberfläche und gefolgt von der eigentlichen Kupferabscheidung. Die Sensibilisierung mit Sn(II) Ionen dient dazu, die Oberfläche zur Adsorption von Pd(II) Ionen zu befähigen. Dieser Schritt kann übersprungen werden, wenn die zu beschichtende Oberfläche funktionelle Gruppen mit Stickstoffatomen beinhaltet, so dass die Palladiumionen ohne vorherige Sensibilisierung an diese gebunden werden können. Im Aktivierungsschritt werden dann Pd(II) Ionen auf die Oberfläche gebracht, die in Form der reduzierten Pd(0) Spezies die Kupferabscheidung lokal katalysieren können. Die zur Sensibilisierung und Aktivierung der Oberfläche verwendeten Metallionen katalysieren den Prozess der Kupferabscheidung folglich nur auf den Bereichen der Oberfläche, an denen sie selbst durch Komplexbildung gebunden werden können, also auf den Bereichen an denen sich die hydrophile Phase an der Filmoberfläche befindet. Die Verkupferung findet in einer alkalischen, wässrigen Lösung von Cu(II) Ionen mit Formaldehyd als Reduktionsmittel statt. Damit die Kupferionen nicht sofort in der Lösung als elementares Kupfer ausfallen, werden diese durch einen Überschuss von Kalium Natrium Tartrat in der Lösung stabilisiert. Außerdem kann über die Variation der Konzentrationen der Reaktanden und des pH Wertes die Geschwindigkeit der Verkupferung zusätzlich stark beeinflusst werden. Die Verweildauer des strukturierten Films im Verkupferungsbad hängt zum einen von der gewünschten Menge an Kupfer auf den Strukturen ab. Andererseits darf der strukturierte Film nicht allzu lange im Bad belassen werden, da die Strukturen dann nicht mehr abgezeichnet werden und der Polymerfilm komplett verkupfert wird.

Folgende Vorschrift hat sich zur Durchführung der „stromlosen Abscheidung“ von Kupfer auf hydrophil/hydrophob strukturierten Blockcopolymeroberflächen als geeignet erwiesen:

Die strukturierten Träger werden zunächst für 8 Minuten in eine wässrige Lösung von 0,25 Gew. % SnCl<sub>2</sub> und 2,5 Gew. % HCl (37%) gelegt, anschließend mit reichlich entmineralisiertem Wasser gespült und 10 Sekunden lang im Wasserbad mit Ultraschall behandelt. Dieselbe Prozedur wird analog mit einer wässrigen Lösung, die 0,1 Gew. % PdCl<sub>2</sub>

und 1 Gew. % HCl (37%) enthält, durchgeführt. Für die eigentliche Verkupferung benötigt man eine Lösung von 3 g CuSO<sub>4</sub>, 14 g Kalium Natrium Tartrat und 2 g NaOH in 100 ml entmineralisiertem Wasser. Von dieser Lösung gibt man 10 ml durch einen Spritzenfilter in eine Teflonwanne um zu verhindern, dass sich größere Kupferkeime bilden, die auf dem Substrat zu einem unkontrollierten Wachstum führen können. Zu diesen 10 ml gibt man dann das eigentliche Reduktionsmittel Formaldehyd in Form von 0,1 ml einer 37 Gew. % wässrigen Lösung hinzu. Nach kurzem Umschwenken wird der Träger mit dem strukturierten Blockcopolymerfilm in das Bad gelegt und zwischen 2 Sekunden und 15 Sekunden dort belassen. Die Verkupferung wird durch Spülen mit reichlich Wasser unterbrochen und der Träger erneut für 15 Sekunden im Ultraschallbad behandelt. Der Grund für diese Behandlung liegt in der Entfernung von Kupferartefakten in den nicht strukturierten Bereichen der Filmoberfläche, welche sich in der Lösung gebildet und auf den Träger niedergeschlagen haben. Der Träger wird dann im Stickstoffstrom getrocknet und unter dem optischen Mikroskop begutachtet um die Dauer der Verkupferung der gewünschten abgeschiedenen Kupfermenge anzupassen. Alle verwendeten Lösungen bis auf die Palladiumlösung müssen vor jeder Verkupferungssitzung frisch angesetzt werden.

