

**Die glasartige Dynamik von Polymeren mit spezieller  
Architektur in eingeschränkter Geometrie dünner  
Filme**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Chem. Michael Erber

geboren am 04.11.1980 in Worms

Gutachter: Prof. Dr. Brigitte Voit  
Prof. Dr. Rainer Jordan

Eingereicht am: 08.04.2010

Tag der Verteidigung: 29.06.2010



*„Das Wissen hat bittere Wurzeln, aber seine Früchte sind süß“*

*Marcus Porcius Cato Censorius*

*234 – 149 v. Chr.*

*Meiner Familie*  
*(Peter<sup>†</sup>, Margarethe, Christine, Anneli, Julia)*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung &amp; Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen: Ausgewählte Aspekte der Polymerchemie und –physik</b>	<b>4</b>
2.1 Terminologie der Polymerklassen	4
2.1.1 Allgemeine Anmerkungen	4
2.1.2 Hochverzweigte Makromoleküle	6
2.1.3 Der Verzweigungsgrad	7
2.1.4 Oberflächenangebundene Polymerketten (Polymerbürsten)	9
2.2 Polymerisationstechniken	10
2.2.1 Allgemeine Anmerkungen	10
2.2.2 Polykondensation	11
2.2.3 Radikalische Polymerisation	13
2.2.4 „Atom Transfer Radical Polymerisation“ (ATRP)	15
2.2.5 Selbstkondensierende Vinylpolymerisation (SCVP)	20
2.3 Phasenübergänge in Polymeren: Das Phänomen der glasartigen Dynamik (Glasübergangstemperatur)	23
2.3.1 Die „bulk“-Glasübergangstemperatur	23
2.3.2 Die glasartige Dynamik von Polymeren in eingeschränkter Geometrie: Experimentelle Befunde	25
2.3.2.1 Lineare Polymere	25
2.3.2.2 Hochverzweigte Polymere	29
2.3.3 Die glasartige Dynamik von Polymeren in eingeschränkter Geometrie: Theoretische Aspekte	30
<b>3. Methodischer Teil</b>	<b>32</b>
3.1 Methodenüberblick	32
3.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	35
3.3 Ellipsometrie	36
3.3.1 Allgemeine Anmerkungen	36
3.3.2 Einwellenlängenellipsometrie (Nullellipsometrie)	40
3.3.3 Imaging-Ellipsometrie	41
3.3.4 Spektroskopische Ellipsometrie	41
3.3.5 Temperaturabhängige Ellipsometrie	42
3.3.6 „Total Internal Reflection Ellipsometry“ (TIRE)	43
3.4 Röntgenreflektometrie (XR)	45
<b>4. Ergebnisse &amp; Diskussion</b>	<b>48</b>
4.1 Synthese und Charakterisierung von arbeitsrelevanten Polymer-systemen	48
4.1.1 Polyester mit spezieller Architektur	48
4.1.1.1 Hochverzweigte aromatisch-aliphatische Polyester	49
4.1.1.2 Lineare aromatisch-aliphatische Polyester	53
4.1.1.3 Hochverzweigte aromatische Polyester	54
4.1.1.4 Lineares Polyacetoxystyrol mit dendritischen Polyestergruppen	56
4.1.1.5 Hochverzweigte aliphatische Polyester	57

4.1.1.6 Hochverzweigte Polyesteramide	58
4.1.1.7 Charakterisierung	59
4.1.2 Polystyrole mit spezieller Architektur	65
4.1.2.1 Hochverzweigte Polystyrolerivate	65
4.1.2.2 Charakterisierung	69
4.1.2.3 Polymeranaloge Umsetzungen an P(4-VBC)	72
4.1.2.4 Charakterisierung	78
4.1.2.5 Hypersterne auf der Basis von P(4-VBC)	79
4.1.3 Polymerbürsten	82
4.1.3.1 Polymethylmethacrylat-Bürsten	82
4.1.3.2 Thermoresponsive PNIPAAm-Bürsten: Präparation und Charakterisierung	84
4.1.3.3 „SPR-enhanced ellipsometry“ zur Verfolgung der Synthese von PNIPAAm-Bürsten: Eine neue <i>in-situ</i> Ellipsometrie-technik	86
4.1.4 Zusammenfassung	90
4.2 Der Glasübergang von Polymeren unterschiedlicher Architektur und Funktionalitäten in eingeschränkter Geometrie dünner Filme	92
4.2.1 Möglichkeiten und Grenzen der temperaturabhängigen Ellipsometrie zur Untersuchung von dünnen Polymerfilmen	92
4.2.2 PMMA: Einfluss von attraktiven und repulsiven Grenzflächenwechselwirkungen	97
4.2.3 Polyvinylpyridin: Einfluss von attraktiven Grenzflächenwechselwirkungen	103
4.2.4 Lineares Polystyrol: Variation der Molmasse	105
4.2.5 Polystyrolerivate: Einfluss der Polymerarchitektur	107
4.2.6 Polyester: Einfluss der Polymerarchitektur und der Natur funktioneller Gruppen	112
4.2.7 Einfluss von Präparationsbedingungen auf die glasartige Dynamik dünner Polymerfilme	119
<b>5. Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>	<b>122</b>
<b>6. Experimenteller Teil</b>	<b>128</b>
6.1 Geräte und Hilfsmittel	128
6.2 Verwendete Chemikalien und Reagenzien	133
6.3 Initiator- und Monomersynthesen	136
6.4 Polymersynthesen	141
6.4.1 Polyester	141
6.4.2 Polystyrolerivate	151
6.4.3 Polymerbürsten	161
6.5 Substratreinigung & Schichtpräparation	162
<b>7. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>166</b>
<b>8. Literaturverzeichnis</b>	<b>169</b>
<b>Appendix</b>	<b>I</b>

## 1. Einleitung & Zielsetzung

Die Präparation von nanoskaligen, hochdefinierten Strukturen sowie die daraus resultierende Miniaturisierung von Bauteilen kann als das grundsätzliche Wesen der heutigen modernen Industrie verstanden werden. Eine entscheidende Herausforderung bei der Miniaturisierung von Systemen liegt in der Tatsache, dass durch die dimensionale Einschränkung neue und unerwartete Materialeigenschaften auftreten können. Bemerkenswerte Beispiele sind z.B. die Entnetzung von dünnen Polymerfilmen bzw. die Labilität von strukturierten Polymerfilmen im Nanometerbereich durch eine erhöhte molekulare Dynamik,<sup>[1-4]</sup> die abweichende Permeabilität dünner Polymerfilme,<sup>[5]</sup> sowie die so genannten „Quantum-Dots“, deren optischen und elektronischen Eigenschaften sich mit der geometrischen Begrenzung verändern.<sup>[6, 7]</sup> Das Auftreten von differierenden „bulk“-Eigenschaften ist im steigenden Oberflächen-Volumen-Verhältnis bei abnehmender Schichtdicke zu suchen, wobei der Einfluss der Oberflächenatome und deren Wechselwirkung mit der Umgebung ansteigt.

Ein sehr kontrovers diskutiertes Phänomen betrifft die glasartige Dynamik von Polymeren in eingeschränkter Geometrie dünner Filme. Vor etwa 18 Jahren wurden erstmalig Studien bezüglich einer veränderten molekularen Dynamik in dünnen nanoskaligen Polystyrolfilmen veröffentlicht.<sup>[1]</sup> Eine Vielzahl an experimentellen Studien folgten, von denen viele dieses Phänomen durch Messungen bestätigten und andere wiederum höchst widersprüchliche Ergebnisse lieferten. Die Genesis dieser kontroversen Ergebnisse liegt nicht nur im komplexen Sachverhalt der Glasübergangstemperatur begründet, sondern auch in anderen Aspekten wie z.B.:

a) Diverse Analysemethoden wurden für die Bestimmung des Glasüberganges adaptiert. Dabei wurde die glasartige Dynamik mikroskopisch bzw. makroskopisch in unterschiedlichen Zeitfenstern ermittelt. Inwiefern unterschiedliche Analysemethoden vergleichbare Resultate in dünnen Polymerfilmen liefern, wird allerdings sehr kontrovers diskutiert.

b) In den meisten Fällen wurden chemisch simple Polymersysteme wie z.B. Poly(methylmethacrylat) (PMMA) oder Polystyrol (PS) untersucht. Die Rolle der makromolekularen Architektur auf die glasartige Dynamik in dünnen Filmen ist allerdings nicht bekannt.

c) Der Einfluss von attraktiven bzw. repulsiven Grenzflächenwechselwirkungen kann die glasartige Dynamik erheblich beeinflussen. In welchen Größenordnungen dies jedoch vorkommt, ist selbst für einfache Polymersysteme wie z.B. PS oder PMMA nicht eindeutig.

d) Der Einfluss von experimentellen Bedingungen wurde in vielen Studien nur begrenzt berücksichtigt. Vielfältige experimentelle Bedingungen unter denen der Polymerfilm präpariert, getempert oder vermessen wurde, sind in der Literatur beschrieben und können unter Umständen „Confinement“-Effekte in dünnen Filmen vortäuschen.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit soll sein, einen fundierten experimentellen Beitrag zur glasartigen Dynamik in eingeschränkter Geometrie dünner Polymerfilme zu liefern und darüber hinaus eine Erklärung für den Ursprung der kontroversen Ergebnisse in der Literatur zu finden. Wegen der Vielzahl an widersprüchlichen Ergebnissen wird besondere Sorgfalt auf **identische Mess- und Film-Präparationsbedingungen** gelegt. **Identische lineare Polymersysteme**, wie z.B. Poly(methylmethacrylat), Polystyrol und Polyvinylpyridin sollen mit **unterschiedlichen Analysemethoden** bezüglich ihrer glasartigen Dynamik mikroskopisch (**Breitband Dielektrische Spektroskopie**) und makroskopisch (**Ellipsometrie, Röntgenreflektometrie**) abhängig von der Filmdicke untersucht werden. Dabei werden im Rahmen dieser Arbeit temperaturabhängige ellipsometrische Studien im Vordergrund stehen.

Da sich besonders für PMMA Grenzflächenwechselwirkungen zwischen Polymer und Substrat unterschiedlich auf die glasartige Dynamik in dünnen Filmen auswirken können, soll systematisch der Einfluss dieser Wechselwirkungen auf die Glasübergangstemperatur durch **Variation des Substrates** (z.B.  $\text{SiO}_x$ , hydrophobisiertes  $\text{SiO}_x$  oder Au) ermittelt werden. Kovalent angebundene PMMA-Ketten, so genannte Polymerbürsten, stellen in diesem Zusammenhang die stärksten attraktiven Grenzflächenwechselwirkungen dar, weshalb ihre glasartige Dynamik in dünnen Filmen im Vergleich mit nicht angebundenem PMMA studiert werden soll.

Da das kommerziell erhältliche Portfolio an Polymermaterialien den gewünschten Anforderungen hinsichtlich systematischer Variation der Endgruppen und Architektur nicht entspricht, müssen definierte, **maßgeschneiderte**

**Polymersysteme mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen** (polar, apolar) und **Polymerarchitekturen** (linear, verzweigt, hochverzweigt) synthetisiert und im „bulk“ wie auch in dünnen Filmen hinreichend charakterisiert werden. Ein besonderes Interesse soll dabei den hochverzweigten Polyestern mit unterschiedlicher Konstitution (aromatisch, aromatisch-aliphatisch, aliphatisch), sowie den hochverzweigten Polystyrolen zu Teil werden. Die Polarität dieser Polymersysteme und die damit verbundenen potenziellen Grenzflächenwechselwirkungen zwischen Polymer und Substrat sollen systematisch durch polymeranaloge Modifizierungsreaktionen variiert werden. In Abhängigkeit von der Schichtdicke dünner Polymerfilme soll schließlich die glasartige Dynamik ermittelt werden.

Basierend auf diesen Studien sollen schließlich Antworten auf die Vielfalt der in der Literatur beschriebenen Ergebnisse bezüglich der glasartigen Dynamik in dünnen Filmen gefunden, sowie Empfehlungen für zukünftige Messungen formuliert werden.

## 2. Grundlagen: Ausgewählte Aspekte der Polymerchemie und -physik

### 2.1 Terminologie der Polymerklassen

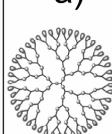
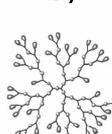
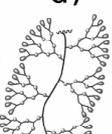
#### 2.1.1 Allgemeine Anmerkungen

Die Stoffklasse der Polymere (*griech.*, „poly“: viel; „meros“: Teil) umfasst eine Vielzahl von Substanzen unterschiedlicher Konstitution und Eigenschaften, deren Moleküle aus vielen identischen Untereinheiten, den so genannten Monomeren (*griech.*, „monos“: einer, einzig) aufgebaut sind. Der von Hermann Staudinger in den zwanziger Jahren des 20. Jahrhunderts geprägte Begriff des Makromoleküls wird nach IUPAC (*engl.* „International Union of Pure and Applied Chemistry“) folgendermaßen definiert:

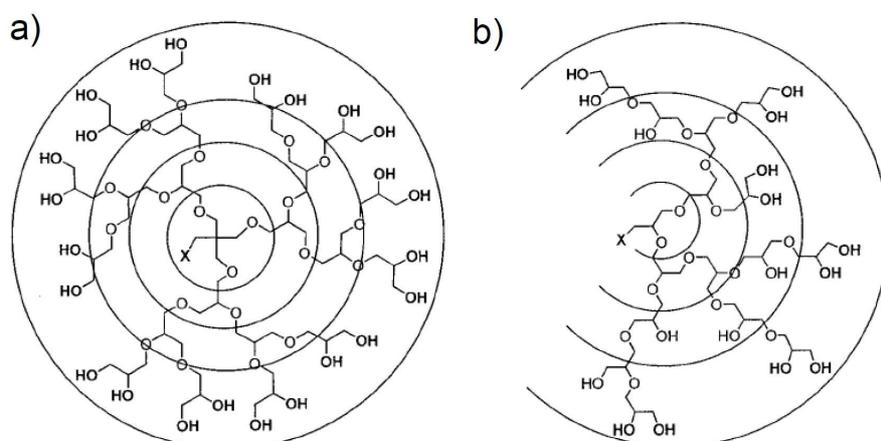
*Ein Polymer oder Makromolekül ist eine Substanz, die aus Molekülen aufgebaut ist, die sich durch vielfache Wiederholung von konstitutiven Einheiten auszeichnen und die so groß sind, dass sich ihre Eigenschaften durch Zugabe oder Wegnahme einer oder weniger konstitutiver Einheiten nicht wesentlich ändern. Als konstitutive Einheit wird dabei die kleinste, regelmäßig wiederkehrende Einheit bezeichnet, die den Aufbau der makromolekularen Kette vollständig beschreibt.*<sup>[8]</sup>

Je nach Anzahl der Verknüpfungsstellen in den zu Grunde liegenden Monomeren können Polymere terminologisch in vier Polymerklassen unterteilt werden: *lineare, vernetzte, verzweigte und dendritische Polymere* (Tabelle 2. 1).<sup>[9]</sup>

**Tabelle 2.1.** Terminologische Einteilung der Polymere in vier Hauptklassen nach Tomalia und Fréchet: I. Linear, II. Vernetzt, III. Verzweigt, IV. Dendritisch: a) Dendrimer, b) Hochverzweigt, c) Dendrigraft, d) Dendronisiert.<sup>[9]</sup>

I. Linear	II. Vernetzt	III. Verzweigt	IV. Dendritisch			
			a) 	b) 	c) 	d) 

Zur dendritischen Polymerarchitektur zählen unter anderem hochverzweigte Polymere, dendronisierte Polymere, Dendrigrfts und Dendrimere.<sup>[9]</sup> Mit ihrer perfekt verzweigten, globulären Topologie und ihrer hohen Dichte an funktionellen Gruppen, welche an der Peripherie angeordnet sind, stellen Dendrimere (*griech.* „dendros“: Baum und „meros“: Teil) ein großes Potenzial für vielerlei Applikationen dar.<sup>[9]</sup> Grundsätzlich können Dendrimere über die divergente Synthesestrategie<sup>[10-14]</sup> bzw. über die konvergente Strategie<sup>[10, 12-15]</sup> dargestellt werden. Bei der divergenten Strategie wird das Dendrimer schrittweise, kaskadenförmig über einen multifunktionellen Kern aufgebaut. Bei der konvergenten Strategie hingegen werden Dendrimersegmente, so genannte Dendronen, separat synthetisiert und zum Schluss chemisch an den Kern gekoppelt. Eine Kombination aus beiden Strategien ist ebenfalls möglich. *Abbildung 2.1* zeigt ein Glycerindendrimer, dessen einzelne Generationen durch Ringe hervorgehoben sind.<sup>[16]</sup> Die Verzweigung ist bei vollständiger Reaktion perfekt und ergibt somit einen Verzweigungsgrad von 100 %, d.h. es existieren verzweigte und terminale, aber keine linearen Einheiten.



**Abbildung 2.1.** Schematischer Aufbau eines a) perfekt verzweigten Glycerindrimers der dritten Generation mit dendritischen und terminalen Gruppen und der daraus folgenden hohen Dichte an funktionellen Gruppen an der Peripherie, b) hochverzweigtes Polyglycerin mit funktionellen Gruppen innerhalb und außerhalb des Polymermoleküls bedingt durch lineare und terminale Gruppen. Die Ringe symbolisieren die Generationen bzw. die Pseudogenerationen wobei der Ring in der Mitte den multifunktionellen Kern darstellt.<sup>[16]</sup>

Trotz der zeitaufwendigen und kostenintensiven synthetischen Darstellung sind einige Dendrimere wie z.B. Poly(amidoamin) (PAMAM) von Dendritech, sowie Dendrimere auf Basis von bis-MPA (2,2-Bis-(methylol)propionsäure) von Polymer

Factory kommerziell erhältlich. Größere Anwendungsgebiete bleiben den Dendrimeren jedoch trotz allem verwehrt und deren Applikation beschränkt sich auf wenige „Nischenanwendungen“ wie z.B. in der Diagnostik, als Trägerstoffe für Medikamente („Drug-Delivery-Systeme“), der Nanotechnologie (Sensorik, Katalysatorsysteme, Porogen) und als Kalibrationsstandards.<sup>[9, 10, 17]</sup>

Aus diesem Grund wurden Synthesewege entwickelt, um dendrimeranalogue Polymere mit vergleichbaren Materialeigenschaften herzustellen. Diese Polymere sollten eine ähnliche Topologie, eine hohe Konzentration an funktionellen Gruppen, eine aufgrund der globulären Struktur niedrige Lösungsviskosität aufweisen und vor allem synthetisch einfach zugänglich sein.

### 2.1.2 Hochverzweigte Makromoleküle

In den späten achtziger Jahren wurde der Begriff „hyperbranched polymers“ (hoch- bzw. hyperverzweigte Polymere) von Kim und Webster für Makromoleküle mit statistisch verzweigter Topologie eingeführt, welche durch Polykondensation mittels geeigneter  $AB_x$ -Monomere dargestellt worden sind.<sup>[11, 18-21]</sup> Das theoretische Verständnis für die Synthese hochverzweigter (hvz.) Polykondensate aus  $AB_x$ -Monomeren wurde bereits 1952 von Flory dargelegt.<sup>[22]</sup> Im Gegensatz zu Dendrimeren können hvz. Polymere in der Regel einfach und kosteneffektiv aus entsprechenden  $AB_2$ - bzw.  $AB_x$ -Monomeren, häufig in Einstufensynthesen, dargestellt werden. Der synthetische Vorteil und vor allem die mit den Dendrimeren vergleichbaren Materialeigenschaften machen hvz. Polymere auch für industrielle Applikationen interessant. Mittlerweile sind einige hvz. Polymere wie z.B. hvz. aliphatische Polyester (Boltorn<sup>®</sup>) von Perstorp, hvz. Poly(esteramide) (Hybrane<sup>®</sup>) von DSM, hvz. Polyglycerine (HyperPolymers) bzw. hvz. Poly(ethylenimine) (Lupasol<sup>®</sup>), hvz. Polyurethane und hvz. Polyester von BASF SE kommerziell erhältlich. In einigen speziellen Anwendungen werden hochverzweigte Polymere als Veredelungschemikalien verwendet, z.B. als Rheologiemodifizierer in Farben, als UV-Härter in „high Performance“-Lacken mit exzellenten Materialeigenschaften, in der Diagnostik als Wirkstoffträger („Drug-Delivery-Systeme“), für biomimetische Anwendungen bzw. als Kompositmaterial für die Dentalbehandlung, als Additiv in der Papierindustrie oder als Demulgator in der Ölindustrie.<sup>[20, 21, 23, 24]</sup> Bedingt durch die Charakteristika der Stufenwachstumsreaktion weisen hvz. Polymere typischerweise eine breite Molmassenverteilung ( $M_w/M_n \geq 5$ ) auf, welche die Anwendungsmöglichkeiten in

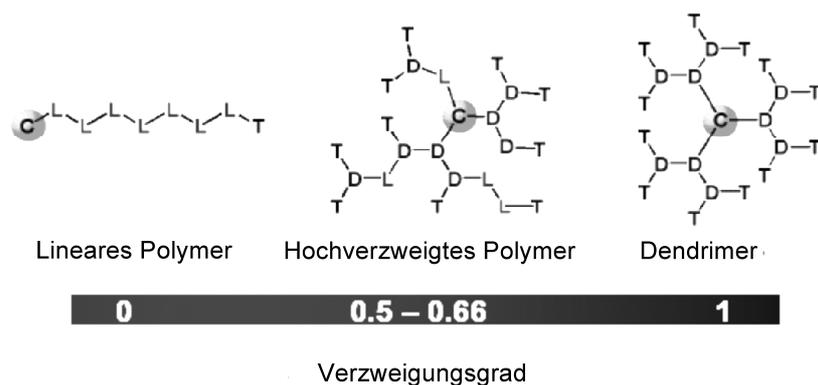
einigen Bereichen wie z.B. der Medizin limitieren.<sup>[25]</sup> In den letzten Jahren konnte jedoch durch gezielte Modifizierung der Synthesebedingungen die Polydispersität signifikant reduziert ( $< 2$ ) werden. In diesem Zusammenhang sei die verdünnte und langsame Zugabe des Monomers (*engl.* „slow-monomer-addition“) zur Reaktionslösung bzw. die Verwendung von multifunktionellen Kernen erwähnt.<sup>[26-28]</sup>

Inzwischen lassen sich hvz. Polymere nicht nur über Polykondensationsreaktionen von entsprechenden  $AB_x$ -Monomeren, sondern auch über die selbstkondensierende Vinylpolymerisation (*engl.* „Self Condensing Vinyl Polymerization“ (SCVP)) von Inimeren,<sup>[29]</sup> sowie über Ringöffnungspolymerisation (*engl.* „Ring Opening Multi-branching Polymerization“ (ROMBP)) latenter  $AB_x$ -Monomere darstellen.<sup>[10, 23, 30, 31]</sup> Weiterhin ist die Polykondensation von Monomeren nach dem Ansatz  $A_2+B_f$  ( $f \geq 3$ ) durchführbar, welche es ermöglicht, die kommerziell oft schwierig erhältlichen  $AB_x$ -Monomere zu ersetzen.<sup>[21]</sup> Für fortführende Informationen sei auf die Vielzahl von Übersichtsartikeln zu dieser Thematik hingewiesen.<sup>[10, 20, 21, 23, 24, 30, 32-40]</sup>

### 2.1.3 Der Verzweigungsgrad

Dendrimere besitzen entsprechend ihrer perfekt verzweigten Topologie ausschließlich dendritische Einheiten im Innern und terminale Einheiten an der Peripherie des Moleküls. In diesem Fall ist der Grad der Verzweigung (*engl.* „degree of branching“ (DB)) gleich eins bzw. 100 %, während er für lineare Polymere den Wert null annimmt (*Gleichung 2.1*).

Hochverzweigte Polymere weisen bei gleicher Reaktivität aller B-Gruppen und dem Ausbleiben von Nebenreaktionen, wie z.B. Zyklisierungen<sup>[23, 30, 41, 42]</sup> und Vernetzungsreaktionen<sup>[43]</sup>, eine statistische Verzweigung mit terminalen, linearen und dendritischen Einheiten im Verhältnis von 1:2:1 auf, was einem Verzweigungsgrad von 0,5 bzw. 50 % entspricht. Ein statistisch verzweigtes hvz. Polymermolekül enthält typischerweise die in *Abbildung 2.2* gezeigten Struktureinheiten: Dendritische Einheiten (D), in denen alle Funktionalitäten abreagiert sind, lineare Einheiten (L), die eine verbleibende Funktionalität aufweisen, terminale Struktureinheiten (T) mit zwei freien funktionellen Gruppen, sowie genau eine fokale Gruppe (C).



**Abbildung 2.2.** Vergleich von Polymertopologien als Funktion des Verzweigungsgrades mit dendritischen Einheiten (D), bei denen alle Funktionalitäten abreagiert sind; lineare (L), die eine verbleibende Funktionalität aufweisen, terminale (T) Struktureinheiten mit zwei freien funktionellen Gruppen sowie einer fokalen Gruppe (C).

Synthesevarianten wie z.B. die langsame Zugabe von Monomeren (*engl.* „slow monomer addition“)<sup>[27]</sup> bzw. Monomere mit ungleicher Reaktivität der funktionellen Gruppen<sup>[44, 45]</sup> können zu höheren Verzweigungsgraden führen. Ferner existieren auch verzweigte Polymere mit einem DB < 50 %, der durch sterische und elektronische Einflüsse bedingt ist. Um den Verzweigungsgrad zu quantifizieren wurde von Fréchet et al.<sup>[46]</sup> und in der Arbeit von Kim und Webster<sup>[47]</sup> in den neunziger Jahren über NMR Studien folgende Gleichung ermittelt:

$$DB_{\text{Fréchet}} = \frac{D+T}{D+T+L} \quad (2.1)$$

D, L, T geben dabei die relative Häufigkeit der dendritischen, linearen und terminalen Einheiten an. Mit Gleichung 2.1 lassen sich vor allem Polymere mit hohen Polymerisationsgraden beschreiben. Bei Polymeren geringer Molmasse wird hingegen mit dieser Formel der Einfluss der terminalen Einheiten überbewertet, wodurch der Verzweigungsgrad zu hoch abgeschätzt wird. Aus diesem Grund haben Frey et al.<sup>[27]</sup> sowie Matyjaszewski et al.<sup>[48]</sup> einen anderen Ausdruck für den Verzweigungsgrad entwickelt, in der allein das Verhältnis der dendritischen und linearen Einheiten zum Tragen kommt:

$$DB_{\text{Frey}} = \frac{2D}{2D+L} \quad (2.2)$$

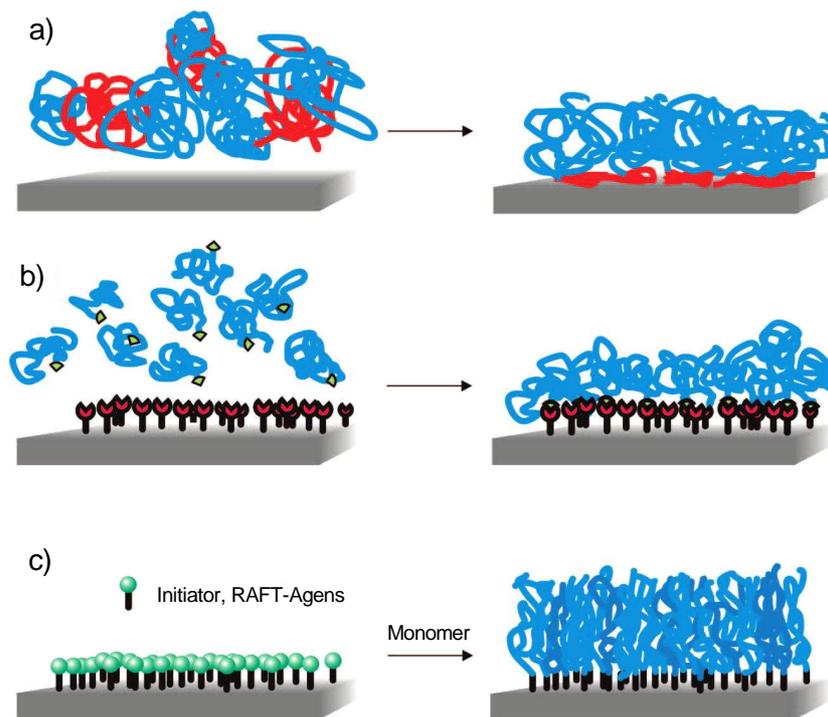
Für beide Gleichungen gilt allerdings, dass auftretende Nebenreaktionen wie z.B. die Bildung von Zyklen während der Polymerisation nicht berücksichtigt werden können.

#### 2.1.4 Oberflächenangebundene Polymerketten (Polymerbürsten)

Grundsätzlich versteht man unter der Bezeichnung Polymerbürsten hoch geordnete Polymerketten, die an einem Ende an eine feste Oberfläche dicht nebeneinander angebonden sind.<sup>[49-51]</sup> Durch die hohe Pfropfdichte führen sterische Abstoßungskräfte zur Streckung der Polymerketten und letztendlich zu einer bürstenähnlichen Konformation. Ist jedoch die Pfropfdichte wesentlich geringer, können Polymerketten unterschiedliche Konformationen einnehmen, welche im Allgemeinen als Pilz- bzw. Pfannkuchenkonformation (*engl.* „mushroom“, „pancake“) beschrieben werden.<sup>[50, 52-54]</sup> Für die Anbindung von Makromolekülen an eine feste Oberfläche gibt es prinzipiell zwei Strategien: *a)* die „grafting to“-Strategie und *b)* die „grafting from“-Strategie (*Abb. 2.3*).

Die „grafting to“-Variante beinhaltet die Anbindung von Polymeren über Physisorption<sup>[55, 56]</sup> oder Chemisorption (kovalente Anbindung) (*Abb. 2.3*)<sup>[57, 58]</sup>. Obwohl der präparative Aufwand gering ist, leidet diese Methode unter diversen Limitierungen, welche die Darstellung von langen, dicht angeordneten Polymerketten verwehren. Sterische Abstoßungskräfte zwischen den Polymerketten verhindern in der Regel die dichte Polymeranordnung.<sup>[59, 60]</sup> Des Weiteren sinkt mit zunehmendem Molekulargewicht der Polymerkette die Effektivität der Anbindung.

Bei der „grafting from“-Variante wird hingegen die Polymerisation direkt an der Oberfläche des Substrates initiiert (*Abb. 2.3*).<sup>[59, 61]</sup> Kontrollierte Polymerisationstechniken wie z.B. die ATRP (*engl.* „Atom Transfer Radical Polymerization“), erlauben die Synthese von definierten Polymerketten mit entsprechender Schichtdicke, Komposition und Architektur.<sup>[62, 63]</sup> Für weitere Informationen zum Thema Polymerbürsten sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.<sup>[49-51, 59, 64-66]</sup>



**Abbildung 2.3.** Synthesestrategien für die Präparation von Polymerbürsten: a) Physisorption eines Diblockcopolymers mit bevorzugter Adsorption des roten Blocks an der Oberfläche („grafting to“-Ansatz); b) Chemisorption über endfunktionalisierte Polymerketten mit komplementärer funktioneller Gruppe an der Oberfläche („grafting to“-Ansatz); c) Polymerbürstenwachstum über die oberflächeninitiiierende Polymerisation („grafting from“-Ansatz).<sup>[50]</sup>

## 2.2 Polymerisationstechniken

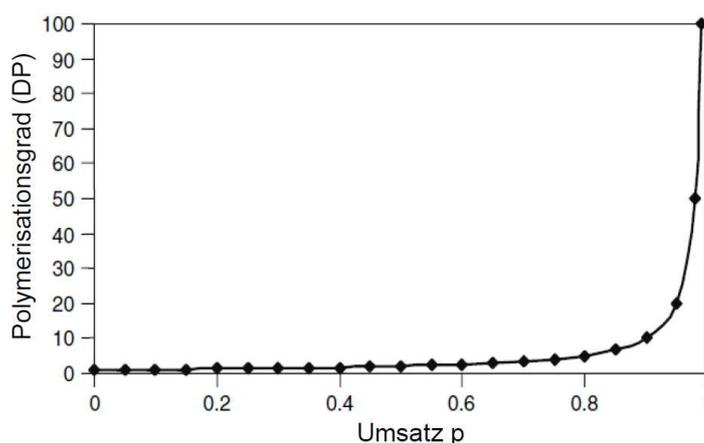
### 2.2.1 Allgemeine Anmerkungen

Grundsätzlich werden zwei verschiedene Arten der Polymerisation unterschieden: a) die Stufenwachstumsreaktion und b) die Kettenwachstumsreaktion.<sup>[8]</sup> Zu den Stufenwachstumsreaktionen zählt neben der Polyaddition auch die Polykondensation. Die Kettenwachstumsreaktion lässt sich in die radikalische, die kationische und die anionische Polymerisation sowie in die koordinative Polymerisation (z.B. Ziegler-Natta) untergliedern. Da die in dieser Arbeit vorgestellten Polymere weitestgehend über Polykondensations- bzw. über radikalische Polymerisationsmechanismen dargestellt wurden, sollen diese beiden Methoden im Folgenden ausführlicher diskutiert werden.

### 2.2.2 Polykondensation

Die Polykondensationsreaktion ist eine Stufenwachstumsreaktion, bei der Polykondensate unter Abspaltung von niedermolekularen Nebenprodukten (z.B. HCl oder H<sub>2</sub>O) synthetisch dargestellt werden. Dabei müssen die niedermolekularen Nebenprodukte kontinuierlich abgeführt werden (z.B. durch Anlegen von Vakuum, Stickstoffgegenstrom bei hohen Temperaturen), andernfalls stoppt die Polykondensation aus thermodynamischen Gründen bereits bei sehr niedrigen Molmassen (Prinzip von Le Chatelier).<sup>[67]</sup> Bei der Polykondensation in der Schmelze ist jedoch das Abführen der niedermolekularen Kondensate mit zunehmendem Umsatz und Molekulargewicht erheblich erschwert, da die Schmelzviskosität mit steigendem Molekulargewicht erheblich steigt (Nullviskosität  $\eta_0 \sim M^{3,4}$ ).<sup>[67]</sup> Deshalb ist für solche Reaktionen neben der Qualität des Vakuums auch die kontinuierliche Durchmischung der Schmelze wichtig. Des Weiteren kann durch Zugabe von Katalysatoren (z.B. Lewis-Säuren) das Gleichgewicht der Reaktion positiv beeinflusst werden.

Ein Charakteristikum für den Verlauf der Stufenwachstumsreaktion ist die Tatsache, dass erst bei sehr hohen Umsätzen ( $p > 99\%$ ) Makromoleküle mit einem hohen Polymerisationsgrad darstellbar sind (Abb. 2.4).<sup>[67]</sup> Dies steht im klaren Kontrast zur radikalischen Polymerisation, bei der bereits nach geringem Umsatz hohe Molekulargewichte erhalten werden können (vgl. Kap. 2.2.3).



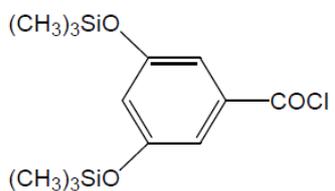
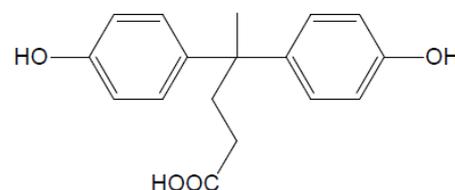
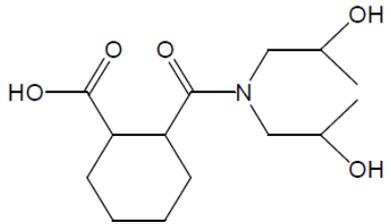
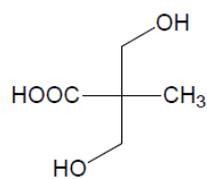
**Abbildung 2.4.** Polymerisationsgrad ( $DP = \frac{1}{1-p}$ ) eines AB-Systems als Funktion des Umsatzes ( $p$ ) bei der Stufenwachstumspolymerisation.<sup>[67]</sup>

Generell benötigen Stufenwachstumsreaktionen außerordentlich reine Monomere um ein stöchiometrisches Verhältnis der funktionellen Gruppen zu ermöglichen. Wird dies nicht bewerkstelligt, entstehen ausschließlich Oligomere mit identischen terminalen Gruppen, die nicht mehr miteinander reagieren können. Theoretisch kann dieser Sachverhalt durch die Carothers-Gleichung wiedergegeben werden.<sup>[8, 67]</sup> Nebenreaktionen, welche die Konzentration an funktionellen Gruppen während der Reaktion herabsetzen, sollten aus diesem Grund vermieden werden.

Die erste Polykondensation gelang dem deutschen Chemiker und Nobelpreisträger Adolf von Baeyer 1872 durch die Polykondensation von Phenol und Formaldehyd zum so genannten Bakelit. Damit legte er den Grundstein für die heutige Polymerchemie. In großem Maßstab wurde Bakelit erstmals 1909 von Leo H. Baekeland produziert und wird seitdem bis heute in vielen kommerziellen Bereichen eingesetzt. Wegen der simplen präparativen Handhabung werden heute viele gebräuchliche Kunststoffe mittels Polykondensation hergestellt. An dieser Stelle seien Poly(ethylenterephthalat) (PET) in Kunststofftrinkflaschen oder Polyamid (Nylon) als synthetische Faser in Kleidungsstücken erwähnt.

Neben linearen Polymeren werden auch hochverzweigte Makromoleküle aus entsprechenden multifunktionellen  $AB_x$ -Monomeren mit oder ohne funktionellem Kern synthetisiert, wobei A und B funktionelle Gruppen wie z.B. -OH und -COOH bzw.  $CH_3COO-$ ,  $(CH_3)_3SiO-$ , -COCl oder  $-COOCH_3$  sein können (Tabelle 2.2).

**Tabelle 2.2.** Adäquate  $AB_x$ - Monomere für die Polykondensation.

Nr.	Monomer	Nr.	Monomer
(1)		(3)	
(2)		(4)	

Vor allem die simple Synthese der Polymere und der Zugang zu geeigneten und kommerziell erhältlichen Monomeren machen hvz. Polyester zu einer der wichtigsten Materialklassen der hvz. Polymere. Dabei kommen präparativ leicht zugängliche 1,3,5-trisubstituierte Benzolderivate (**1**)<sup>[44, 45, 68]</sup>, 4,4'-Bishydroxyphenylvaleriansäure (**3**)<sup>[43, 69]</sup> sowie 2,2-Bis-(methylol)propionsäure (bis-MPA) (**4**)<sup>[70]</sup> als AB<sub>2</sub>-Monomersysteme häufig zum Einsatz (Tabelle 2.2).

Bis zum heutigen Tag sind aliphatische hvz. Polyester auf der Basis von bis-MPA (**4**) von Perstorp unter dem Handelsnamen Boltorn<sup>®</sup> sowie aliphatische Polyesteramide ausgehend von Monomer (**2**) von DSM (Hybrane<sup>®</sup>) kommerzialisiert worden. Das auf wenige Tausend g/mol begrenzte Molekulargewicht limitiert jedoch die Applikationsmöglichkeiten dieser Produkte.

Des Weiteren ist die Polykondensation von Monomeren nach dem Ansatz A<sub>2</sub> + B<sub>f</sub> (f ≥ 3) für die synthetische Darstellung von hvz. Polyestern üblich, da entsprechende AB<sub>x</sub>-Monomere nicht immer kommerziell erhältlich sind.<sup>[23, 30]</sup> Für weiterführende Literatur sei an dieser Stelle auf die vielfältig erschienen Übersichtsartikel verwiesen.<sup>[23, 24, 30, 34, 35]</sup>

### 2.2.3 Radikalische Polymerisation

Grundsätzlich lässt sich die radikalische Polymerisation in die „freie“ radikalische Polymerisation und in die „quasi-lebende“, so genannte kontrollierte radikalische Polymerisation unterteilen. Die freie radikalische Polymerisation ist gegenwärtig das am weitesten verbreitete Verfahren zur Darstellung synthetischer Polymere wie z.B. Polystyrol, Polyvinylchlorid oder Polymethylmethacrylat.<sup>[71]</sup> Durch die Reaktion von hochreaktiven freien Radikalen wird die Polymerkette aus ungesättigten Monomeren aufgebaut, bis es über Disproportionierung bzw. Rekombination zweier Radikale zur Terminierung kommt. Da dieser Prozess nur bedingt kontrolliert werden kann, kommt es in Folge dessen zu unkontrollierten Terminierungen und damit auch zu breiteren Molmassenverteilungen im Bereich ≥ 2,0.<sup>[8]</sup> In den letzten zwanzig Jahren ist die Übertragbarkeit der Eigenschaften der „lebenden“ ionischen Polymerisation auf die freie radikalische Polymerisation erfolgreich untersucht worden. Mittlerweile werden drei „quasi-lebende“, kontrolliert radikalische Polymerisationsverfahren unterschieden: die ATRP (*engl.* „Atom Transfer Radical Polymerization“), die NMRP (*engl.* „Nitroxide Mediated Radical Polymerization“) und die RAFT (*engl.* „Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer“).<sup>[8]</sup> Allen gemeinsam ist, dass die Zahl der

wachsenden Spezies gering gehalten wird. Dies erreicht man bei der kontrolliert radikalischen Polymerisation auf zwei unterschiedliche Weisen. Zum einen durch das Gleichgewicht zwischen einer so genannten „schlafenden“ (*engl.* „dormant“) Spezies, welches durch reversible Aktivierung/Deaktivierung erhalten wird (NMRP, ATRP).<sup>[72]</sup> Zum anderen wird in Reaktionen mit einem degenerativen Austauschprozess das Gleichgewicht durch einen reversiblen Transfer erzeugt (RAFT).<sup>[72]</sup> Im Fall der NMRP und der ATRP hat der so genannte „persistent radical effect“ einen entscheidenden Einfluss auf das Gleichgewicht der Aktivierung/Deaktivierung und übt einen selbstregulierenden Effekt aus.<sup>[73]</sup> Die wachsende Spezies wird dabei von einem persistenten Radikal (stabile Radikale wie Nitroxid-Derivate oder organometallische Spezies) abgefangen und so in die „dormant“-Form überführt. In diesem Stadium kann kein Kettenwachstum stattfinden. Erst nach spontaner oder thermischer Aktivierung und Zerfall in ein aktives und ein persistentes Radikal kann das Wachstum durch Anlagerung von Monomereinheiten an das aktive Radikal ablaufen. Sowohl die Molmasse als auch die Molmassenverteilung ( $M_w/M_n$ ) des dargestellten Polymers können über dieses Aktivierungs/Deaktivierungs-Gleichgewicht kontrolliert werden.