## 8 Literatur

- [<sup>1</sup>] Furstner, R.; Barthlott, W.; Neinhuis, C.; Walzel, P. *Langmuir* **2005**, 21(3), 956.
- [<sup>2</sup>] Patankar, N. A. *Langmuir* **2004**, 20(19), 8209.
- [<sup>3</sup>] Patankar, N. A. *Langmuir* **2004**, 20(19), 8209.
- [<sup>4</sup>] Yang, Z.; Belu, A. M.; Liebmann-Vinson, A.; Sugg, H.; Chilkoti, A. *Langmuir* **2000**, 16(19), 7482.
- [<sup>5</sup>] Xu, T.; Stevens, J.; Villa, J. A.; Goldbach, J. T.; Guarini, K. W.; Black, C. T.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. *Advanced Functional Materials* **2003**, 13(9), 698.
- [<sup>6</sup>] Ionov, L.; Minko, S.; Stamm, M.; Gohy, J. F.; Jerome, R.; Scholl, A. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125(27), 8302.
- [<sup>7</sup>] Geissler, M.; Xia, Y. *Advanced Materials* **2004**, 16(15), 1249.
- [<sup>8</sup>] Koberstein, J. T. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2004**, 42(16), 2942.
- [<sup>9</sup>] Anastasiadis, S. H.; Retsos, H.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Neophytides, S. *Macromolecules* **2003**, 36(6), 1994.
- [<sup>10</sup>] Draper, J.; Luzinov, I.; Minko, S.; Tokarev, I.; Stamm, M. *Langmuir* **2004**, 20(10), 4064.
- [<sup>11</sup>] Black, C. T.; Guarini, K. W.; Milkove, K. R.; Baker, S. M.; Russel, T. P.; Tuominen, M. T. *Applied Physics Letters* **2001**, 79(3), 409.
- [<sup>12</sup>] Lopes, W. A.; Jaeger, H. M. *Nature* **2001**, 414, 735.

- [<sup>13</sup>] Kim, S. O.; Solak, H. H.; Stoykovich, M. P.; Ferrier, N. J.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *Nature* **2003**, 424, 411.
- [<sup>14</sup>] Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kästle, G. A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C. T.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P. *Science* **2000**, 290, 2126.
- [<sup>15</sup>] Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13(6), 1602.
- [<sup>16</sup>] Semenov, A. N. *Macromolecules* **1993**, 26(24), 6617.
- [<sup>17</sup>] Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, 29(4), 1091.
- [<sup>18</sup>] Krausch, G. *Materials Science & Engineering, R: Reports* **1995**, R14(1-2), 1.
- [<sup>19</sup>] Hasegawa, H.; Haschimoto, T. *Macromolecules* **1985**, 18(3), 589.
- [<sup>20</sup>] Huang, E.; Pruzinsky, S.; Russell, T. P.; Mays, J.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **1999**, 32(16), 5299.
- [<sup>21</sup>] Walton, D. G.; Kellogg, G. J.; Mayes, A. M.; Lambooy, P.; Russell, T. P. *Macromolecules* **1994**, 27(21), 6225.
- [<sup>22</sup>] Coulon, G.; Russell, T. P.; Deline, V. R.; Green, P. F. *Macromolecules* **1989**, 22(6), 2581.
- [<sup>23</sup>] Smith, Archie P.; Douglas, Jack F.; Meredith, J. Carson; Amis, Eric J.; Karim, Alamgir *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2001**, 39(18), 2141.
- [<sup>24</sup>] Koneripalli, N.; Singh, N.; Levicky, R.; Bates, F. S.; Gallagher, P. D.; Satija, S. K. *Macromolecules* **1995**, 28(8), 2897.
- [<sup>25</sup>] Mayes, A. M.; Russell, T. P.; Bassereau, P.; Baker, S. M.; Smith, G. S. *Macromolecules* **1994**, 27(3), 749.