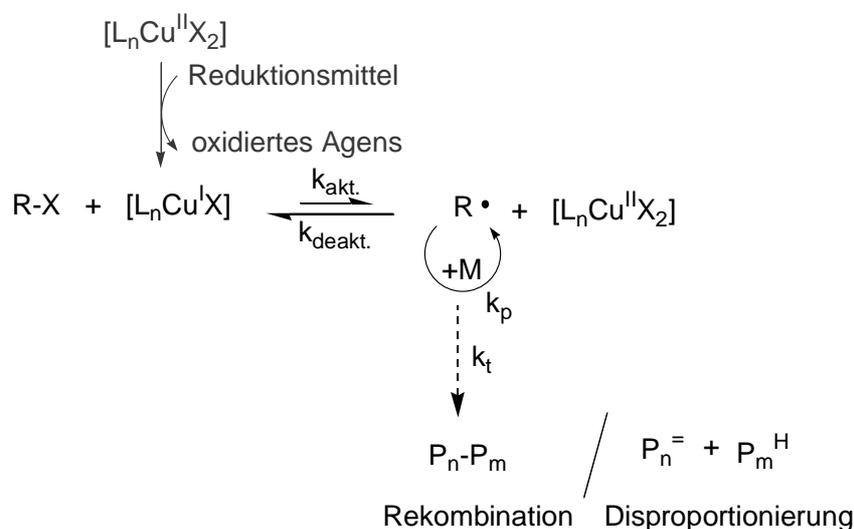
Wichtige Kriterien der kontrolliert radikalischen Polymerisation sind unter anderem:

a) die lineare Zunahme der Molmasse mit steigendem Umsatz; b) die geringe und vom Umsatz unabhängige, konstante Radikalkettenkonzentration; c) die Molmassenverteilung nimmt im Verlauf der Polymerisation kleinere Werte ( $< 1,5$ ) an und entspricht im Idealfall der Poisson-Verteilung; d) die Polymerisationsgeschwindigkeit ist für alle Polymerketten gleich und Terminierungsreaktionen treten nur in geringem Umfang auf.

Im Vergleich zu anderen Kettenwachstumsreaktionen (anionisch, kationisch) sind die kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden in vielen Fällen präparativ wesentlich einfacher zu handhaben und gegenüber Verunreinigungen und Wasser weitestgehend robust. Da in der vorliegenden Arbeit die ATRP und mechanistisch verwandte Methoden verwendet wurden, wird im folgenden Kapitel ausführlicher auf das Konzept der ATRP eingegangen.

### 2.2.4 „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP)

Die ATRP ist eine kontrolliert radikalische Polymerisationsmethode, deren Konzept sich mechanistisch von der in der organischen Chemie bekannten „Atom Transfer Radical Addition“ (ATRA) ableitet. Sie wurde 1995 quasi zeitgleich von Sawamoto<sup>[74]</sup> und Matyjaszewski<sup>[75]</sup> entwickelt. Seitdem ist dieser Ansatz der „lebenden“ radikalischen Polymerisation Gegenstand intensiver Untersuchungen. Der kupferkatalysierte Reaktionsmechanismus ist in *Abbildung 2.5* vereinfacht dargestellt, wobei dem Atomtransfer die wichtigste Rolle beim uniformen Polymerkettenwachstum zukommt.



**Abbildung 2.5.** Mechanismus der kupferkatalysierten klassischen ATRP (schwarz) sowie der mechanistisch verwandten AGET- und ARGET-ATRP (grau) (R-X: Alkylhalogenid-Initiator; L: Ligand; X: Halogen; M: Monomer;  $P_n$ ,  $P_m$ : Polymerketten mit unterschiedlicher Anzahl an Wiederholungseinheiten;  $k_{akt.}$ ,  $k_{deakt.}$ ,  $k_p$  und  $k_t$ : Geschwindigkeitskonstanten für die jeweiligen Prozesse (Aktivierung, Deaktivierung, Propagierung, Terminierung).

Da in der vorliegenden Arbeit sowie in den meisten anderen Studien hauptsächlich Kupfer für den Aktivator-Komplex verwendet wurde, soll im weiteren Textverlauf allein auf diesen Aktivator eingegangen werden. Das Katalysatorsystem, bestehend aus dem Metallion sowie einem geeigneten Liganden, ermöglicht die Abstraktion eines Halogenatoms vom Initiator-Molekül und generiert dadurch ein freies Radikal, welches die Polymerisation initiiert. Hierbei wird die Koordinationssphäre des Kupferatoms

von 4 auf 5 aufgeweitet und die Oxidationszahl steigt von +I auf +II.<sup>[72, 76]</sup> Das Radikal ist durch den Einbau von weiteren Monomeren in der Lage mit einer gewissen Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  zu wachsen, wobei die entstehende Polymerkette im Gleichgewicht mit der deaktivierten Polymerkette steht. Durch die Rückübertragung des Halogenatoms von  $L_nCu^{II}/X_2$  auf die wachsende Radikalkette  $P_n\bullet$  wird diese wiederum in die „schlafende“ Spezies  $P_nX$  überführt. In dieser Form sind die Polymerketten inaktiv und nicht mehr in der Lage Monomere anzulagern. Das reversible Redoxgleichgewicht zwischen inaktiven und aktiven Ketten liegt sehr stark auf der linken Seite (bei geringen Radikalkonzentrationen) und kann durch das Geschwindigkeitskonstantenverhältnis ( $K_{ATRP}=k_{akt.}/k_{deakt.}$ ) beschrieben werden (Abb. 2.6).<sup>[76]</sup> Die Konzentration an freien Radikalen ist daher äußerst niedrig und beträgt zum Beispiel bei der Polymerisation von Styrol (110 °C in Masse) ca.  $10^{-7}$  mol/l.<sup>[77]</sup> Damit ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass zwei wachsende Polymerketten aufeinander treffen und durch Rekombination- oder Disproportionierungsreaktionen irreversibel terminieren, minimal. Durch die Verringerung der Radikalkettenkonzentration  $[P_n\bullet]$  wird allerdings auch die Propagierungsgeschwindigkeit  $v_p$  entsprechend Gleichung 2.3 linear gesenkt. Da die irreversible Terminierung hingegen vom Quadrat der Radikalkettenkonzentration abhängt (Gleichung 2.4), ist die Terminierung wesentlich stärker inhibiert als das Polymerwachstum.<sup>[72]</sup> Das System der ATRP ist daher in Bezug auf die Terminierungsreaktionen selbstregulierend, wodurch die Kontrolle der Polymerisation in Bezug auf die Molmassenverteilung sowie die Molmasse der Polymere gewährleistet wird. Aufgrund dieses Phänomens kann im Gegensatz zur „freien“ radikalischen Polymerisation der Verlauf der Reaktion kontrolliert werden.

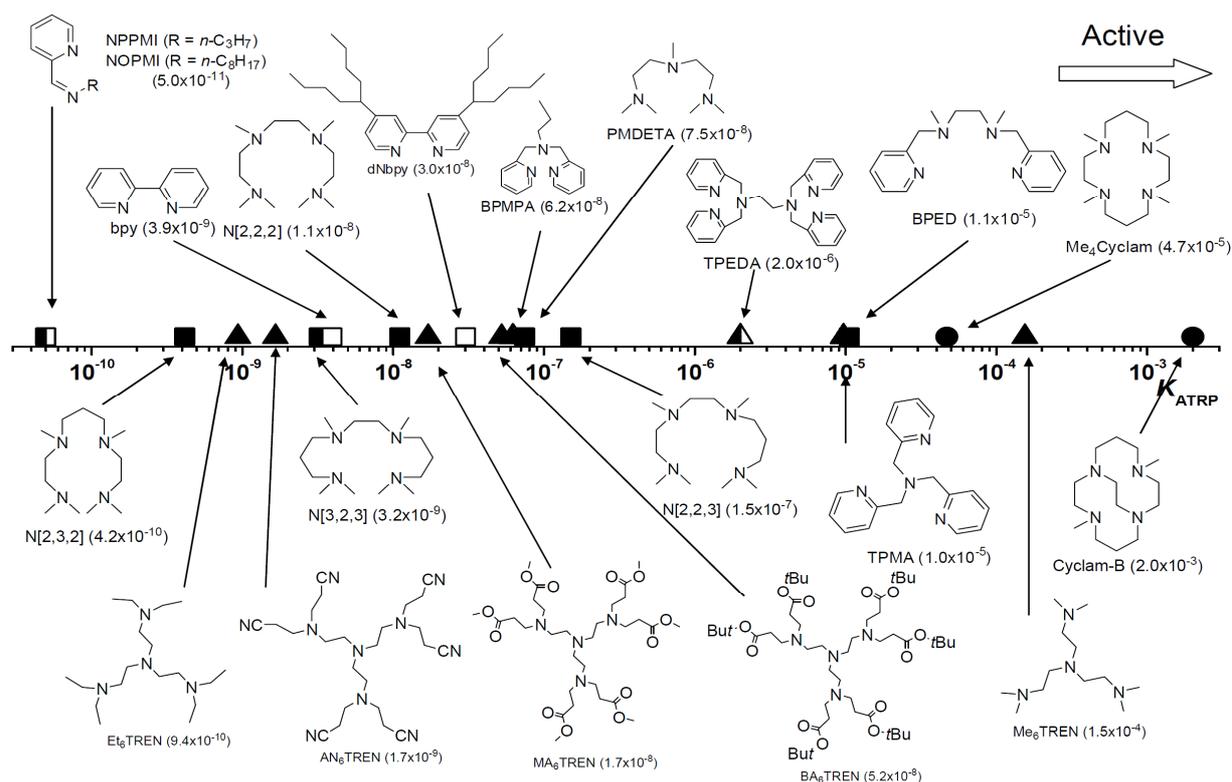
$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [P_n\bullet][M] \quad (2.3)$$

$$v_t = -\frac{d[P_n\bullet]}{dt} = k_t [P_n\bullet]^2 \quad (2.4)$$

$v_p$  = Propagierungsgeschwindigkeit;  $k_p$  = Propagierungsgeschwindigkeitskonstante;  $[P_n\bullet]$  = Radikalkettenkonzentration;  $[M]$  = Monomerkonzentration;  $t$  = Zeit;  $v_t$  = Terminierungsgeschwindigkeit;  $k_t$  = Abbruchgeschwindigkeitskonstante

Auf der einen Seite muss also die Konzentration an aktiven Radikalketten möglichst gering gehalten werden, damit Terminierungsreaktionen verhindert werden.

Gleichzeitig muss sie jedoch hinreichend groß sein, damit die Polymerisation in einem zeitlich angemessenen Rahmen überhaupt abläuft.<sup>[78]</sup> Ein ideales ATRP-Katalysatorsystem sollte daher zum einen sehr stabil und aktiv sein ( $K_{\text{ATRP}}$  sollte große Werte annehmen, damit die Polymerisation bei geringen Katalysatormengen schnell abläuft) und zum anderen auch einen effizienten Deaktivator darstellen ( $k_{\text{deakt.}}$  sollte große Werte annehmen, damit die Kontrolle über die Reaktion nicht verloren geht) (Abb. 2.6). Für Kupferkatalysatoren erhält man diese schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen aktiver und inaktiver Spezies mit mehrzähligen Stickstoffliganden wie z.B. TPMA (Tris[(2-pyridyl)methyl]amin) und  $\text{Me}_6\text{TREN}$  (Tris[2-(dimethylamino)-ethyl]amin). Insgesamt ist die Reaktionskinetik der ATRP allerdings wesentlich komplexer und hängt unter anderem von Lösungsmittel, Initiator und Temperatur ab. In diesem Zusammenhang sei auf weiterführende Übersichtsartikel hingewiesen.<sup>[72, 78-80]</sup>



**Abbildung 2.6.** Verschiedene ATRP Gleichgewichtskonstanten ( $K_{\text{ATRP}}=k_{\text{akt.}}/k_{\text{deakt.}}$ ) für die Reaktion von EtBriB (Ethyl-2-bromisobutyrate) in MeCN bei 22 °C katalysiert von verschiedenen Cu/Ligand Komplexen.<sup>[78]</sup>

Wie bereits erwähnt, wird die ATRP mit Hilfe eines geeigneten Initiators (Alkylhalogenide wie z.B.  $\alpha$ -Halogenester,  $\alpha$ -Halogenketone, Benzylhalogenide etc.) und eines Übergangsmetallkomplexes initiiert.<sup>[72, 78]</sup> Das eingesetzte Übergangsmetall muss zwei stabile Oxidationsstufen besitzen, die durch Aufnahme bzw. Abgabe eines Elektrons ineinander umwandelbar sind. Der Wechsel der Oxidationsstufe muss zudem mit einer Veränderung der Koordinationszahl (Aufweitung bzw. Einengung der Koordinationssphäre) einhergehen, um das von der Alkylkette abstrahierte Halogenatom zu stabilisieren und so die Aktivierung dieser Kette zu ermöglichen.<sup>[72]</sup> Das Metall muss daher zusätzlich eine ausreichende Halogenaffinität aufweisen. Das hierbei am häufigsten eingesetzte Metall ist Kupfer, das als eines der aktivsten Metalle für diese Reaktion gilt. Es werden aber auch Eisen-<sup>[81]</sup>, Ruthenium-<sup>[82]</sup>, Nickelsalze<sup>[83]</sup> und einige andere verwendet. Als Liganden für den Übergangsmetallkomplex haben sich vor allem Stickstoffliganden wie z.B. bpy (2,2'-Bipyridin) oder TPMA (Abb. 2.6) aber auch Phosphorliganden durchgesetzt.<sup>[72]</sup> Diese überführen das Metallsalz in eine lösliche Form und beeinflussen durch ihre sterische und elektronische Struktur die Redoxreaktivität des gebildeten Komplexes, also die Gleichgewichtslage zwischen inaktiver und aktiver Spezies.

Ein großer Vorteil der ATRP ist, dass mit dieser Synthesemethode sehr viele vinylgruppenhaltige Monomere wie z.B. Styrolerivate, funktionalisierte Acrylate oder Acrylnitril polymerisiert werden können. Neben Homopolymeren wurden komplexere Polymerarchitekturen, wie z.B. statistische Copolymere, Gradientencopolymere, Blockcopolymere oder auch verzweigte Polymere (Kammpolymere, Sternpolymere, hvz. Polymere), in Substanz, in Lösung und in Emulsion oder Suspension synthetisch dargestellt.<sup>[72, 76, 78, 80]</sup> Die ATRP zeigt darüber hinaus auch eine hohe Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen, wie z.B. Hydroxylgruppen und Epoxidgruppen.

Nachteilig wirkt sich vor allem die Toxizität der im Aktivatorkomplex verwendeten Metalle aus, welche in Abhängigkeit von der Anwendung nachträglich vom Polymer separiert werden müssen. Ein weiterer Nachteil der ATRP ist, dass unter rigorosem Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet werden muss, da die reaktive  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Spezies in Anwesenheit von Sauerstoff direkt zur unreaktiven  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies oxidiert wird. Die dazu notwendigen Vorbereitungen, z.B. sorgfältiges Spülen mit Stickstoff bzw. Argon oder spezielle Entgasungsvarianten (*engl.* „freeze-pump-thaw cycle“),<sup>[72, 76]</sup> sind für

größere Ansätze sehr zeitaufwendig und damit kostenintensiv. Aus diesen Gründen wurden vielfältige Anstrengungen unternommen, um die klassische ATRP zu modifizieren. Dies gelingt unter anderem durch den Einsatz von leistungsfähigeren Liganden wie z.B. Me<sub>6</sub>TREN oder TPMA. CuBr/Me<sub>6</sub>TREN-Komplexe sind dabei circa 10.000-mal aktiver als CuBr/bpy-Komplexe.<sup>[72, 76]</sup> Die hohe Reaktivität erlaubt im Gegenzug jedoch keine stöchiometrische Verringerung des eingesetzten Metallkomplexes. Durch die unerwünschte bimolekulare radikalische Terminierung, die als Nebenreaktion der ATRP auftritt und welche die Konzentration der aktiven Spezies senkt, häufen sich im System unreaktive Kupfer(II)-Spezies an. Bei sehr geringen Konzentrationen an Kupfer(I) käme es somit schnell zum Abbruch der Reaktion. Im Laufe der Zeit haben sich verschiedene ATRP-Varianten wie z.B. die Reverse-ATRP oder „Simultaneous Reverse and Normal Initiation“ (SR&NI)-ATRP entwickelt, die diese präparativen Probleme allerdings nur teilweise lösen. Ferner werden durch die Anwesenheit von freien Radikalen neue Probleme wie z.B. der Verlust über die Kontrolle verursacht.<sup>[84]</sup> Die sich daraus entwickelnde **AGET-ATRP** (**engl. „Activators Generated by Electron Transfer“)** überwindet diese Probleme.<sup>[85]</sup> Hierbei wird die aktive Kupfer(I)-Spezies nicht direkt eingesetzt, sondern latentes Cu<sup>II</sup> *in-situ* zu Cu<sup>I</sup> reduziert (Abb. 2.5). Zu erwähnen ist hierbei, dass die aktive Spezies nicht durch organische Radikale generiert wird, wie es bei der Reverse-ATRP sowie bei der SR&NI-ATRP der Fall ist, sondern durch Elektronentransfer. Dabei kommen beispielsweise nullwertige Metalle,<sup>[81]</sup> Monosaccharide (Glucose, Fructose),<sup>[86]</sup> Ascorbinsäure<sup>[87]</sup> sowie Zinnethyl - hexanoat<sup>[88]</sup> zum Einsatz. Kleinere Mengen von gelöstem Sauerstoff können durch das Reduktionsmittel kompensiert werden.<sup>[84, 88, 89]</sup> Die Konzentration des Reduktionsmittels darf allerdings nicht viel größer sein als die Konzentration des latenten Cu<sup>II</sup>, da ansonsten die Kontrolle über die Polymerisation verloren geht. Eine erhebliche Verminderung des Metallsalzes wird durch Methoden erreicht, bei denen die Reduktion durch einen permanent ablaufenden Redoxprozess hervorgerufen wird. Diesbezüglich ging aus der SR&NI-ATRP die „Initiators for Continuous Activator Regeneration“ (ICAR)-ATRP hervor, in der die freien Radikale (z.B. aus AIBN) im Laufe der Reaktion kontinuierlich gebildet werden, um das persistente Kupfer(II) zu regenerieren.<sup>[90]</sup> Mit dieser Methode kann die Katalysatorkonzentration auf bis zu 10 ppm reduziert werden. Von großem Nachteil ist hier wiederum die Tatsache, dass AIBN selbst Radikale erzeugt, welche die Polymerisation initiieren können. Eine

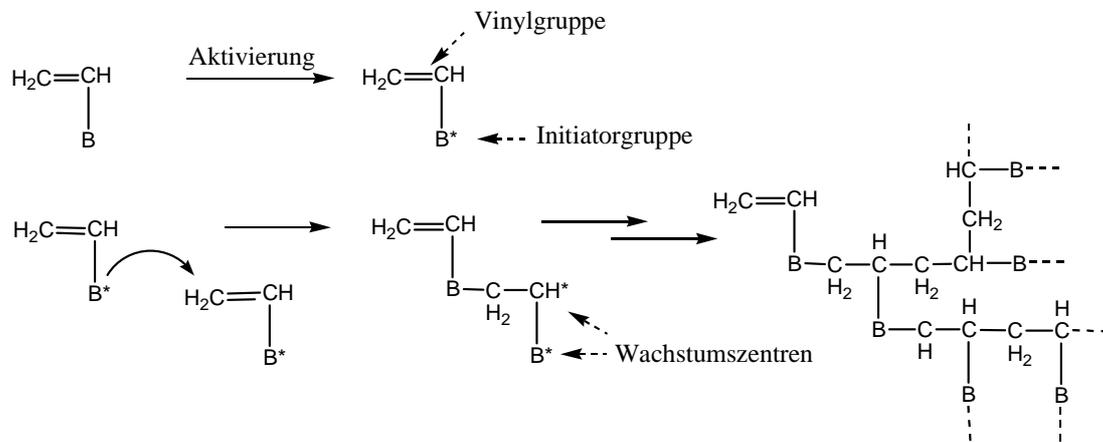
mechanistisch mit der AGET-ATRP eng verwandte Methode ist die kürzlich entwickelte **ARGET-ATRP** (*engl.* „**A**ctivators **R**e**G**enerated by **E**lectron **T**ransfer“).<sup>[91]</sup> Die wichtigste Veränderung ist hierbei, dass ähnliche Reduktionsmittel wie bei der AGET-ATRP zur Reduktion von persistentem Cu<sup>II</sup> verwendet werden. Durch die enorme Stabilität und die große Aktivität ( $K_{\text{ATRP}}$ ) kann das Katalysatorsystem, bestehend aus Cu<sup>II</sup> und TPMA, in sehr geringen Mengen (wenige ppm) verwendet werden.<sup>[78]</sup> Ferner kann ein großer Überschuss an Reduktionsmittel durch die effektive und schnelle Deaktivierung ( $k_{\text{deak.}}$ ) geduldet werden, ohne dass dabei die Kontrolle über das Polymerwachstum verloren geht. Dieses Verfahren ermöglicht es auch auf das sonst zeitaufwendige rigorose Entgasen zu verzichten, da die Menge an elementarem Sauerstoff durch einen Überschuss des Reduktionsmittels kompensiert werden kann. Eine weiterer wichtiger Aspekt ist, dass unter diesen Bedingungen die Kupferkonzentration im ppm-Bereich liegt, so dass eine Aufreinigung nicht zwingend notwendig ist.<sup>[91]</sup>

### 2.2.5 Selbstkondensierende Vinylpolymerisation (SCVP)

Die ersten Synthesestrategien für hochverzweigte Polymere beinhalteten ausschließlich Reaktionsmechanismen auf der Basis der Stufenwachstumspolymerisation. Dies hat das Anwendungspotenzial auf geeignete Monomere erheblich limitiert. Nach der Entwicklung der selbstkondensierenden Vinylpolymerisation (*engl.* „**S**elf-**C**ondensing **V**inyl **P**olymerization (SCVP)) von AB\*-Monomeren 1995 von Fréchet et al. erfreut sich die SCVP großer Beliebtheit bei der synthetischen Darstellung von hochverzweigten Polymeren.<sup>[29]</sup> Die SCVP basiert auf einem vinylhaltigen Monomer mit zusätzlicher Initiator-Gruppe, welches deshalb auch als Inimer (Initiator+Monomer) bezeichnet wird.