- [<sup>26</sup>] Mueller-Buschbaum, P.; Gutmann, J. S.; Lorenz-Haas, C.; Mahltig, B.; Stamm, M.; Petry, W. *Macromolecules* **2001**, 34(21), 7463.
- [<sup>27</sup>] Xu, Ting; Hawker, Craig J.; Russell, Thomas P *Macromolecules* **2003**, 36(16), 6178.
- [<sup>28</sup>] Li, R. R.; Dapkus, P. D.; Thompson, M. E.; Jeong, W. G.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Applied Physics Letters* **2000**, 76(13), 1689.
- [<sup>29</sup>] Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science* **1997**, 276(5317), 1401.
- [<sup>30</sup>] Thurn-Albrecht T; Schotter J; Kastle G A; Emley N; Shibauchi T; Krusin-Elbaum L; Guarini K; Black C T; Tuominen M T; Russell T P *Science* **2000**, 290(5499), 2126.
- [<sup>31</sup>] Lopes, W. A.; Jaeger, H. M. *Nature* **2001**, 414(6865), 735.
- [<sup>32</sup>] Chan, V. Z. H.; Hoffman, J.; Lee, V. Y.; Latrou, H.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Miller, R. D. *Science* **1999**, 286(5445), 1716.
- [<sup>33</sup>] Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Chan, V. Z. H.; Thomas, E. L.; Lammertink, R. G. H.; Vancso, G. J. *Advanced Materials* **2001**, 13(15), 1174.
- [<sup>34</sup>] Julthongpiput, D.; Lin, Y. H.; Teng, J.; Zubarev, E. R.; Tsukruk, V. V. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125(51), 15912.
- [<sup>35</sup>] Steiner, U.; Klein, J.; Fetters, L. J. *Physical Review Letters* **1994**, 72(10), 1498.
- [<sup>36</sup>] Kang, H.; Lee, S. H.; Kim, S.; Char, K. *Macromolecules* **2003**, 36(23), 8579.
- [<sup>37</sup>] Lewis, K. B.; Ratner, B. D. *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, 159(1), 77.
- [<sup>38</sup>] Thomas, H. R.; O'Malley, J. J. *Macromolecules* **1979**, 12(2), 323.

- [<sup>39</sup>] Senshu, K.; Yamashita, S.; Mori, H.; Ito, M.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Langmuir* **1999**, 15(5), 1754.
- [<sup>40</sup>] Senshu, K.; Kobayashi, M.; Ikawa, N.; Yamashita, S.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Langmuir* **1999**, 15(5), 1754.
- [<sup>41</sup>] Mori, H.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* 1994, 27(1), 35.
- [<sup>42</sup>] Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chemical Reviews* 2001, 101(12), 3661.
- [<sup>43</sup>] Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chemical Reviews* 2001, 101(9), 2921.
- [<sup>44</sup>] Qiu, J.; Matyjaszewski, K. *Acta Polymerica* 1997, 48(5-6), 169.
- [<sup>45</sup>] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, 31(16), 5559.
- [<sup>46</sup>] Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Heuts, J. P. A.; Stenzel, M. H.; Vana, P.; Whittaker, M. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41(3), 365.
- [<sup>47</sup>] Fischer, H. *Chemical Reviews* **2001**, 101(12), 3581.
- [<sup>48</sup>] Marque, S.; Fischer, H.; Baier, E.; Studer, A. *Journal of Organic Chemistry* **2001**, 66(4), 1146.
- [<sup>49</sup>] Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122(25), 5929.
- [<sup>50</sup>] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121(16), 3904.
- [<sup>51</sup>] Studer, A.; Harms, K.; Knoop, C.; Mueller, C.; Schulte, T. *Macromolecules* **2004**, 37(1), 27.

- [<sup>52</sup>] Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Angewandte Chemie, International Edition* **1998**, 37(5), 550.
- [<sup>53</sup>] Wilson, D. J.; Pond, R. C.; Williams, R. L. *Interface Science* **2000**, 8, 389.
- [<sup>54</sup>] Chu, P.K.; Chen, J. Y.; Wang, L. P.; Huang, N. *Materials Science and Engineering R* **2002**, 36, 143.
- [<sup>55</sup>] Xiao, D.; Zhang, H.; Wirth, M. *Langmuir* **2002**, 18, 9971.
- [<sup>56</sup>] Chaudhury, M. K.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1991**, 7, 1013.
- [<sup>57</sup>] Ferguson, G. S.; Chaudhury, M. K.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M. *Macromolecules* **1996**, 26(22), 5870.
- [<sup>58</sup>] Kim, E.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Nature* **1995**, 376(6541), 581.
- [<sup>59</sup>] Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Advanced Materials* **1996**, 8, 245.
- [<sup>60</sup>] Zhao, X. M.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Advanced Materials* **1996**, 8, 837.
- [<sup>61</sup>] Wilbur, J. L.; Kumar, A.; Kim, E.; Whitesides, G. M. *Advanced Materials* **1994**, 6(7/8), 600.
- [<sup>62</sup>] Xia, Y.; Kim, E.; Zhao, X. M.; Rogers, J. A.; Prentiss, M.; Whitesides, G. M. *Science* **1996**, 273, 347.
- [<sup>63</sup>] Kim, E. ; Xia, Y. ; Zhao, X. M.; Whitesides, G. M. *Advanced Materials* **1997**, 9, 651.
- [<sup>64</sup>] Quirk, R. P.; Ok, M. A. *Makromolekules* 2004, 37, 3976.
- [<sup>65</sup>] Dunham, K. R.; Faber, J. W. H.; Vandenberghe, J.; Fowler, W. F. *Journal of Applied Polymer Science* **1963**, 7, 897.
- [<sup>66</sup>] Chapin, E. C.; Abrams, J. G.; Lyons, V. L. *Journal of Organic Chemistry* **1962**, 27, 2595.

- [<sup>67</sup>] Overberger, C. G.; Frazier, C.; Mandelman, J.; Smith, H. F. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75, 3326.
- [<sup>68</sup>] Mariani, M.; Lelli, M.; Sparnacci, K.; Laus, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, 37, 1237.
- [<sup>69</sup>] Claisen, L.; Eisleb, O. *Liebigs Annalen der Chemie* **1913**, 29, 410.
- [<sup>70</sup>] Wittig, T. *Dissertation (Mainz)* **1998**.
- [<sup>71</sup>] Mariyanoff, B. E.; Reitz, A. B. *Chemical Reviews* **1989**, 89, 863.
- [<sup>72</sup>] Gabson, M. S.; Bradshaw, R. W. *Angewandte Chemie* **1968**, 80, 986.
- [<sup>73</sup>] Bartlett, P. D.; Benzing, E. P.; Pincock, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, 82, 1762.
- [<sup>74</sup>] Miura, Y.; Hirota, K.; Moto, H.; Yamada, B. *Macromolecules* **1999**, 32, 8356.
- [<sup>75</sup>] Dao, J.; Benoit, D.; Hawker, C. J. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, 36, 2161.
- [<sup>76</sup>] Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W. *Macromolecules* **1996**, 29, 5245.
- [<sup>77</sup>] Autorenkollektiv *Organikum-Organisch-Chemisches Grundpraktikum* (Wiley-VCH) **1999**, 20. Auflage, 692.
- [<sup>78</sup>] Barclay, G. G.; Hawker, C. J.; Ito, H.; Orellana, A.; Malenfant, P. R. L.; Sinta, R. F. *Macromolecules* **1998**, 31, 1024.
- [<sup>79</sup>] Yousi, Z.; Jian, L.; Rongchuan, Z.; Jianliang, Y.; Lizong, D.; Lansun, Z. *Macromolecules* **2000**, 33, 4745.



[<sup>80</sup>] Hoffmann, M.; Krömer H.; Kuhn, R. *Polymeranalytik I: Makromolekulare Strukturen – physikalische Methoden – Anwendungskriterien* Georg Thieme Verlag **1977**, 216.

[<sup>81</sup>] Ing,; Manske *Journal of the Chemical Society* **1926**, 2348.

[<sup>82</sup>] Kahn, M. N. *Journal of Organic Chemistry* **1995**, 60, 4536.

[<sup>83</sup>] Rehberg, C. E.; Fisher, C. H. *Journal of the American Chemical Society* **1944**, 66,1203.

[<sup>84</sup>] Rehberg, C. E.; Fisher, C. H. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **1948**, 40, 1429.

[<sup>85</sup>] Prucker, O.; Christian, S.; Bock, H.; Rühle, J.; Frank, C. W.; Knoll, W. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, 1435.

[<sup>86</sup>] Mansfield, K. F.; Theodorou, D. N. *Macromolecules* **1991**, 24, 6283.

[<sup>87</sup>] Baschnagel, J.; Binder, K. *Macromolecules* **1995**, 28, 6808.

[<sup>88</sup>] Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory, R. A. *Faraday Discussions* **1994**, 98, 219.