Das Wachstum der Polymere basiert auf dem Angriff einer aktivierten B-Gruppe (B\*) an ein Vinylsystem, wobei ein Dimer mit einer Doppelbindung (fokale Gruppe) sowie zwei Wachstumszentren entstehen. Das Radikal propagiert in diesem Zusammenhang zu linearen Struktureinheiten (*Kettenwachstum*), wohingegen die B\*-Einheit zu verzweigten Einheiten (*Stufenwachstum*) polymerisiert (*Abb. 2.7*). Sind die Reaktivitäten dieser Wachstumszentren identisch, reagieren beide mit weiteren Molekülen (Monomeren bzw. Polymeren) in gleicher Weise zu einem statistisch

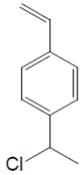
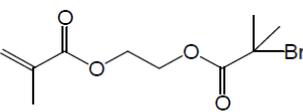
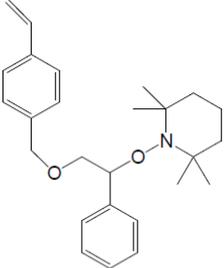
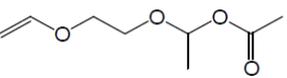
verzweigten Polymer. In Abhängigkeit von der chemischen Struktur der  $AB^*$ -Monomere variiert häufig die Reaktivität, so dass ideal statistisch verzweigte Polymere bei der SCVP seltener vorkommen.<sup>[36]</sup>



**Abbildung 2.7.** Mechanistisches Konzept der selbstkondensierenden Vinylpolymerisation (SCVP) eines  $AB^*$ -Monomers.

Neben der von Fréchet et al. erstmalig beschriebenen „lebenden“ kationischen Polymerisation von 3-(1-Chlorethyl)ethenylbenzol (**1**) bei tiefer Temperatur unter Verwendung von Zinnchlorid als Katalysator<sup>[29]</sup>, wurde mittlerweile die SCVP auch auf andere Polymerisationsmethoden, wie z.B. anionische Polymerisation<sup>[92]</sup>, Gruppentransfer-Polymerisation<sup>[93]</sup> und kontrolliert radikalische Polymerisationen (NMRP<sup>[94]</sup>, ATRP<sup>[95]</sup> und RAFT<sup>[96]</sup>), erweitert (Tabelle 2.3).

**Tabelle 2.3.** Für die SCVP adäquate Inimere (AB\*-Monomere).

Nr.	Monomer	Nr.	Monomer
(1)		(3)	
(2)		(4)	

Vielfältige Inimersysteme (**2** in der NMRP, **3** in der ATRP) sind diesbezüglich zum Einsatz gekommen. Einige gebräuchliche Monomersysteme sind in *Tabelle 2.3* wiedergegeben. Die so entstehenden Polymere weisen unregelmäßige Verzweigungen, viele funktionelle Endgruppen und eine breite Molmassenverteilung auf. Nebenreaktionen wie z.B. Eliminierung, Zyklisierung, Radikalkopplung oder auch die Bildung von Netzwerken im fortgeschrittenen Stadium der Reaktion lassen sich dabei nur begrenzt vermeiden. Ein großer Vorteil liegt in der Tatsache, dass diese Methode auf Vinylsysteme zurückgreifen kann und somit ein breites Spektrum an hvz. Polymersystemen zugänglich macht. Ferner lassen sich die hvz. Polymere wegen der hohen Anzahl an reaktiven funktionellen Gruppen auch als Makroinitiatoren für die Copolymerisation von konventionellen Monomeren verwenden und machen daher komplexe Polymertopologien wie z.B. Dendrigräfts präparativ zugänglich.

## 2.3 Phasenübergänge in Polymeren: Das Phänomen der glasartigen Dynamik (Glasübergangstemperatur)

### 2.3.1 Die „bulk“-Glasübergangstemperatur

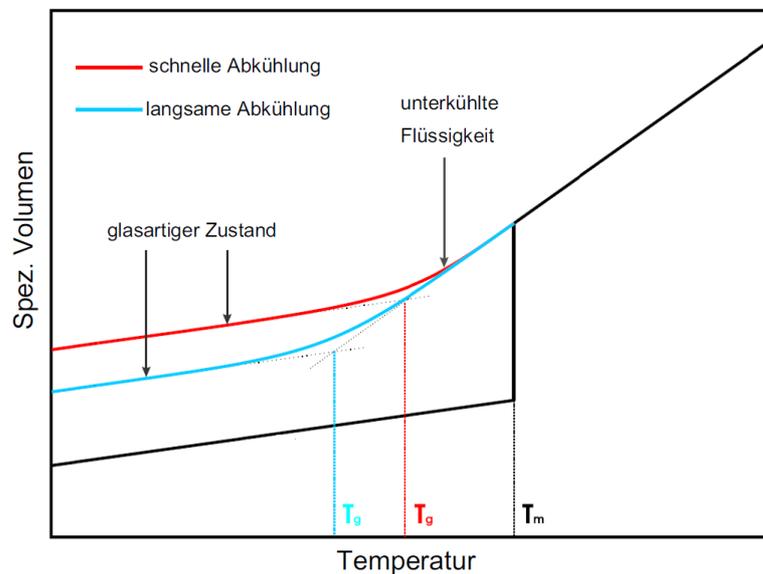
Für das Unglück des Space-Shuttles „Challenger“ am 28. Januar 1986 wurde eine elastomere O-Ring-Dichtung verantwortlich gemacht.<sup>[97]</sup> Unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur war die Dichtung ungenügend elastisch und blieb folglich nicht dicht. Austretende heiße Verbrennungsgase des Feststoff-Raketenboosters führten daraufhin zur Explosion der Raumfähre.

Dieses physikalische Verhalten, welches bei der Weltraumfähre tragische Auswirkungen hatte, ist eine Konsequenz der Glasübergangstemperatur, bei der ein Werkstoff seinen physikalischen Zustand vom elastischen, gummiartigen zum spröden, glasartigen Zustand verändert.

Neben dem Glasübergang kann die Zustandsänderung von flüssig zu fest auch über Kristallisation erfolgen. Die Temperatur, bei der die strukturelle Umwandlung von der festen, hoch geordneten, kristallinen Struktur zur ungeordneten Flüssigkeit bzw. *vice versa* abläuft, wird als Schmelztemperatur ( $T_m$ ), respektive Kristallisationstemperatur, bezeichnet (*Abb. 2.8*).<sup>[98]</sup> Voraussetzung für die Kristallisation ist, neben der Fähigkeit der Moleküle eine geordnete Kristallstruktur einzunehmen, die Anwesenheit von Kristallisationskeimen und eine ausreichend langsame Kühlrate, damit dem System genügend Zeit zur Reorganisation bleibt. Sind diese Faktoren nicht gegeben, ist es möglich eine Flüssigkeit auf einen Wert unter  $T_m$  zu kühlen. Die Qualität der molekularen Ordnung bleibt dabei unverändert und ein amorpher Festkörper entsteht. Für Metalle benötigt man in der Regel Abkühlraten in der Größenordnung von  $10^5$  K/s, um eine Glasumwandlung zu ermöglichen.<sup>[99]</sup> Da dies nur schwer experimentell zu bewerkstelligen ist, lässt sich bei Metallen in der Regel keine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) finden. Für Polymere gilt allerdings häufig ein anderes physikalisches Verhalten. Eine kristalline Anordnung ist für ein Polymer, bestehend aus sehr vielen statistisch angeordneten Molekülen, schwierig zu realisieren. Die knäuelartige Topologie ist für Polymere aus sterischen Gründen häufig begünstigt. Es existieren jedoch auch wichtige teilkristalline Polymere wie Polyethylen, Polyethylenterephthalat, Polytetrafluoroethylen, Polyamid oder Polyoxymethylen.<sup>[98]</sup>

Geordnete Domänen können auch nachträglich durch externe Einflüsse wie z.B. Verstreckungen und Temperprozesse induziert werden.

Erreicht ein statistisch angeordnetes, knäuelartiges Polymer den Glasübergang, so ändert sich neben der Viskosität auch die thermische Ausdehnung und die dielektrische Relaxation des Materials dramatisch.



**Abbildung 2.8.** Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens einer Flüssigkeit, die in Abhängigkeit von der Kühlrate unterschiedliche glasartige (rot, blau) bzw. einen kristallinen Übergang (schwarz) durchläuft.<sup>[100]</sup>

Im Gegensatz zum Schmelzpunkt ist die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) gewöhnlich kein klar definierter Punkt, sondern kann sich über einen breiten Temperaturbereich von bis zu 10 K erstrecken (Abb. 2.8).<sup>[100]</sup> Zudem ist der  $T_g$  signifikant von der Kühlrate abhängig. Kleinere Kühlraten liefern einen kleineren  $T_g$ , da das System mehr Zeit zur Verfügung hat einen Gleichgewichtszustand einzunehmen, wobei höhere Kühlraten Gegenteiliges bewirken. Daher ist der  $T_g$  von der Zeitskala des Experimentes abhängig.

Während der Schmelz-/Kristallisationsvorgang vieler Materialien ein Phasenübergang erster Ordnung ist (sprunghafte Veränderung extensiver thermodynamischer Größen, z.B. Entropie, Enthalpie, Volumen), gilt das nicht für den Glasübergang. Der Glasübergang kann vielmehr als ein Erstarren ohne jegliche abrupte Veränderung in den thermodynamischen Größen angesehen werden, und ein kinetischer Ursprung wird heutzutage als plausibelste Erklärung angesehen.<sup>[101-103]</sup> Ein umfassendes physikalisches Verständnis der Natur der Glasübergangstemperatur ist allerdings

bisher noch nicht gegeben. Unterschiedliche Ansätze existieren, um das Phänomen der glasartigen Dynamik im „bulk“-Zustand theoretisch zu beschreiben. An dieser Stelle seien die „Freie-Volumen-Theorie“<sup>[100, 104]</sup>, „kooperative Konzepte“<sup>[105]</sup> oder das „Rouse Model“<sup>[106]</sup> erwähnt, welche die Vielschichtigkeit und die Komplexität des Vorganges unterstreichen.

### 2.3.2 Die glasartige Dynamik von Polymeren in eingeschränkter Geometrie: Experimentelle Befunde

#### 2.3.2.1 Lineare Polymere

Bereits 1992 berichtete Reiter von einer Veränderung in der Dynamik von dünnen Polystyrolfilmen (< 100 nm) während der thermischen Belastung oberhalb der Glastemperatur (fortschreitende Entnetzung).<sup>[1]</sup> 1994 lieferten Keddie et al. die ersten quantitativen Daten, welche auf eine erhöhte glasartige Dynamik in dünnen Polystyrolfilmen hindeuten.<sup>[107, 108]</sup> Motiviert von diesen Studien wurde eine Vielzahl von glasformenden Materialien in unterschiedlicher Probengeometrie untersucht, die eine Einschränkung der Freiheitsgrade auf der Nanometerskala bewirkt. Besondere Aufmerksamkeit wurde diesbezüglich der Glasübergangstemperatur und der korrespondierenden  $\alpha$ -Relaxationstemperatur zu Teil. Dabei wurden zwei unterschiedliche begrenzende Geometrien in der Literatur am häufigsten untersucht: a) nanoporöse Materialien für die zwei- bzw. dreidimensionale geometrische Begrenzung<sup>[109-111]</sup> und b) dünne Filme für die eindimensionale geometrische Begrenzung.<sup>[108, 112-118]</sup> Vor allem dünne Filme wurden wegen der einfachen Präparation, der simplen Variation der geometrischen Begrenzung sowie der hervorragenden Reproduzierbarkeit bevorzugt verwendet. Diesbezüglich wurde eine Vielzahl von experimentellen Methoden (z.B. Röntgen-/Neutronenreflektometrie<sup>[119, 120]</sup>, Dielektrische Spektroskopie<sup>[121-123]</sup>, AC-Kalorimetrie<sup>[124]</sup> und Ellipsometrie<sup>[114, 125-129]</sup>) eingesetzt, um glasbildende Materialien wie z.B. Polystyrol, Poly(methylmethacrylat) und Poly(vinylacetat) in dünnen Filmen in der Größenordnung von wenigen Nanometern zu untersuchen. Viele der durchgeführten Studien berichten, dass der Glasübergang in eingeschränkter Geometrie eine andere Charakteristik als im „bulk“-Material aufweist. Dieser dimensionsabhängige Effekt wird in der Fachliteratur als „confinement effect“ bezeichnet.<sup>[130]</sup>

In welcher Größenordnung der  $T_g$  steigt, fällt bzw. welche Polymersysteme überhaupt eine Abweichung von der „bulk“-Dynamik zeigen, wird jedoch sehr kontrovers diskutiert.<sup>[114, 118, 126, 131-133]</sup>

Um diesen komplexen Sachverhalt zu verdeutlichen, wurden für Polystyrol und Poly(methylmethacrylat) repräsentative Ergebnisse aus der Literatur ermittelt und in *Tabelle 2.4 & 2.5* vereinfacht zusammengefasst.

Wie schon erwähnt, waren Keddie et al. die ersten, welche die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Schichtdicke dünner Polystyrolfilme ellipsometrisch bestimmt haben.<sup>[107, 108]</sup> Für Polystyrolfilme auf H-terminierten Siliziumoberflächen wurde ein reduzierter  $T_g$  (max. 35 K) für Schichtdicken kleiner als 40 nm analysiert (*Tabelle 2.4*). Einen Zusammenhang mit dem Molekulargewicht (120, 501, 2900 kg/mol) (und demzufolge auch mit dem durchschnittlichen Abstand der Polymerenden ( $R_{EE} \sim 2R_g$ ) von PS) und der Erniedrigung der Glasübergangstemperatur konnte nicht gefunden werden. Aufgrund dieses Befundes kann die dimensionale Begrenzung der Makromoleküle nicht die Ursache für dieses Phänomen sein. Zur Erklärung wurde eine dünne Grenzschicht an der freien Oberfläche (Grenzfläche Polymer-Luft) mit flüssigem Charakter (*engl.* „liquid-like“) und deshalb erhöhter glasartiger Dynamik postuliert.<sup>[108]</sup> Es konnte für diese flüssigkeitsähnliche Schicht eine Größenordnung von etwa 8 - 13 nm abgeschätzt werden.<sup>[107, 108]</sup> Eine Vielzahl weiterer Studien an Polystyrolsystemen folgte, in denen entweder eine erhöhte glasartige Dynamik bzw. keine Abweichung vom „bulk“-Verhalten in eingeschränkter Geometrie beobachtet wurde (*Tabelle 2.4*).

Bemerkenswert sind vor allem die Studien an frei stehenden Polystyrolfilmen, also Filmen mit zwei Grenzflächen zur Umgebung (Luft). Forrest et al. konnten diesbezüglich zeigen, dass sich der  $T_g$  in dieser Probengeometrie dramatisch reduziert (66 K bei einer Filmdicke von 29 nm!),<sup>[134]</sup> wobei der  $T_g$  linear mit fallender Dicke ( $d \leq R_{EE}$ ) abnimmt. Des Weiteren wurde hier eine Molmassenabhängigkeit der Glastemperatur ermittelt, welche auf eine geometrische Begrenzung der Polymerketten (*engl.* „chain confinement“) für diese spezielle Probengeometrie hinweist.<sup>[134]</sup>

Hingegen zeigen andere Studien an äquivalenten Polystyrolsystemen keine Molmassenabhängigkeit und eine wesentlich geringere Glastemperaturerniedrigung von etwa 7 K auf.<sup>[135]</sup>

**Tabelle 2.4.** Die Glastemperatur in eingeschränkter Geometrie dünner Polystyrolfilme in Abhängigkeit von unterschiedlichen Faktoren.

Material ( $M_w$ ) [kg/mol]	Messtechnik	$T_g^{\max.}$	$d^{\min}$ [nm]
PS (120, 501, 2900) <sup>[108]</sup>	Ellipsometrie	Si (H-term.) ↓ (35 K)	8
PS (767, 2240) <sup>[134]</sup>	Brillouin LS/ Ellipsometrie	frei stehend ↓ (66 K), Si ↓ (7K, Si „sandwiched“ ↓ (8K)	29
PS (3 - 6500) <sup>[135]</sup>	AFM	Si ↔, frei stehend ↔	17
PS (275, 1950) <sup>[117]</sup>	Ellipsometrie	Si ↓ (40 K)	10
PS (5 - 3000) <sup>[136]</sup>	FS	Si ↓ (35 K)	13
PS (160) <sup>[137]</sup>	AC-Kalorimetrie, DS, KD	Si ↔ Al ↔	4
PS (700) <sup>[138]</sup>	BDS, AC-Kalorimetrie	Si ↔	12

LS: Lichtstreuung; FS: Fluoreszenzemissionsspektroskopie; DS: Dielektrische Spektroskopie; KD: Kapazitive Dilatometrie;  $T_g^{\max.}$ : maximal analysierter  $T_g$  (Anstieg, Abfall, Konstanz) durch entsprechende Pfeile ( $\uparrow$ ,  $\downarrow$ ,  $\leftrightarrow$ ) symbolisiert; H-term.: Wasserstoff-terminierte Siliziumoberfläche; „sandwiched“: beide Grenzflächen bedeckt mit Silizium;  $d^{\min}$ : dünnster charakterisierter Film.

Neben PS wurde vor allem PMMA intensiv in begrenzter Geometrie untersucht (Tabelle 2.5). Keddie et al. konnten erstmalig für PMMA-Filme auf unterschiedlichen Substraten einen gravierenden Einfluss der Polymer-Substrat-Wechselwirkung feststellen.<sup>[127]</sup> Für PMMA-Filme auf Silizium mit nativer Siliziumoxidschicht ( $\text{SiO}_x$ ) wurde ein erhöhter  $T_g$  von ca. 6 K bei einer Schichtdicke von 15 nm gefunden, wohingegen auf Goldsubstraten der  $T_g$  von PMMA mit abnehmender Schichtdicke fällt (max. 8 K bei 30 nm). Attraktive Grenzflächenwechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen der  $\text{SiO}_x$ -Oberfläche und PMMA wurden als Grund für die erniedrigte glasartige Dynamik und die damit verbundene Erhöhung der Glastemperatur angegeben. Hingegen sind die PMMA/Au-Wechselwirkungen wesentlich schwächer.