[<sup>89</sup>] DeMaggio, G. B.; Frieze, W. E.; Gidley, D. W.; Zhu, M.; Hristov, H. A.; Yee, A. F. *Physical Review Letters* **1997**, 78, 1524.

[<sup>90</sup>] Roth, C. B.; Dutcher, J. R. *The European Physical Journal E* **2003**, 12, 103.

[<sup>91</sup>] Bliznyuk, V. N.; Assender, H. E.; Briggs, G. A. D. *Macromolecules* **2002**, 35, 6613.

[<sup>92</sup>] Emslie, A. G.; Bonner, F. T.; Peck, L. G. *Journal of Applied Physics* **1958**, 29, 858.

[<sup>93</sup>] Menelle, A.; Russel, T. P.; Anastasiadis, S. H.; Satija, S. K.; Majkrzak, C. F. *Physical Review Letters* **1992**, 68, 67.

[<sup>94</sup>] Green, P. F. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, 41, 2219.

- [<sup>95</sup>] Anastasiadis, S. H.; Russel, T. P.; Satija, S. K.; Majkrzak, C. F. *Physical Review Letters* **1989**, 62, 1852.
- [<sup>96</sup>] Russel, T. P.; Coulon, G.; Deline, V. R.; Miller, D. C. *Macromolecules* **1989**, 22, 4600.
- [<sup>97</sup>] Collin, B.; Chatenay, D.; Coulon, G.; Ausserre, D.; Gallot, Y. *Macromolecules* **1992**, 25, 1621.
- [<sup>98</sup>] Coulon, G.; Daillant, J.; Collin, B.; Benattar, J. J.; Gallot, Y. *Macromolecules* **1993**, 26, 1582.
- [<sup>99</sup>] Smith, A. P.; Douglas, J. F.; Meredith, J. C.; Amis, E. J.; Karim, A. *Physical Review Letters* **2001**, 87, 1.
- [<sup>100</sup>] Schwartz, L. W.; Garoff, S. *Langmuir* **1985**, 1, 219.
- [<sup>101</sup>] Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces, 2<sup>nd</sup> Edition* **1981**, Academic Press, 319 ff.
- [<sup>102</sup>] Johnson, R. E., Jr.; Dettre, R. H. *Surface and Colloid Science* **1969**, 2, 85.
- [<sup>103</sup>] Dettre, R. H.; Johnson, R. E., Jr. *Journal of Physical Chemistry* **1965**, 69(5), 1507.
- [<sup>104</sup>] Ade, H.; Winesett, D. A.; Smith, A. P.; Anders, S.; Stammeler, T.; Heske, C.; Slep, D.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J.; Stöhr, J. *Applied Physics Letters* **1998**, 73(25), 3777.
- [<sup>105</sup>] Stöhr, J.; *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Science; Springer-Verlag: Berlin, **1992**; Vol. 25.
- [<sup>106</sup>] Petterson, L. G. M.; Agren, H.; Schurmann, B. L.; Lippitz, A.; Unger, W. E. S. *International Journal of Quantum Chemistry* **1997**, 63, 749.
- [<sup>107</sup>] Smith, A. P.; Douglas, J. F.; Meredith, J. C.; Amis, E. J.; Karim, A. *Physical Review Letters* **2001**, 87(1), 015503/1.