Bemerkenswert ist vor allem die Abhängigkeit der Glastemperatur von der Polymertaktizität.<sup>[112, 139]</sup> Diesbezüglich zeigt isotaktisches PMMA einen erhöhten  $T_g$  (max. 50 K), wohingegen syndiotaktisches PMMA eine Erniedrigung der Glastemperatur in begrenzter Geometrie erfährt (max. 34 K).<sup>[87]</sup> Diese anhand der Ellipsometrie ermittelten Werte stehen allerdings teilweise im Widerspruch zu analogen Studien unter Verwendung von dielektrischer Spektroskopie. Dielektrische Studien lieferten sowohl für isotaktisches als auch für syndiotaktisches PMMA eine Erniedrigung der glasartigen Dynamik um 9 K respektive 15 K.<sup>[87]</sup>

Viele weitere Studien existieren, welche die Abhängigkeit der glasartigen Dynamik von diversen experimentellen Parametern wie z.B. Grenzflächenwechselwirkung, Taktizität, Messtechnik und Probengeometrie verifizieren bzw. Widersprüchliches

berichten (Tabelle 2.4, 2.5).<sup>[114, 118, 131]</sup> In manchen Referenzen wird dementsprechend die „Echtheit“ von „Confinement“-Effekten in den untersuchten Polymersystemen in Frage gestellt.<sup>[122, 140]</sup>

Die häufigsten Erklärungen für experimentell ermittelte Anomalien des Glasüberganges in dünnen Filmen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Wird der zur Verfügung stehende Raum aufgrund der einschränkenden Geometrie minimiert, dann beeinflusst dies die glasartige Dynamik der Polymermoleküle in einem freistehenden Film. Die glasartige Dynamik erhöht sich und die Glasübergangstemperatur fällt entsprechend.

Diesem Effekt stehen bei einem Film auf einer Festkörperoberfläche die Wechselwirkungen an der Grenzfläche gegenüber, die je nach Natur der Wechselwirkung (repulsiv oder attraktiv) die Moleküldynamik erhöhen, bzw. erniedrigen können. Demnach kann die glasartige Dynamik eines Polymers in eingeschränkter Geometrie als die Interaktion zwischen geometrisch beschränkenden Effekten und Grenzflächeneffekten beschrieben werden.

**Tabelle 2.5.** Die Glasübergangstemperatur in eingeschränkter Geometrie dünner PMMA-Filme in Abhängigkeit von unterschiedlichen experimentellen Faktoren.

Material ( $M_w$ ) [kg/mol]	Messtechnik	$T_g^{\max.}$	$d^{\min}$ [nm]
PMMA (100) <sup>[127]</sup>	Ellipsometrie	Au ↓ (8K), Si ↑ (6K)	40 / 15
<i>a</i> -, <i>i</i> -, <i>s</i> -PMMA (35) <sup>[139]</sup>	Ellipsometrie	Si ↑ (50 K, <i>i</i> -PMMA), Si ↓ (34 K, <i>s</i> -PMMA)	20
<i>a</i> -, <i>i</i> -, <i>s</i> -PMMA (35) <sup>[139]</sup>	DS	Si ↓ (9 K, <i>i</i> -PMMA), Si ↓ (15 K, <i>s</i> -PMMA)	20
<i>a</i> -PMMA (790) <sup>[141]</sup>	Ellipsometrie	Si ↔, Au ↔, freistehend ↓ (17K)	30
<i>i</i> -PMMA (212,4) <sup>[142]</sup>	Ellipsometrie	Al ↓ (10K), Si ↑ (15K)	7
<i>i</i> -PMMA (212,4) <sup>[142]</sup>	DS	Al ↔, Si ↔	7
PMMA (100) <sup>[143]</sup>	Ellipsometrie/LTA	Si ↑ (7K), Si(HMDS) ↓ (10 K)	18/ 21
PMMA (490) <sup>[144]</sup>	DS	Al ↓ (19K)	10
<i>i</i> -PMMA (144) <sup>[124, 138]</sup>	BDS/AC-Kalorimetrie	Al ↔, Si ↔	10
PMMA (105,4) <sup>[145]</sup>	TDSC	Pt ↔	3

*a*: ataktisch; *i*: isotaktisch; *s*: syndiotaktisch; LTA: „Local thermal Analysis“; DS: Dielektrische Spektroskopie; BDS: Breitband Dielektrische Spektroskopie; TDSC: „Thin-Film DSC“; HMDS: Hexamethyldisilazan;  $T_g^{\max.}$ : maximaler analysierter  $T_g$  (Anstieg, Abfall, Konstanz) durch entsprechender Pfeile (↑, ↓, ↔) symbolisiert;  $d^{\min}$ : dünnster gemessener Film.

Neben den dargestellten Aspekten, welche die Glasübergangstemperatur in dünnen Filmen beeinflussen, können sich auch präparative (Weichmacher-Effekte<sup>[146]</sup>,

Filmspannung<sup>[147]</sup>) oder experimentelle Effekte (Umgebungsbedingung<sup>[122]</sup>, Probengeometrie<sup>[122]</sup>, thermischer Abbau<sup>[148]</sup>) auf die physikalischen Eigenschaften der Polymermoleküle auswirken und im ungünstigsten Fall „Confinement“-Effekte imitieren. Ein direkter Vergleich der in der Literatur beschriebenen Ergebnisse ist jedoch wegen der wenig transparenten experimentellen sowie präparativen Details nur begrenzt möglich.

### 2.3.2.2 Hochverzweigte Polymere

Zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit lag nur ein Artikel vor, der sich exklusiv mit der glasartigen Dynamik von hochverzweigten (hvz.) Polymeren befasst.<sup>[123]</sup> Allein der Titel dieser Arbeit, „Discrepancies in the characterization of the glass transition in thin films of hyperbranched polyesters“, verdeutlicht das herausragende Verhalten sowie das Potenzial dieser Polymerklasse in dünnen Filmen. An hvz. aromatischen Polyestern mit Hydroxyl- und auch Acetoxygruppen konnten für die Glasübergangstemperatur zwei divergent verlaufende Schichtdickenabhängigkeiten beobachtet werden. Zum einen ist die mittels Breitband Dielektrischer Spektroskopie bestimmte  $\alpha$ -Relaxationstemperatur um 30 K gesunken, während zum anderen der dilatometrisch bestimmte  $T_g$  um 10 K für den identischen Film ( $d = 17$  nm) gestiegen ist. Der Fachartikel zeigt, dass unterschiedliche experimentelle Techniken nicht zwingend ein äquivalentes Ergebnis liefern. Dieses Phänomen steht im klaren Kontrast zum Verhalten dicker Filme und spiegelt die Komplexität der glasartigen Dynamik in eingeschränkter Geometrie wieder. Des Weiteren wird aus dem Artikel deutlich, dass maßgeschneiderte, komplexe Polymerarchitekturen synthetisiert und in dünnen Polymerfilmen mit unterschiedlichen Messmethoden analysiert werden sollten, um der Ursache dieser Phänomene systematisch auf den Grund zu gehen.

### 2.3.3 Die glasartige Dynamik von Polymeren in eingeschränkter Geometrie: Theoretische Aspekte

Um die vielfältigen Veränderungen der Glasübergangstemperaturen in begrenzter Geometrie im Vergleich zum „bulk“-Material zu beschreiben, wurden verschiedene theoretische Ansätze entwickelt. Die Konzepte des „freien Volumens“<sup>[104]</sup> sowie der „kooperativen Bewegungen“<sup>[105]</sup> haben sich für die theoretische Beschreibung der erhöhten Dynamik in dünnen Filmen als sehr nützlich erwiesen.

Individuelle Moleküle in einem glasformenden Material benötigen ausreichend freies Volumen, um sich innerhalb von diesem zu bewegen. Wird die Temperatur reduziert, so steigt die Dichte und die Moleküle finden immer weniger freies Volumen um sich innerhalb einer angemessenen Zeitskala zu bewegen.<sup>[104]</sup> Ein Weg um die Bewegungsfreiheit bei gleich bleibender Temperatur zu erhöhen, liegt in der kooperativen Neuordnung von Molekülen. Viele Moleküle müssen sich dementsprechend kooperativ bewegen, um eine Molekülbewegung zu realisieren. Diesbezüglich haben Adam und Gibbs die Existenz von Regionen postuliert, in denen eine kooperative Neuordnung (*engl.* „Cooperatively Rearrangement Region“ (CRR)) bei einer gegebenen Temperatur unabhängig von Nachbarregionen auftreten kann.<sup>[105]</sup> Die Größe dieser Regionen wurde auf einige Nanometer bestimmt.<sup>[149]</sup> Die Existenz von solchen Regionen erlaubt wiederum die theoretische Erklärung von „Confinement“-Effekten.

Basierend auf einem Schichtmodell, welches Bereiche mit abweichendem „bulk“- $T_g$  nahe der Grenzflächen und im Besonderen eine erhöhte molekulare Dynamik an der freien Grenzfläche (Luft) beinhaltet, lassen sich die in unmittelbarer Nachbarschaft geometrisch eingeschränkten Polymerfilme beschreiben.<sup>[150-152]</sup> Gestützt wird dieses Modell durch Fluoreszenzmessungen, die experimentell eine  $T_g$ -Tiefenverteilung innerhalb dieses Schichtsystems mit freier Oberfläche nachweisen konnten.<sup>[153, 154]</sup> Die Idee einer erhöhten Dynamik an der freien Oberfläche geht bereits auf die ersten Untersuchungen von Keddie et al. zu diesem Thema zurück.<sup>[127]</sup> Sie nahmen aufgrund experimenteller Befunde an, dass eine an der Polymeroberfläche befindliche Schicht einen flüssigen (*engl.* „liquid-like“) Charakter und deshalb eine erhöhte Moleküldynamik aufweisen müsste. Basierend auf den Werten für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde dieser Schicht eine Dicke von ca. 80 – 130 Å zugeordnet.<sup>[127]</sup>

Im Rahmen des „sliding“-Modells von de Gennes (*engl.* „to slide“: (entlang-) gleiten) wird das kollektive Entlanggleiten von Polymerketten an der Grenzfläche postuliert.<sup>[155]</sup> Mit abnehmender Schichtdicke ( $d \sim R_{EE}$ ) stehen die meisten

Polymerketten mit der freien Oberfläche in Kontakt. Zwei Segmentklassen, Polymerschleifen und Polymerbrücken, können sich dabei an der Oberfläche frei bewegen und erzeugen dadurch eine mobile Oberflächenschicht. Mit diesem Modell wurde die Abnahme der Glasübergangstemperatur in freistehenden Filmen bzw. deren Molekulargewichtsabhängigkeit erklärt.<sup>[126, 134]</sup>

Ngai hingegen nimmt eine anisotrope Orientierung der Polymerketten an, welche die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Schichtdicke unterschiedlich beeinflusst.<sup>[156]</sup>

Wiederum ein anderes Modell stellt eine Erweiterung der Theorie des freien Volumens<sup>[157, 158]</sup> dar. Sie greift das Konzept einer heterogenen Moleküldynamik auf und postuliert als bestimmenden Faktor für den Glasübergang die Perkolations kleiner Bereiche mit reduzierter Dynamik.<sup>[159]</sup>

Wenngleich derartige theoretische Ansätze die Phänomenologie einiger Effekte qualitativ und quantitativ hinreichend beschreiben können, so muss aufgrund zahlreicher kontroverser Studien jedoch angezweifelt werden, ob diese Modelle einem tatsächlich stattfindenden molekularen Mechanismus entsprechen. Da einige Untersuchungen keine Anzeichen von Veränderungen der Glasübergangstemperaturen in beschränkter Geometrie festgestellt haben, ist sogar die Existenz von „Confinement“-Effekten diskutabel.<sup>[122, 140]</sup>

### 3. Methodischer Teil

### 3.1 Methodenüberblick

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten Standardmethoden wie z.B. GPC, Tropfenprofilanalyse und Breitband Dielektrische Spektroskopie) prägnant wiedergegeben. In den separaten *Kapiteln 3.1 bis 3.3* wird dann ausführlich auf die Techniken zur Schichtcharakterisierung eingegangen, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine besondere Rolle spielten (AFM, Ellipsometrie, Röntgenreflektometrie).

Die Kenntnis der Molmasse und der Molmassenverteilung ist für alle Polymere von essentieller Bedeutung. Die am häufigsten zur Molmassenbestimmung verwendete Methode ist die **Gelpermeationschromatographie (GPC)** oder auch **Größenausschlusschromatographie** (engl. „**Size Exclusion Chromatography**“, **SEC**). Der Trennprozess der GPC beruht dabei auf der Separation hinsichtlich des hydrodynamischen Volumens der Polymermoleküle, welches in der Regel mit steigender Molmasse zunimmt. Im Idealfall werden die Moleküle nach entropischen Effekten (Größenausschluss) getrennt.<sup>[160-164]</sup> Moleküle im Molmassenbereich von 1.000 g/mol (Oligomere) bis hin zu  $10^7$  g/mol können infolgedessen mit adäquaten GPC-Säulen sowie unterschiedlichen Lösemitteln (THF,<sup>[165]</sup> DMF,<sup>[166]</sup> DMAc bzw. Gemischen wie DMAc/LiCl/H<sub>2</sub>O oder DMAc/LiBr/H<sub>2</sub>O<sup>[167, 168]</sup>) separiert werden. Moleküle mit einem großen hydrodynamischen Volumen werden dabei zuerst von der Säule eluiert. Nach der Separation der Polymermoleküle durch das poröse Säulenmaterial (z.B. vernetztes PS) kommen Detektoren mit unterschiedlichen Messprinzipien zum Einsatz. Hervorzuheben sind hier der Konzentrationsdetektor (RI- oder UV-Detektor) unter Einsatz einer Standard-Kalibrierung (relative Methode) sowie der Lichtstreuendetektor (absolute Methode).<sup>[161, 162, 169]</sup> Bei relativen Methoden ist man für die Kalibrierung auf Standardmaterialien angewiesen, welche wegen der möglichst engen Molmassenverteilung in der Regel aus linearen Polymeren wie z.B. PS, PVP oder PMMA bestehen. Diese Standards sollten aufgrund des Trennprinzips der GPC eine ähnliche Solvatation wie die untersuchte Probe besitzen. Wird von der linearen Architektur abgewichen, z.B. durch hochverzweigte Polymere, werden wegen dem im Vergleich zum linearen Standard kleineren hydrodynamischen Volumen, bei gleicher Solvatation geringere Molmassen für verzweigte Polymere bestimmt.<sup>[169, 170]</sup>

Häufig wird für die absolute Bestimmung der Molmasse ( $M_w$ ) ein Detektorsystem bestehend aus RI- und Lichtstredetektor verwendet.<sup>[161, 162]</sup> Der Lichtstredetektor misst bei unterschiedlichen Streuwinkeln (*engl.* „Multi Angle Laser Light Scattering“ MALLS), um die Bestimmung der Molmasse in einem maximalen Molmassenbereich zu ermöglichen. Die Bestimmung der Molmasse ist in diesem Fall absolut, da die gemessene Lichtintensität direkt zur Berechnung der Molmasse verwendet werden kann.<sup>[171-173]</sup> Zur Berechnung der Molmasse ( $M_w$ ) sollte entweder die exakte Probenkonzentration oder das exakte Brechungsindexinkrement ( $dn/dc$ ) angegeben werden.

Bei multifunktionellen hochverzweigten Polymeren, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, können enthalpische Einflüsse wie z.B. Wechselwirkungen mit der Säule auftreten, so dass die angegebene Polymerkonzentration nicht der detektierten entspricht. Dadurch werden verfälschte Werte für die Molmasse erhalten. Polymerwechselwirkungen mit dem Säulenmaterial sind meistens nicht direkt aus dem Chromatogramm erkennbar, sondern werden vielmehr erst in der Molmassenabhängigkeit vom Elutionsvolumen deutlich. Verläuft diese Abhängigkeit nicht linear, wie von einer reinen Größenausschlussseparation zu erwarten, so werden verfälschte Molmassenwerte erhalten.<sup>[171]</sup> Es ist deshalb für komplexe Polymerarchitekturen notwendig das Brechungsindexinkrement im Vorfeld zu bestimmen und als konstanten Wert der GPC-Messung zu Grunde zu legen. Des Weiteren existiert die Möglichkeit Wechselwirkungen durch Veränderung des Lösungsmittels bzw. der Säule zu vermeiden.

Die Molmassendetektion mittels Lichtstredetektor führt bei geringen Moleküldimensionen, aufgrund geringer Sensitivität, zu ausgeprägten Streuungen, wodurch die zahlenmittleren Molmassen zu hoch und dementsprechend die daraus ermittelten Molmassenverteilungen ( $M_w/M_n$ ) zu niedrig ermittelt werden.<sup>[171]</sup> Eine probenspezifische Kalibrierung, bei der der lineare Bereich der Kalibrierbeziehung (Molmasse vs. Elutionsvolumen) in den hoch- und niedermolekularen Bereich der Probe verlängert wird, führt hingegen zu verlässlichen und akkuraten zahlenmittleren Molmassen sowie Polydispersitäten.

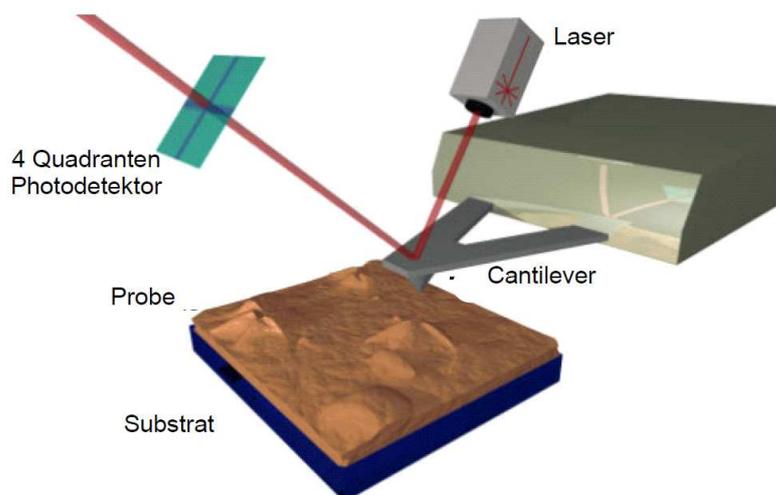
Um die Oberflächeneigenschaften der verwendeten Polymere zu erfassen, wurden verschiedene Methoden eingesetzt, die an dieser Stelle kurz vorgestellt werden sollen. Das Benetzungsverhalten von Polymerschichten wurde mit Hilfe der

Bestimmung des Kontaktwinkels (bzw. Benetzungswinkels) charakterisiert (**Tropfenprofilanalyse**). Thomas Young entwickelte einen theoretischen Zusammenhang zwischen der freien Oberflächenenergie eines planaren Festkörpers, der Grenzflächenenergie zwischen dem Festkörper und einem darauf befindlichen Flüssigkeitstropfen (häufig Wasser), der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und dem Kontaktwinkel  $\theta$ .<sup>[174]</sup> Grundsätzlich lassen sich zwei Gleichgewichtszustände unterscheiden: der Zustand der vollständigen Benetzung ( $\theta = 0$ ) und der unvollständigen Benetzung ( $\theta > 0$ ).<sup>[174]</sup> Definitionsgemäß werden Oberflächen mit einem Kontaktwinkel von mehr als  $90^\circ$  als hydrophob bezeichnet, bei einem Kontaktwinkel kleiner  $90^\circ$  als hydrophil.