- [<sup>108</sup>] Lee, S. H.; Kang, H.; Kim, Y. S.; Char, K. *Macromolecules* **2003**, 36, 4907.
- [<sup>109</sup>] Habsuda, J.; Simon, G. P.; Cheng, Y. B.; Hewitt, D. G.; Diggins, D. R.; Toh, H.; Cser, F. *Polymer* **2002**, 43(17), 4627.
- [<sup>110</sup>] Khorasani, M. T.; Mirzadeh, H.; Kermani, Z. *Applied Surface Science* **2005**, 242, 339.
- [<sup>111</sup>] Sia, S. K.; Whitesides, G. M. *Electrophoresis* **2003**, 24, 3563.
- [<sup>112</sup>] Garbassi, F.; Morra, M.; Occhiello, E. *Polymer Surfaces* **1994**, John Wiley & Sons, New York.
- [<sup>113</sup>] Duffy, D. C.; McDonald, J. C.; Schueller, O. J. A.; Whitesides, G. M. *Analytical Chemistry* **1998**, 70, 4974.
- [<sup>114</sup>] Wilson, D. J.; Pond, R. C., Williams, R. L. *Interface Science* **2000**, 8, 389.
- [<sup>115</sup>] Hillborg, H.; Gedde, U. W. *Polymer* **1998**, 39, 1991.
- [<sup>116</sup>] Bar, G.; Delineau, L.; Häfele, A.; Whangbo, M. H. *Polymer* **2001**, 42, 3527.
- [<sup>117</sup>] Urban, M. W.; Stewart, M. T. J. *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, 39, 265.
- [<sup>118</sup>] Xiao, D.; Zhang, H.; Wirth, M. *Langmuir* **2002**, 18, 9971.
- [<sup>119</sup>] Glasmästar, K.; Gold, J.; Andersson, S. A.; Sutherland, D. S.; Kasemo, B. *Langmuir* **2003**, 19, 5475.
- [<sup>120</sup>] Ferguson, G. S.; Chaudhury, M. K.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M. *Macromolecules* **1993**, 26, 5870.
- [<sup>121</sup>] Donzel, C.; Geissler, M.; Bernard, A.; Wolf, H.; Michel, B.; Hilborn, J.; Delamarche, E. *Advanced Materials* **2001**, 13, 1164.
- [<sup>122</sup>] Huang, X. Y.; Wirth, M. J. *Analytical Chemistry* **1997**, 69, 4577.

- [<sup>123</sup>] Xiao, D. Q.; Wirth, M. J. *Macromolecules* **2002**, 35, 2919.
- [<sup>124</sup>] Tian, Z. R.; Tong, W.; Wang, J. Y.; Duan, N. G.; Krishnan, V. V.; Suib, S. L. *Science* **1997**, 276, 926.
- [<sup>125</sup>] Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chemical Materials* **1999**, 11(10), 2813.
- [<sup>126</sup>] Xia, Y.; Venkateswaran, N.; Qin, D.; Tien, J.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1998**, 14, 363.
- [<sup>127</sup>] Tate, J.; Rogers, J. A.; Jones, C. D. W.; Vyas, B.; Murphy, D. W.; Li, W.; Bao, Z.; Slusher, R. E.; Dodabalapur, A.; Katz, H. E. *Langmuir* **2000**, 16, 6054.
- [<sup>128</sup>] Husseman, M.; Malmström, E. E.; McNamara, M.; Mate, M.; Mecerreyes, D.; Benoit, D. G.; Hedrick, J. L.; Mansky, P.; Huang, E.; Russel, T. P.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **1999**, 32, 1424.
- [<sup>129</sup>] Shah, R. R.; Mecerreyes, D.; Huseman, M.; Rees, I.; Abbot, N. L.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **2000**, 33, 597.
- [<sup>130</sup>] Delamarche, E.; Vichiconti, J.; Hall, S. A.; Geissler, M.; Graham, W.; Michel, B.; Nunes, R. *Langmuir* **2003**, 19 (17), 6567.
- [<sup>131</sup>] Kind, H.; Geissler, M.; Schmid, H.; Michel, B.; Kern, K.; Delamarche, E.; *Langmuir* **2000**, 16(16), 6367.
- [<sup>132</sup>] Zangmeister, C. D.; van Zee, R. D. *Langmuir* **2003**, 19, 8065.
- [<sup>133</sup>] Yang, G. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Langmuir* **2001**, 17, 211.
- [<sup>134</sup>] Brehmer, M.; Conrad, L.; Funk, L.; Allard, D.; Theato, P; Helfer, A. *Soft lithography on block copolymer films: Generating functionalized patterns on block copolymer films as a*

*basis to further surface modification ACS Symposium Series* **2004**, 874 (Polymers for Microelectronics and Nanoelectronics), 129.

[<sup>135</sup>] Decher, G.; Hong, J. D. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1991**, 95(11), 1430.

[<sup>136</sup>] Lvov, Y.; Decher, G.; Möhwald, H. *Langmuir* **1993**, 9, 481.

[<sup>137</sup>] Brehmer, M.; Funk, L.; Conrad, L.; Allard, D.; Theato, P. *Polyelectrolytes on block copolymer surfaces Macromolecular Symposia* **2004**, 211(9th Dresden Polymer Discussion: Polyelectrolytes), 191.