Die molekulare Dynamik in dünnen Filmen wurde mit der so genannten **Breitband Dielektrischen Spektroskopie (BDS)** untersucht. Die BDS charakterisiert die Wechselwirkungen einer Probe mit elektromagnetischen Wellen im Frequenzbereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{12}$  Hz.<sup>[130]</sup> In diesem Frequenzbereich finden molekulare und kollektive dipolare Fluktuationen, Ladungstransporte und Polarisierungseffekte an inneren und äußeren Grenzflächen statt. Mithilfe der BDS lassen sich also Informationen über die Dynamik gebundener und freier Ladungsträger gewinnen. Generell lässt sich das bei der BDS erzeugte elektrische Feld als Störung des System begreifen und die dadurch induzierte Polarisierung des Systems als resultierende Antwort. Die Polarisierung kann durch die frequenzabhängige komplexe dielektrische Funktion beschrieben werden, welche sich aus einem Realteil  $\epsilon'$  und einem Imaginärteil  $\epsilon''$  (engl. „loss-factor“ (dielektrischer Verlust)) zusammensetzt.<sup>[130]</sup> In der frequenzabhängigen Darstellung des dielektrischen Verlustes, zum Beispiel von PMMA, treten dabei zwei Relaxationsprozesse auf, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Relaxation des Polymersystems. Vor allem die  $\alpha$ -Relaxation erlaubt einen Einblick in die glasartige Dynamik und ist deshalb im Zusammenhang mit dieser Arbeit von größerer Bedeutung. Anstelle der frequenzabhängigen charakteristischen Relaxationsrate kann auch die temperaturabhängige charakteristische so genannte  $\alpha$ -Relaxationstemperatur  $T_\alpha$  bestimmt werden. Die  $\alpha$ -Relaxationstemperatur bei einer Frequenz von  $10^{-2}$  Hz ist gemäß der Literatur vergleichbar mit der bei 10 K/min ermittelten kalorimetrischen Glasübergangstemperatur.<sup>[130]</sup>

### 3.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (*engl.* „Atomic Force Microscopy“ (AFM)) ist eine Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie (*engl.* „Scanning Tunneling Microscopy“ (STM)) und wurde von Binnig et al. 1986 erstmals vorgestellt.<sup>[175]</sup> Prinzipiell besteht das AFM aus einem Scanner (piezokeramisches Stellglied) und einem sich darüber befindlichen Messkopf. Die eigentliche Sonde ist eine möglichst scharfe Spitze, welche an einem Cantilever (Blattfeder) befestigt ist (*Abb. 3.1*). Diese ist wie das Detektionssystem, bestehend aus einer Laserdiode und einem Photodiodendetektor (häufig 4-Quadrantendetektor), in den Messkopf integriert. Die zu untersuchende Probe wird auf dem piezokeramischen Scanner fixiert, während der Scanner die Probe unter der Spitze in die jeweilige gewünschte Raumrichtung bewegt. Unterdessen wird der Laserstrahl fortwährend von der Cantileveroberseite reflektiert und im 4-Quadrantendetektor aufgefangen. Horizontale und vertikale Auslenkungen des Cantilevers können somit allein über die Ablenkung des Laserstrahls detektiert werden.



**Abbildung 3.1.** Experimenteller Aufbau des Rasterkraftmikroskops (AFM).

Das Rasterkraftmikroskop kann in verschiedenen Messmodi betrieben werden.<sup>[176]</sup> Da im „Contact Mode“ die Spitze in ständigem Kontakt mit der Probe ist, entstehen während des Abbildungsprozesses sehr starke Scherkräfte, die empfindliche Oberflächen wie die von Polymeren oder Biomaterialien beschädigen oder unter Umständen zerstören können. Eine Weiterentwicklung des „Contact Modes“ ist der so genannte „Tapping Mode™“.<sup>[176]</sup> Die Besonderheit dieses Messmodus ist, dass der ständig schwingende Cantilever die Probe nur noch in kurzen Zeitintervallen in jedem Schwingungszyklus berührt.<sup>[177]</sup> Dieses Verfahren erlaubt es, die mechanische Belastung der Probe erheblich zu minimieren.

Die Ausnutzung der Wechselwirkung zwischen der scharfen Cantileverspitze und der Probenoberfläche erlaubt im so genannten Nahfeld, d.h. bei Abständen, die nicht größer sind als wenige Nanometer, die direkte Abbildung der Oberflächentopographie bis zur atomaren Ortsauflösung. Grundvoraussetzung zur Realisierung dieser Mikroskopiemethode ist die Möglichkeit, die Probe kontrolliert mit einer Genauigkeit im Subnanometerbereich unter der Spitze zu positionieren und zu bewegen. Ferner sind AFM-Messungen in flüssigen Medien bzw. im Vakuum durchführbar.<sup>[178]</sup>

Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie müssen bei der Rasterkraftmikroskopie die zu untersuchenden Materialien nicht leitfähig sein. Aus diesem Grund eignet sich das AFM hervorragend zur Untersuchung von Materialien wie z.B. Polymeren, Polymerblends, mikrostrukturierten Blockcopolymeren und Biomaterialien.

### 3.3 Ellipsometrie

#### 3.3.1 Allgemeine Anmerkungen

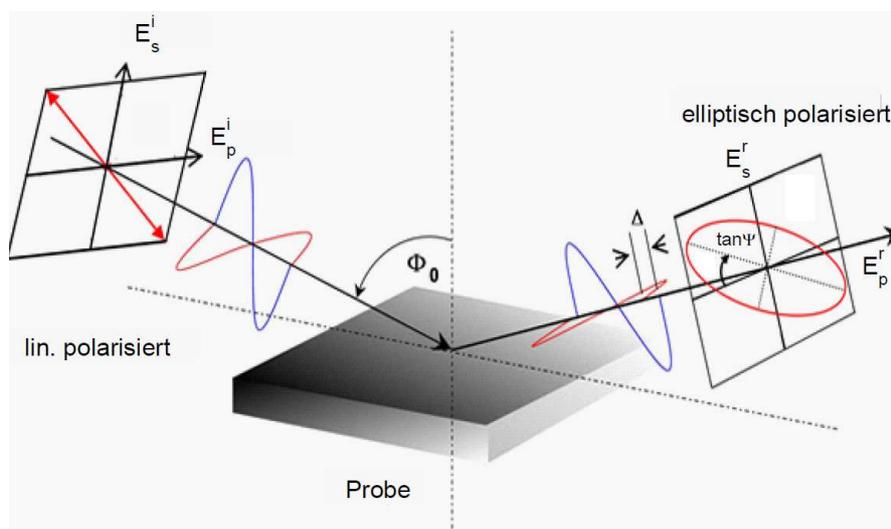
Bereits 1887 erforschte der deutsche Physiker Paul Drude die Grundlagen der Ellipsometrie an simplen Reflexionsversuchen und fasste die Ergebnisse theoretisch zusammen. Allerdings erst mit dem Aufkommen kleinerer Computer in den 60er Jahren erlangte diese optische und zerstörungsfreie Analysenmethode eine größere Bedeutung.

Die Ellipsometrie wird zur Untersuchung physikalischer Eigenschaften (z.B. Brechungsindex, Schichtdicke, Extinktionskoeffizient) von dünnen Filmen nahezu aller Materialklassen wie z.B. Metallen, Halbleitern, Polymeren, biologischen Substanzen etc. eingesetzt.<sup>[179-181]</sup> Von großem Wert ist vor allem die Robustheit dieser Methode. Da insgesamt nur relative Werte (Verhältnisse) gemessen werden, kommt die Methode ohne Referenzstrahlen aus. Weitere Vorteile sind die Schnelligkeit der Messung, die enorme Präzision, mit der die ellipsometrischen Winkel bestimmt werden können (bis zu  $\Psi = 0,0005^\circ$ ,  $\Delta = 0,001^\circ$ ) und die daraus resultierende hohe Sensitivität auch bei extrem dünnen Schichten.<sup>[180]</sup>

Grundsätzlich wird bei der Ellipsometrie die Änderung des Polarisationszustandes eines definiert polarisierten (oftmals linearen) Lichtstrahls vor und nach der Reflexion an einer Oberfläche gemessen (Abb. 3.2). Der Grund für die Veränderung der Polarisation bei der Reflexion liegt darin, dass die Komponente des elektrischen

Feldes  $E_s$  senkrecht zur Einfallsebene und die parallele Komponente des elektrischen Feldes  $E_p$  in ihren Amplituden unterschiedlich stark gedämpft werden können und unterschiedliche Phasenverschiebungen erfahren. Es entsteht eine Phasendifferenz und damit eine Veränderung in der Polarisierung. In der Regel wird linear polarisiertes Licht nach der Reflexion zu elliptisch polarisiertem Licht transformiert, woher sich auch der Name der Analysemethode ableitet.

Die Ellipsometrie quantifiziert diese Polarisationsänderung mit den so genannten ellipsometrischen Winkeln  $\Psi$  und  $\Delta$ , welche dem Amplitudenverhältnis bzw. der Phasendifferenz entsprechen.



**Abbildung 3.2.** Veränderung der Polarisierung nach der Reflexion von linear polarisiertem Licht an einer Oberfläche.<sup>[182]</sup>

Dabei lässt sich die Differenz der Phasenverschiebungen der p- und s-Komponente dem ellipsometrischen Winkel  $\Delta$  gleichsetzen und wie folgt definieren:<sup>[180]</sup>

$$\Delta = (\delta_p^r - \delta_s^r) - (\delta_p^i - \delta_s^i) \quad (3.1)$$

wobei die Indizes r und i für den reflektierten und einfallenden (*engl.* „incident“) Lichtstrahl stehen.

Der Quotient der p- und s-Komponente des elektrischen Feldvektors  $\vec{E}$  vor und nach der Reflexion entspricht  $\tan \Psi$ :

$$\tan \Psi = \frac{\vec{E}_p^r / \vec{E}_s^r}{\vec{E}_p^i / \vec{E}_s^i} \quad (3.2)$$

Für ein 3-Phasensystem (Substrat (2) / Film (1) / Umgebung (0)) können die komplexen Reflektionskoeffizienten für die p- und s-Komponente des polarisierten Lichtstrahls folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$R_p = \frac{r_p^{01} + r_p^{12} \cdot e^{(-i2\beta)}}{1 + r_p^{01} \cdot r_p^{12} \cdot e^{(-i2\beta)}} \quad R_s = \frac{r_s^{01} + r_s^{12} \cdot e^{(-i2\beta)}}{1 + r_s^{01} \cdot r_s^{12} \cdot e^{(-i2\beta)}} \quad (3.3)$$

$r^{01}$  und  $r^{12}$  stellen dabei die Fresnel-Reflektionskoeffizienten für die Grenzflächen (Umgebung-Film 01 respektive Film-Substrat 12) dar.<sup>[180]</sup> Der gebrochene Lichtstrahl erfährt beim Durchdringen des Films eine Phasenveränderung, die als Phasentiefe  $\beta$  bezeichnet wird:

$$\beta = 2\pi \left( \frac{d_1}{\lambda} \right) N_1 \cos \phi_1 \quad (3.4)$$

Die Phasendicke ist abhängig von der Filmschichtdicke  $d_1$  sowie von dem komplexen Brechungsindex  $N_1$ . Durch geeignete mathematische Umformungen können die *Gleichungen 3.1 - 3.3* in Beziehung gesetzt werden und zur so genannten Fundamentalgleichung der Ellipsometrie entwickelt werden:

$$\tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) = \frac{R_p}{R_s} = \rho(\theta_i, \lambda, N_s, n_0, n_j, k_j, d_j) \quad (3.5)$$

mit  $j = 0, 1, 2, \dots$  als Anzahl der Schichten,  $N = n + ik$  als komplexem Brechungsindex, der komplexen Zahl  $i = \sqrt{-1}$  und mit  $k$  als Extinktionskoeffizient. Der Quotient dieser beiden Reflektionskoeffizienten wird als Elliptizität  $\rho$  bezeichnet, die abhängig vom Einfallswinkel  $\theta_i$ , der Wellenlänge  $\lambda$ , der optischen Konstante des Substrates  $N_s$ , des Mediums ( $n_j$ ) sowie aller durchstrahlter Schichten ( $n_j, k_j$ ) und der Schichtdicke ( $d_j$ ) ist. Der Extinktionskoeffizient steht direkt mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  eines Materials in Relation:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.6)$$

Anstelle des Brechungsindex wird oft die komplexe dielektrische Funktion  $\varepsilon$  mit

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (3.7)$$

und  $N = \varepsilon^{1/2}$  bei einer bestimmten Frequenz verwendet.

Da ellipsometrische Messungen nur zwei linear unabhängige Messparameter  $\tan\Psi$  und  $\Delta$  liefern, können bei einer Wellenlänge und einem Winkel nur zwei physikalische Größen bestimmt werden (z.B. Einwellen-, Nullellipsometrie). Ist die Anzahl der unbekannt Parameter größer als zwei, so müssen entsprechend mehr  $\tan\Psi$ - und  $\Delta$ -Werte für die Berechnung herangezogen werden. Hierbei stehen mehrere

messtechnische Möglichkeiten zur Verfügung, wie z.B. die „*Variable Angle Ellipsometry*“ (VAE), bei mehreren Einfallswinkeln wird gemessen; die „*Spectroscopic Ellipsometry*“ (SE), bei einem festen Einfallswinkel wird spektroskopisch gemessen und die „*Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry*“ (VASE), sowohl Winkel als auch Wellenlänge werden variiert. Bei der VASE wird die größte Anzahl an Messparametern generiert, was sich wiederum bei komplexen Proben (z.B. multi-Schichtsystemen) positiv auswirkt.

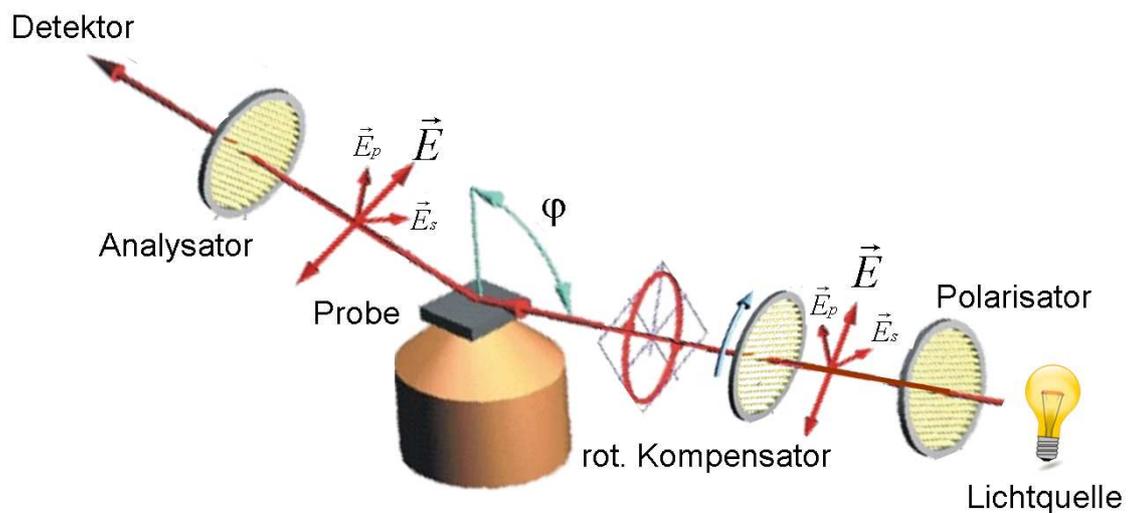
Die Ellipsometrie ist eine indirekte Messmethode, d.h. aus den Messparametern  $\tan\Psi$  und  $\Delta$  können im Allgemeinen nicht direkt die optischen Konstanten ermittelt werden. Die direkte Berechnung von  $n$  und  $k$  aus  $\tan\Psi$  und  $\Delta$  ist nur im einfachsten Fall möglich, d.h. für isotrope, absolut homogene, schichtfreie Oberflächen („bulk“-Materialien). In allen anderen Fällen müssen mit Hilfe eines geeigneten parametrisierten optischen Modells, welches den Schichtaufbau realistisch und physikalisch sinnvoll wiedergibt, die freien Modellparameter (z.B. Schichtdicke, Brechungsindex) unter Nutzung von Datenbanken simuliert werden. Dabei versucht das Programm iterativ die unbekanntenen optischen Konstanten und/oder die Schichtdicke zu variieren und daraus die zugehörigen  $\tan\Psi$ - und  $\Delta$ -Werte zu berechnen. Die Abweichung von experimentellen und theoretischen Werten soll dabei so klein wie möglich werden (globales Minimum). Quantifiziert wird die Abweichung mit dem so genannten mittleren quadratischen Fehler (*engl.* „mean square error“ (MSE)). Die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindexes der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polymersysteme (Extinktionskoeffizient  $k = 0$ ) wird dabei mit Hilfe eines Cauchy-Dispersionsmodells berücksichtigt (*Gleichung 3.8*).<sup>[181]</sup> Generell wird die wellenlängenabhängige Reihenentwicklung nach dem zweiten oder dritten Glied abgebrochen, da dies den Rechenaufwand erheblich vereinfacht und das Ergebnis nicht signifikant beeinflusst.

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} + \dots \quad (3.8)$$

Genau genommen gilt die fundamentale Gleichung der Ellipsometrie (*Gleichung 3.5*) nur für homogene isotrope Phasen mit glatten und planparallel ausgerichteten Grenzflächen. Jedoch können mit modernen Rechnern auch Rauigkeiten, heterogene Systeme und auch Anisotropie durch die Anwendung von speziellen Modellen erfolgreich bestimmt werden.<sup>[179-181]</sup>

Jeder Ellipsometrieaufbau beginnt bei der Lichtquelle (z.B. Laser bzw. breitbandige Lampen) und endet bei einem Detektor (z.B. CCD-Kamera, Photodiode) (Abb. 3.3). Die größten Unterschiede liegen in der Konfiguration der optischen Komponenten (Polarisator, Kompensator bzw. Analysator) und dem dadurch leicht veränderten Messverfahren. Für weitere Informationen zu diesem Thema sei auf die umfangreichen Fachartikel und Textbücher verwiesen.<sup>[179-181, 183]</sup>

Im Nachfolgenden werden die wichtigsten Aspekte der in dieser Arbeit verwendeten Ellipsometervariante diskutiert.



**Abbildung 3.3.** Schematischer Aufbau eines Ellipsometers mit Polarisator-rotierendem Kompensator-Analysator Konfiguration (engl.: „Rotating Compensator Analyser“ RCA).

### 3.3.2 Einwellenlängenellipsometrie (Nullellipsometrie)

Bei der Nullellipsometrie werden die Winkel des Polarisators und des Analysators bei konstanter Kompensatorstellung so verändert, dass die Intensität des nach der Reflektion linear polarisierten monochromatischen Lichtstrahls am Detektor „Null“ (in der Praxis: minimal) ist. Daher leitet sich auch der Name dieser Messvariante ab. Generell verwendet man einen Laser im sichtbaren Spektralbereich als Lichtquelle, z.B. einen HeNe Laser mit einer Wellenlänge  $\lambda$  von 632,8 nm. Der große Vorteil dieser Variante liegt zum einen darin, dass der Laserstrahl mehr Leistung erbringt als andere Breitband-Lichtquellen und zum anderen kann der Lichtstrahl zu einem kleinen Messspot fokussiert werden. Aus diesem Grund können Nullellipsometer auch für die Oberflächenabbildung verwendet werden (siehe Kap. 3.2.3). Die  $\Delta$ - und

$\tan\Psi$ -Messparameter können sehr exakt direkt aus der Polarisator- und Analysatorstellung bestimmt werden. Da man allerdings nur bei einer Wellenlänge und (oft) nur bei einem Winkel misst, liefert die Messung auch nur ein einziges  $\Delta/\tan\Psi$ -Paar. In sehr dünnen Filmen bzw. falls die Probe von einem ideal homogenen Schichtaufbau abweicht (mehr als zwei unbekannte Parameter), ist die präzise, simultane Bestimmung von  $n$  und  $d$  nicht möglich.

Ferner ist wegen der engen Kopplung des Produktes aus dem Brechungsindex  $n$  und der Schichtdicke  $d$  für sehr dünne Polymerfilme ( $< 10$  nm) die separate Bestimmung (Entkopplung) von jenen Messparametern nicht möglich.<sup>[179, 184]</sup> Um solche Polymerfilme dennoch zu charakterisieren, wird in der Regel der Brechungsindex auf den „bulk“-Wert des jeweiligen Polymers fixiert.<sup>[185]</sup>

### 3.3.3 Imaging-Ellipsometrie

Ellipsometrie kann auch als bildgebende Ellipsometrie mit einer CCD-Kamera (*engl.* „Charge-Coupled-Device“) als Detektor betrieben werden. Dies ermöglicht die Abbildung der Oberflächentopologie als Kontrastbild mit Informationen über die Schichtdicke und dem Brechungsindex. In diesem Bild können ausgewählte Bildpositionen (*engl.* „regions of interest“ (ROI)) festgelegt werden. Jedes Pixel (Bildpunkt) entspricht dabei einem  $\Delta/\tan\Psi$ -Paar. Durch Abrastern der Probe und darauf folgende Modellierung der Messparameter mit einem geeigneten optischen Modell erhält man eine 3D-Ansicht der Oberflächenmorphologie mit entsprechenden Angaben über die Schichtdicke und dem Brechungsindex.<sup>[179-181]</sup>

### 3.3.4 Spektroskopische Ellipsometrie

Die spektroskopische Ellipsometrie verwendet im Gegensatz zur Nullellipsometrie eine Breitbandlichtquelle, welche den IR-, den VIS- und/oder den UV-Spektralbereich mit einschließen kann.<sup>[179-181]</sup> In der Regel werden spektroskopische Ellipsometer mit einem rotierenden Polarisator, Kompensator oder Analysator sowie einem Goniometer ausgestattet, welcher es ermöglicht bei unterschiedlichen Einfallswinkeln zu messen. Entsprechend der rotierenden optischen Komponenten werden die Ellipsometer in die RPA-, RCA- oder RA-Konfiguration unterteilt. Für eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise, Vor- und Nachteile dieser Ellipsometerkonfigurationen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.<sup>[179-181, 183]</sup>

Durch den großen Spektralbereich sowie das Messen bei unterschiedlichen Winkeln wird die Anzahl der experimentellen Daten erheblich vergrößert und infolgedessen der Informationsgehalt gegenüber der Null-Ellipsometrie enorm gesteigert. Das erweist sich vor allem bei komplexen Proben (Anisotropie, Rauigkeiten, Absorption) als signifikanter Vorteil.<sup>[179-181]</sup>

### 3.3.5 Temperaturabhängige Ellipsometrie

Durch die gerätetechnische Modifikation eines Ellipsometers mit einer steuerbaren Heizeinheit lassen sich neben den klassischen Messparametern ( $d$ ,  $n$ ,  $k$ ) auch die thermischen Eigenschaften wie z.B. die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), der lineare Ausdehnungskoeffizient (CTE), der Masseverlust/-zunahme von dünnen Filmen ermitteln.<sup>[184]</sup>

Diese gerätetechnische Erweiterung erweist sich als angemessen, da man nur geringe Substanzmengen für die Herstellung von dünnen Filmen benötigt. Ferner ist darauf hinzuweisen, dass in modernen Applikationen viele Materialien nur als dünne Filme vorliegen, da sie durch technologische Verfahren wie die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) bzw. die chemische Plasmamodifizierung dargestellt werden. Des Weiteren existieren einige Polymere, aus denen sich wegen ihrer physikalischen Beschaffenheit, wie z.B. Sprödigkeit, keine geeigneten Prüfkörper herstellen lassen.

Grundsätzlich werden zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften die Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke  $d$  und des Brechungsindex  $n$  gemessen. Darüber kann der Ausdehnungskoeffizient bzw. aus der abrupten Änderung der Ausdehnung („Knick“) beim Übergang vom glasartigen zum gummiartigen Zustand der  $T_g$  bestimmt werden.<sup>[125, 184]</sup> Unter geeigneten Bedingungen kann der  $T_g$  auch direkt aus dem temperaturabhängigen Verlauf der ellipsometrischen Winkel ( $\tan\Psi$  bzw.  $\Delta$ ) bei einer geeigneten, „sensitiven“ Wellenlänge gewonnen werden.<sup>[108, 127]</sup> Als großer Nachteil dieser vereinfachten Methode erweist sich vor allem, dass sich aus der Temperaturabhängigkeit der ellipsometrischen Winkel unmittelbar keine weiteren physikalischen Parameter wie z.B. Ausdehnungskoeffizient oder Masseverlust ableiten lassen.<sup>[184]</sup>

In der Vergangenheit wurden häufig Nullellipsometer für die Bestimmung des temperaturabhängigen Verlaufs der ellipsometrischen Winkel verwendet. Als Vorteil erweist sich vor allem die deutlich höhere Messrate (ca.  $< 1$  s für einen Messpunkt

gegenüber ca. 45 s bei spektroskopischer Ellipsometrie) sowie die damit verbundene bessere Statistik.<sup>[107, 127, 186]</sup> Hingegen ist durch die Lichtquelle (Laser) die eingestrahlte Wellenlänge festgesetzt, welche unter Umständen die Qualität der  $T_g$ -Bestimmung erheblich beeinflusst.<sup>[184]</sup>

### 3.3.6 „Total Internal Reflection Ellipsometry“ (TIRE)

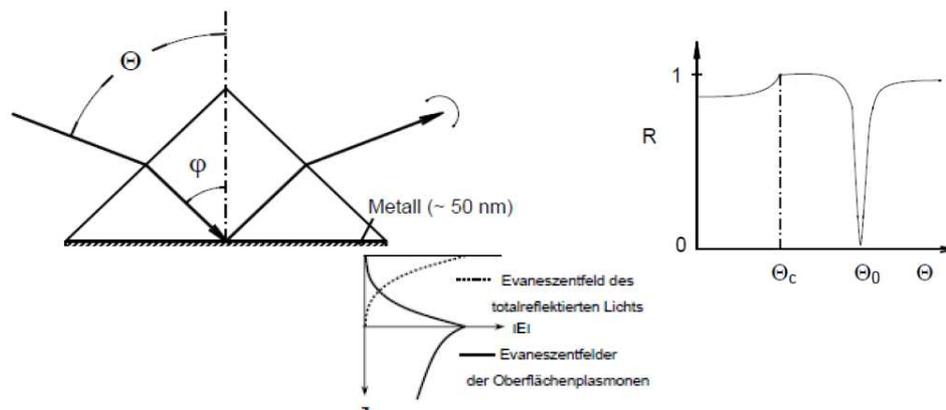
Unter der TIRE versteht man die Verwendung der spektroskopischen Ellipsometrie in Verbindung mit einer Kretschmann-Konfiguration, wie sie aus der Oberflächenplasmonresonanz (*engl.* „surface plasmon resonance“ (SPR)) Spektroskopie bekannt ist (*Abb. 3.4*). Diese Methode verbindet die Vorteile der spektroskopischen Ellipsometrie, wie z.B. akkurate, schnelle Messung, Bestimmung optischer Größen ( $d$  und  $n$ ) mit denen der Kretschmann-Geometrie, z.B. hohe Sensitivität bei der Charakterisierung von gasförmigen, opaquen Medien.<sup>[187, 188]</sup> Obwohl das Grundprinzip der TIRE schon lange bekannt ist (Azzam und Bashara 1987),<sup>[179, 188]</sup> wird die experimentelle Umsetzung erst seit kurzem, unter anderem von Arwin<sup>[187-192]</sup> und Nabok,<sup>[193-195]</sup> vorangetrieben.

Trifft der Lichtstrahl bei der TIRE von einem optisch dichteren Medium (Prisma,  $n_1$ ) auf die Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium ( $n_2$ ) wird sie nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz vom Einfallslot weg gebrochen. Vergrößert man den Einfallswinkel, so verläuft der gebrochene Strahl bei einem bestimmten Wert parallel zur Grenzfläche. Dieser Winkel wird Grenzwinkel der Totalreflexion oder auch kritischer Winkel  $\theta_c$  bezeichnet. Der kritische Winkel lässt sich mithilfe des Snelliusschen Brechungsgesetzes wie folgt berechnen:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (3.9)$$

Bei einem Einfallswinkel größer des kritischen Winkels  $\theta_c$  wird der Lichtstrahl hingegen vollständig an der Grenzfläche reflektiert. Die elektromagnetische Welle klingt allerdings an der Grenzfläche nicht schlagartig ab, sondern es bildet sich eine stehende Welle (gemäß der Maxwell-Gleichungen) auf der Oberfläche aus, die ebenfalls in das nachfolgende, optisch dünnere Material eindringt. Das elektrische Feld  $E$  nimmt dabei senkrecht zur Oberfläche exponentiell ab.<sup>[196]</sup> Das so genannte evaneszente Feld wiederum ist in der Lage resonant mit den Elektronen einer auf

dem Prisma befindlichen dünnen (20 - 50 nm) Metallschicht (z.B. Au, Ag, Cu, Al) zu koppeln und dadurch eine Plasmaschwingung anzuregen (Abb. 3.4).



**Abbildung 3.4.** Experimenteller Aufbau (Kretschmann-Konfiguration), wie er für die TIRE und die Oberflächenplasmonresonanz (SPR)-Spektroskopie verwendet wird.

Dieser gekoppelte Zustand (kollektive Schwingung der Leitungsbandelektronen) wird als Oberflächenplasmonresonanz bezeichnet. In den dünnen Metallfilmen breiten sich die Oberflächenplasmonen als elektromagnetische Oberflächenmoden senkrecht zur Oberfläche mit definierter Dispersion aus. Die Dispersion der Oberflächenwellen wiederum ist sehr stark von den Umgebungsbedingungen abhängig, insbesondere durch dielektrische Schichten, die an die Metallschicht angrenzen. Bereits wenige Monolagen (oder sogar nur eine!) einer molekularen Substanz reichen aus, um eine detektierbare Änderung der Plasmonwellenlänge hervorzurufen.

Am Detektor wird die Plasmonresonanz als Minimum in der Intensität des reflektierten Lichtstrahls bei entsprechender Wellenlänge bzw. entsprechendem Einfallswinkel wahrgenommen. Da bei der TIRE der Einfallswinkel konstant gehalten wird, ist auch der Impulsübertrag auf das Plasmon festgelegt und das Licht mit der geeigneten Energie bzw. Wellenlänge wird somit absorbiert. Die Plasmonschwingung erzeugt ein eigenes Feld, das mit dem evaneszenten Feld vergleichbar ist. Wegen des exponentiellen Abfalls in z-Richtung können effektiv nur Schichtdicken innerhalb dieses Abstands (Penetrationstiefe  $\delta_z$ ) nach folgender Gleichung erfasst werden.<sup>[197]</sup>

$$E = E_0 \cdot e^{-z/\delta_z} \quad (3.10)$$

Die Penetrationstiefe  $\delta_z$  in das zu untersuchende Medium kann dabei durch die Gleichungen 3.11 respektive 3.12 ermittelt werden kann.

$$\delta_z = \frac{d_z}{2} \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{d_z} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{(n_1 \sin \phi_1)^2 - n_2^2} \quad (3.12)$$

Für eine Glas/Luft-Grenzschicht ( $n_{1,\text{Glas}} = 1,5$ ;  $n_{2,\text{Luft}} = 1,0$ ) ergibt sich bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 633 \text{ nm}$  und einem Einfallswinkel von  $\phi_1 = 60^\circ$  somit eine Proben­tiefe  $d_z$  von 122 nm. Daraus ergibt sich wiederum eine Penetrationstiefe ( $\delta_z$ ) von 61 nm.<sup>[196]</sup>

Oberflächeplasmonen können nicht direkt an Luft/Metall oder Wasser/Metall-Grenzflächen erzeugt werden, da die Impulserhaltung (Stetigkeit der E-Felder entlang der Grenzfläche) nicht erfüllt werden kann.<sup>[187, 188, 198]</sup> Daher ist es zwingend notwendig, die Kopplung von Lichtwellen an Oberflächenplasmonen durch Prismen oder speziell auf die Oberfläche aufgebraachte optische Gitter zu erreichen.<sup>[198]</sup>

Streuprozesse durch Inhomogenitäten (z.B. Rauigkeiten) im Schichtsystem dissipieren die Plasmons­chwingungen und sollten deshalb möglichst ausgeschlossen werden.

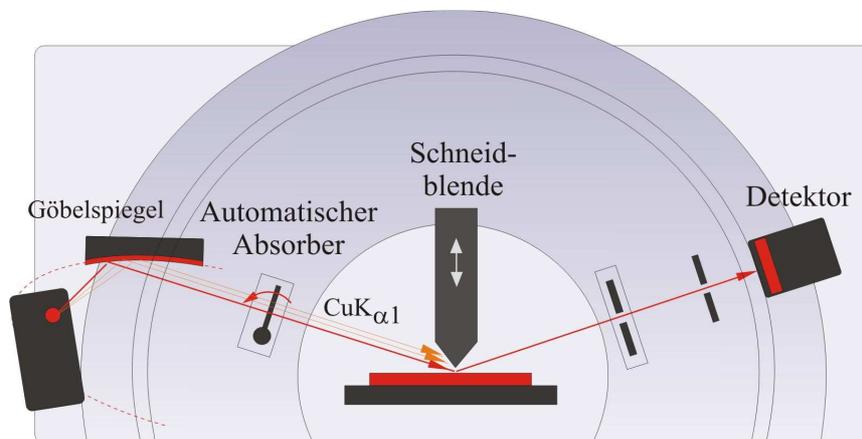
### 3.4 Röntgenreflektometrie (XR)

Die Röntgenreflektometrie (*engl.* „X-Ray Reflectometry“) ist eine etablierte zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung von Schichtdicke, Elektronendichte sowie Rauigkeit von amorphen oder kristallinen Einfach- und Mehrschichten von Festkörpern. Grundlage der Reflektion von Röntgenstrahlung an Grenzflächen ist der Unterschied in der Elektronendichte der benachbarten Schichten, der dem Brechungsindexunterschied in der „klassischen Optik“ (UV-VIS-IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums) entspricht.

Im Bereich sehr flacher Einfallswinkel bis zum kritischen Winkel ( $\theta < \theta_c \approx 0,2^\circ$ ) herrscht in Analogie zum Snelliusschen Brechungsgesetz Totalreflektion, da aus dem optisch dichteren Medium Luft ( $n_{\text{Luft}} \approx 1$ ) in ein Medium mit einem Brechungsindex  $n < 1$  eingestrahlt wird. Aus der Größe von  $\theta_c$  lässt sich die Schichtdicke  $\rho$  bestimmen. Für größere Winkel ( $\theta > \theta_c$ ) dringt der Röntgenstrahl in den Film ein und an den planparallelen Grenzflächen der Schichten mit unterschiedlichen optischen Konstanten ergeben sich winkelabhängige Schicht­dickeninterferenzen (Oszillatoren) und nicht wie in der optischen Spektroskopie frequenzabhängige

Schichtdickeninterferenzen. Gemäß der Braggschen Gleichung kommt es zur konstruktiven ( $d$  als ganzzahliges Vielfaches von  $\lambda$ ) bzw. destruktiven Interferenz. Aus der Periode der Interferenzen lassen sich die Schichtdicken und aus dem Abfall die Grenzflächenrauigkeiten auf der Basis der Fresnel-Gleichungen mit Hilfe eines geeigneten Computerprogramms modellieren. Die Schichtdicke, die Elektronendichte und die Rauigkeit werden dabei so variiert, dass eine optimale Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis besteht. Typische Messbereiche erstrecken sich von  $\theta = 0 - 5^\circ$ . Liegen in der Messung Interferenzen über einen großen Winkelbereich vor, so kann die Schichtdicke mit einer sehr großen Genauigkeit von weniger als einem Angström bestimmt werden.<sup>[199]</sup>

Neben der Genauigkeit bietet das Messverfahren gegenüber anderen optischen Methoden mit sichtbarem Licht den Vorteil, dass die optischen Eigenschaften im Röntgenbereich nicht mehr von Bindungseigenschaften der Gitterbausteine abhängen und dadurch die meisten Materialien für Röntgenstrahlung transparent sind ( $k < 10^{-6}$ ).<sup>[200]</sup> Aus diesem Grund lässt sich der komplexe Brechungsindex für Substanzen beliebig vorgegebener Stöchiometrie (auch für Metalle und Halbleiter) problemlos bestimmen und zur rechnerischen Simulation des Reflexionsverhaltens von Dünnschichten benutzen.



**Abbildung 3.5.** Schematischer Röntgenreflektometrie Messaufbau.<sup>[201]</sup>

Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau eines Röntgenreflektometers. Es besteht im Wesentlichen aus einem Goniometer, dem Detektor und einer Röntgenröhre, die unabhängig voneinander um den gemeinsamen Mittelpunkt (zu vermessende Probe) gedreht werden können. Die Probe muss so justiert werden, dass die Drehachse in der Probenoberfläche liegt. Der Detektor ist ein Szintillationsdetektor mit vorgeschaltetem Monochromator (Göbelspiegel) und

diversen Blenden. Diese dienen dazu, dass nur die relevante  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung den Detektor erreichen kann. Der Frequenzabsorber wird automatisch zugeschaltet, um den Detektor nicht zu übersteuern. Für weitere Informationen sei auf die einschlägige Literatur hingewiesen.<sup>[201-203]</sup>

Modifiziert man das Reflektometer mit einer geeigneten Heizzelle, so ist analog zu temperaturabhängigen ellipsometrischen Messungen die Bestimmung der thermischen Eigenschaften von dünnen Schichtsystemen möglich.

## 4. Ergebnisse & Diskussion

### 4.1 Synthese und Charakterisierung von arbeitsrelevanten Polymersystemen

#### 4.1.1 Polyester mit spezieller Architektur

Hochverzweigte Polyester sind bereits in einer großen Strukturvielfalt bekannt, angefangen von aromatischen über gemischt aromatisch-aliphatische bis zu aliphatischen Polymersystemen.<sup>[23, 24, 30, 33-35, 70]</sup>

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten hydroxylterminierten hochverzweigten Polyester mit unterschiedlicher Konstitution (aromatisch, aliphatisch, aromatisch-aliphatisch) werden in den folgenden Kapiteln hinsichtlich der Struktur ihres Polymerrückgrats unterteilt. Alle hochverzweigten (hvz.) Polyester wurden durch Schmelzpolykondensation bei hohen Temperaturen bzw. durch eine neu entwickelte Lösungsmittelpolykondensation unter milden präparativen Bedingungen dargestellt. Die Schmelzpolykondensation läuft grundsätzlich in zwei Stufen ab:

1. Oligomerisierung bei entsprechend hohen Temperaturen unter Inertgasbedingungen und
2. Fortführung der Reaktion im Vakuum bis hin zu hohen Molmassen.<sup>[23, 204]</sup>

Neben dem Einfluss der Reaktionstemperatur und des Katalysators haben Dauer und Qualität des Vakuums einen signifikanten Einfluss auf die Molmasse des Polymers. Temperaturschwankungen innerhalb des Reaktionsgemischs, verursacht durch dessen steigende Viskosität bzw. Fluktuationen im Vakuum, machen es schwierig Molmassen gezielt einzustellen. Ferner werden durch die hohen Reaktionstemperaturen chemische Nebenreaktionen wie z.B. Vernetzungen induziert.

Die Lösungsmittelpolymerisation hingegen läuft generell in einer Stufe ab, wobei ein wasserentziehendes und säureaktivierendes Kopplungsreagenz (Carbodiimid) unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, pH-neutral, Inertgasatmosphäre) zum Einsatz kommt. Das Molekulargewicht des Polymers kann mit dieser Synthesevariante bei gegebener Stoffmengenkonzentration über die Reaktionszeit eingestellt werden. Aufgrund der milden Präparationsbedingungen ist es möglich temperaturinduzierte Nebenreaktionen, die bei der Schmelzpolykondensation auftreten können, zu vermeiden.

Hydroxylterminierte hvz. Polyester bilden einen Schwerpunkt bei der Charakterisierung der glasartigen Dynamik in begrenzter Geometrie, da die Glas-temperatur in dünnen Filmen erheblich durch attraktive Grenzflächenwechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen Polymer und Substrat (natives SiO<sub>x</sub>) beeinflusst werden kann.

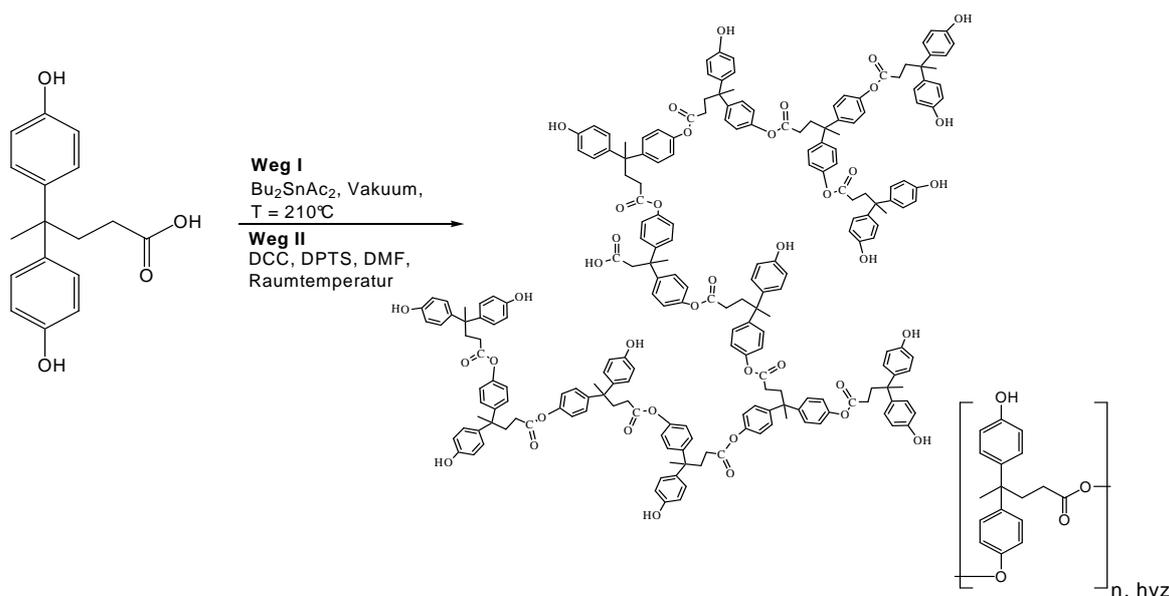
Neben der Darstellung von hydroxylterminierten Polyestern mit unterschiedlicher Konstitution (aromatisch, aromatisch-aliphatisch, aliphatisch) wurde durch polymeranaloge Modifizierungsreaktionen die Polarität des Polymers systematisch variiert. Grenzflächenwechselwirkungen können auf diese Weise gezielt eingestellt werden, welche sich wiederum auf die glasartige Dynamik auswirken können.

Um den Einfluss der Polymerarchitektur auf die Glasübergangtemperatur in begrenzter Geometrie zu studieren, wurde zum hochverzweigten aromatisch-aliphatischen Polyester ein lineares Pendant mittels Lösungsmittelpolykondensation dargestellt. Zusätzlich zur linearen und hochverzweigten Architektur wurde ein dendronisiertes Polymer mit linearer Polyacetoxystyrolkette sowie dendritischen aromatischen Einheiten synthetisiert.

#### *4.1.1.1 Hochverzweigte aromatisch-aliphatische Polyester*

Hawker et al. entwickelten als erste einen Syntheseweg für aromatisch-aliphatische Polyester (**aaHPOH**) auf der Basis von 4,4-Bis-(4'-hydroxyphenyl)valeriansäure und Cobalt(II)acetat als Katalysator.<sup>[205]</sup>

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das aromatisch-aliphatische AB<sub>2</sub>-Monomer (4,4-Bis-(4'-hydroxyphenyl)valeriansäure) zum einen in der Schmelze<sup>[43]</sup> mit Dibutylzinndiacetat als Katalysator, sowie in Lösung<sup>[206]</sup> unter milden Bedingungen polymerisiert (*Abb. 4.1*).



**Abbildung 4.1.** Synthesewege für die Darstellung von hochverzweigten aromatisch-aliphatischen Polyestern auf der Basis von 4,4-Bis-(4'-hydroxyphenyl)valeriansäure: Weg I: Schmelzpolykondensation bei hohen Temperaturen, Weg II: Lösungsmittelpolykondensation unter milden Bedingungen.

Da die Schmelzpolykondensation zur Darstellung von hvz. Polymeren bereits in vielfältiger Weise beschrieben worden ist, wird sie an dieser Stelle nicht näher diskutiert.<sup>[23, 24, 30, 34, 35, 43, 204, 207, 208]</sup>

Die Polykondensation in Lösung unter milden Präparationsbedingungen stellt hingegen für hvz. Polymerarchitekturen einen neuartigen Syntheseweg dar und wird deshalb im Folgenden ausführlich erörtert. Erstmals wurde dieser Syntheseweg von Moore und Stupp an linearen Polyestern mit *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (DIPC) als Kopplungsagens sowie 4-(Dimethylaminopyridin)-4-Toluolsulfonat (DPTS) als Katalysator zur Unterdrückung von Nebenreaktionen in Dichlormethan beschrieben.<sup>[209]</sup> Etwa 10 Jahre später wurde dieses Verfahren erstmals für photo- und thermolabile hvz. Poly(triazenester) angewendet, wobei die gewichtsmittlere Molmassen ( $M_w$ ) im Bereich von ca. 10.000 g/mol erreicht wurden.<sup>[210]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurde diese Polykondensationsvariante für die 4,4-Bis-(4'-hydroxyphenyl)valeriansäure adaptiert und bezüglich des Molekulargewichtes optimiert (Tabelle 4.1).<sup>[206]</sup> Systematisch wurden folgende experimentelle Parameter variiert:

a) Art der Kopplungsagenzien (*N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), *N,N'*-Carbonyldiimidazol (CDI) und *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (DIPC)), b) Lösungsmittel

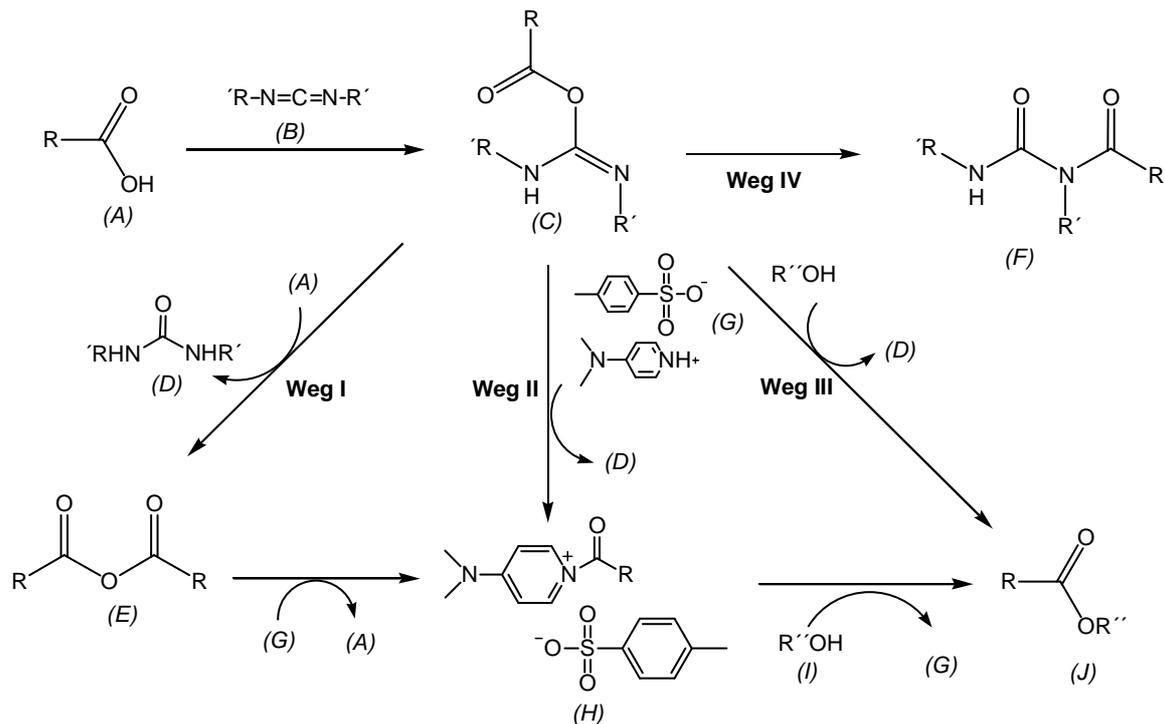
(Dimethylformamid, Dichlormethan/Pyridin), c) Katalysatoren (4-(Dimethylamino)pyridin)-4-Toluolsulfonat (DPTS), 1-Hydroxy-7-Azabenzotriazol (HOAt), 1,1,3,3-Tetramethyluronium-hexafluorphosphat (HATU) zur Unterdrückung der Bildung von Nebenprodukten wie z.B. *N*-Acylharnstoff.

Für das aromatisch-aliphatische AB<sub>2</sub>-Monomer erwies sich vor allem die Kombination aus DCC und DPTS gelöst in DMF bezüglich der Molmasse ( $M_w \sim 38.000$  g/mol) als effektivster Syntheseweg.<sup>[206]</sup>

Grundsätzlich ist der Reaktionsmechanismus der Lösungsmittelpolykondensation mit der sogenannten Steglich-Veresterung vergleichbar.<sup>[98]</sup> Die „reaktionsträge“ Carboxylgruppe (*A*) wird zunächst durch ein entsprechendes Carbodiimid (*B*) wie z.B. DCC aktiviert (vgl. Abb. 4.2). Die aktivierte Carboxylgruppe (*O*-Acylisoharnstoffintermediat) (*C*) kann durch nukleophilen Angriff eines Alkohols (*I*) direkt zum gewünschten Ester (*J*) reagieren (*Weg III*). Allerdings wird die Effektivität dieses Syntheseweges durch die irreversible Umlagerung des Aktivesters (*C*) zum *N*-Acylharnstoff (*F*) limitiert (*Weg IV*). Die Anwesenheit eines Acylierungskatalysators wie z.B. DPTS (*G*) kann diese Nebenreaktion durch Eingriff in den Reaktionsverlauf verhindern. Hierbei fällt ein entsprechendes Harnstoffderivat (*D*) irreversibel aus und ein weniger reaktiver *N*-Acylpyridiniumaktivester (*H*) entsteht (*Weg II*). Das reaktive Salz (*H*) kann wiederum mit einem Alkohol (*I*) zum entsprechenden Ester (*J*) abreagieren, wobei der Acylierungskatalysator DPTS zurückgebildet wird.

Bei einem Überschuss an Carboxylgruppen kann die aktivierte Säure (*C*) zum entsprechenden Anhydrid (*E*) reagieren (*Weg I*). Dessen Reaktivität ist mit der des Aktivesters (*C*) vergleichbar. Ein nucleophiler Angriff von DPTS überführt das Anhydrid (*E*) in den gegenüber Nebenreaktionen weniger anfälligen *N*-Acylpyridiniumaktivester (*H*). Gleichzeitig wird der Reaktionsmischung der Aktivester (*C*) entzogen und somit die Bildung von *N*-Acylharnstoff (*F*) unterbunden. Die Bildung der Harnstoffnebenprodukte (*D*) stellt sowohl beim *Reaktionspfad II* als auch *III* die Triebkraft der Reaktionen dar.

Aus dem Reaktionsmechanismus wird deutlich, dass die irreversible Umlagerung zu *N*-Acylharnstoff (*F*) effektiv inhibiert werden muss, damit Umsätze von > 98 % und somit Polyester mit entsprechendem Molekulargewicht erreicht werden können (vgl. Kap. 2.2.1).



**Abbildung 4.2.** Reaktionsmechanismus der Kondensation mit Carbodiimiden als wasserentziehendes Agens sowie DPTS als Acylierungskatalysator.

Der präparative Vorteil für beide Polymerisationsmethoden (Polykondensation in Schmelze bzw. in Lösung) liegt darin, dass das kommerziell erhältliche AB<sub>2</sub>-Monomer (4,4 Bis-(4'-hydroxyphenyl)valeriansäure) ohne Einführung von Aktivierungsgruppen direkt zu hydroxylterminiertem Polyester (aaHPOH) in guten Ausbeuten (bis zu 80 %) vollständig umgesetzt werden kann. Auch größere Ansätze (bis zu 50 g) konnten ohne Probleme mit beiden Synthesevarianten verwirklicht werden.

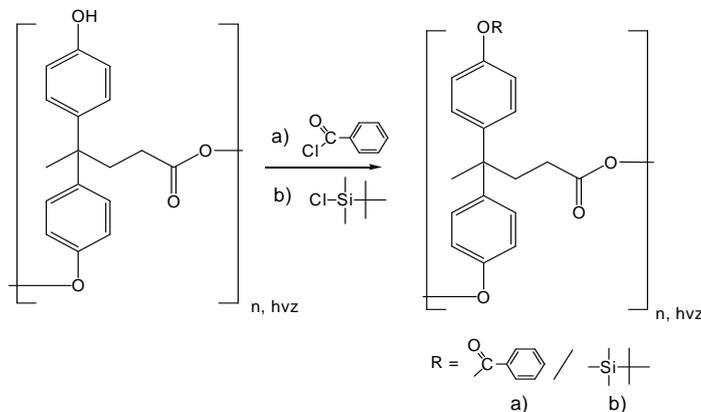
Im Vergleich zur klassischen Schmelzpolykondensation bei hohen Temperaturen hat die Lösungsmittelpolykondensation den wesentlichen Vorteil bei milden Reaktionsbedingungen abzulaufen. Aus diesem Grund werden temperaturinduzierte Nebenreaktionen (z.B. Eliminierungsreaktionen, Umlagerung zu Lactonen)<sup>[43, 208]</sup> bzw. potentielle Vernetzungsreaktionen vermieden. Nebenreaktionen, wie z.B. die Bildung von Zyklen, die bei starker Verdünnung vermehrt auftreten können, spielen unter diesen Reaktionsbedingungen keine signifikante Rolle.<sup>[41, 42]</sup> Ferner zeigte sich bei dieser Synthesevariante, dass die Molmassen gut einstellbar und reproduzierbar sind, da stark fluktuierende Reaktionsparameter wie z.B. die Güte des Vakuums, hohe Temperaturen und die Qualität der Durchmischung mit dem Umsatz limitiert werden konnten (Tabelle 4.1).

Auch für die Synthese von definiert abgestuften, alternierenden Blockcopolyestern erwies sich die Polykondensation in Lösung, im Gegensatz zur Schmelzpolykondensation, als vorteilhaft.<sup>[206]</sup>

Neben hydroxylterminierten aromatisch-aliphatischen Polyestern ist vor allem für die folgenden thermischen Studien die Variation der Polarität des Makromoleküls durch diverse funktionelle Gruppen (Benzoyl- und *tert.*-Butyldimethylsilylgruppen) von Interesse.

Hierbei war es wichtig, nahezu quantitative Umsätze zu erreichen. Wegen der hohen Dichte an funktionellen Gruppen, sowie der sterischen Abschirmung durch die Polymerarchitektur ist eine quantitative Modifizierung präparativ nicht einfach umsetzbar.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Hydroxylgruppen des aromatisch-aliphatischen Polyesters (aaHPOH) mittels effektiver Modifizierungsagenzien wie z.B. Benzoylchlorid und *tert.*-Butyldimethylsilylchlorid nahezu quantitativ (Umsatz > 98 %, gemäß NMR Spektroskopie) zu **aaHPOBz** bzw. **aaHPOSi** umgesetzt werden (*Tabelle 4.1*). In *Abbildung 4.3* sind die verwendeten polymeranalogen Umsetzungen schematisch dargestellt.



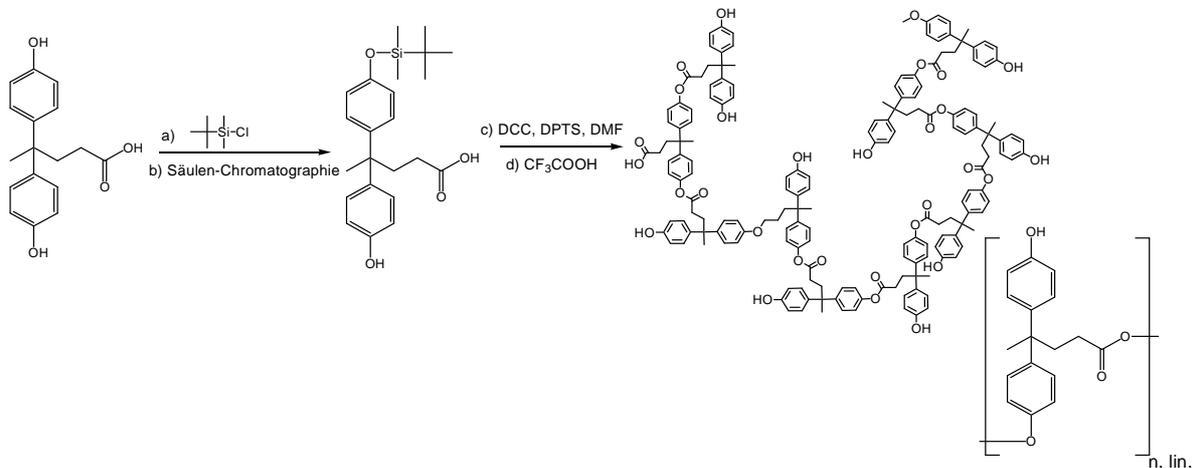
**Abbildung 4.3.** Polymeranalogue Umsetzungen a) mit Benzoylchlorid zu aaHPOBz, b) mit *tert.*-Butyldimethylsilylchlorid zu aaHPOSi.

#### 4.1.1.2 Lineare aromatisch-aliphatische Polyester

Um den Einfluss der Polymerarchitektur auf den Glasübergang in begrenzter Geometrie dünner Filme zu studieren, wurde neben dem in *Kapitel 4.1.1.1* diskutierten, hochverzweigten aromatisch-aliphatischen Polyester (aaHPOH), ein auf einem analogen Monomersystem basierender Polyester mit linearer Polymerarchitektur (**aaLPOH**) dargestellt (*Tabelle 4.1*).<sup>[211]</sup>

Durch selektives Schützen einer funktionellen Hydroxylgruppe der 4,4-Bis-(4'-hydroxyphenyl)valeriansäure mit *tert.*-Butyldimethylsilylchlorid, gelang es das AB<sub>2</sub>-Monomer in ein latentes AB-Monomer umzuwandeln und mittels Lösungsmittelpolykondensation zu einem linearen aromatisch-aliphatischen Polyester (**aaLPOSi**) mit einer gewichtsmittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 64.000 g/mol in guten Ausbeuten zu polymerisieren (Abb. 4.4).

Für einen hydroxylterminierten Polyester (**aaLPOH**) wurde in einem zusätzlichen Schritt durch saure Hydrolyse die TBDMS-Gruppen abgespalten. Jedoch wurden durch die sauren Präparationsbedingungen nicht nur die Schutzgruppen hydrolysiert, sondern auch die Molmasse des Polymers durch Esterhydrolyse erheblich verringert (Tabelle 4.1).



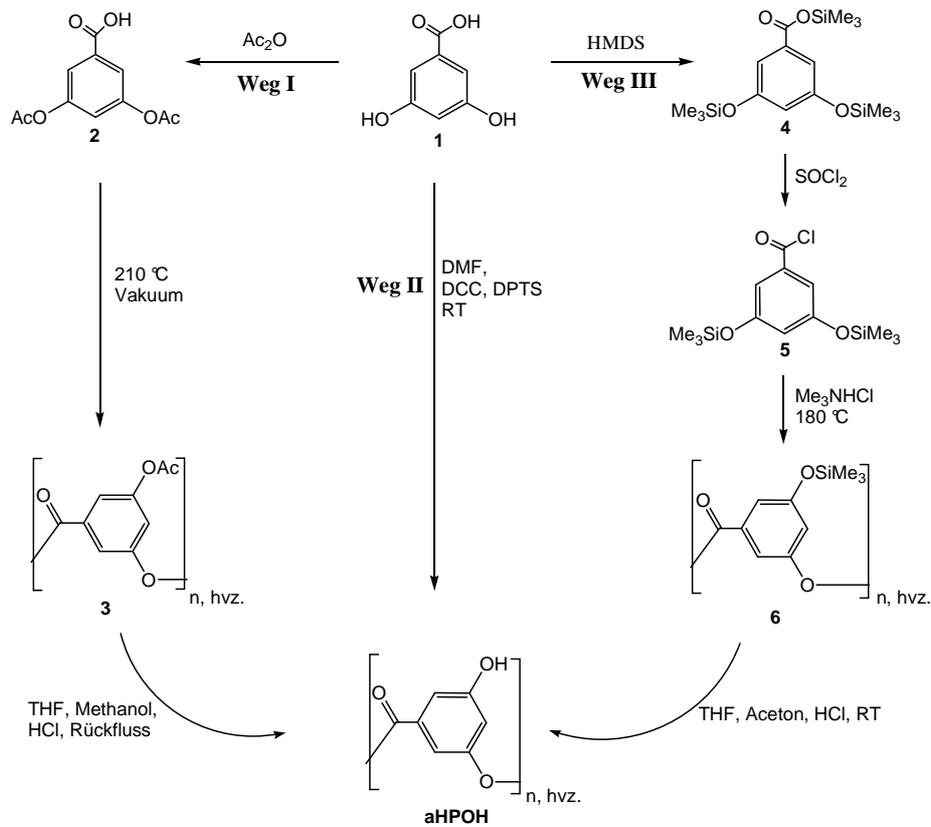
**Abbildung 4.4.** Syntheschema für den hydroxylterminierten, linearen aromatisch-aliphatischen Polyester (**aaLPOH**) auf der Basis von 4,4-Bis-(4'-hydroxyphenyl)valeriansäure.

#### 4.1.1.3 Hochverzweigte aromatische Polyester

Die hvz. vollaromatischen Polyester (**aHPOH**) wurden auf drei unterschiedlichen Synthesewegen aus dem entsprechendem AB<sub>2</sub>-Monomer (3,5-Dihydroxybenzoesäure) folgendermaßen dargestellt (Abb. 4.5):

- die Einführung von Acetoxy-Endgruppen und anschließende Polykondensation bei 180 °C nach Turner et al.<sup>[212]</sup> (Weg I),
- die von Kricheldorf et al.<sup>[42]</sup> eingeführte Aktivierung mittels Hexamethyldisilazan sowie Thionylchlorid und anschließende Schmelzpolykondensation nach Hawker et al.<sup>[213]</sup> (Weg III), sowie

c) die neu entwickelte Lösungsmittelpolykondensation bei milden präparativen Reaktionsbedingungen<sup>[214]</sup> (*Weg II*).



**Abbildung 4.5.** Reaktionsschema für die Darstellung von hochverzweigten aromatischen Polyestern mittels Schmelzpolykondensation nach Turner<sup>[215]</sup> (*Weg I*) und Hawker<sup>[213]</sup> (*Weg III*) sowie mittels der neu entwickelten Lösungsmittelpolykondensation (*Weg II*).

Der *Syntheseweg III* in *Abbildung 4.5* stellt die aufwendigste Synthesevariante dar.<sup>[213]</sup> Vor allem die destillative Aufreinigung des reaktiven Säurechlorids 5 ist wegen der hohen Reaktivität des Monomers präparativ nicht einfach. Hinsichtlich der Molmasse ( $M_w > 100.000\text{ g/mol}$ ) liefert dieser Syntheseweg jedoch die besten Resultate (*Tabelle 4.1*).

Die Synthesevariante (*Weg I*) nach Turner et al. ist präparativ wesentlich einfacher, liefert hingegen in der Regel geringere Molmassen.<sup>[215]</sup>

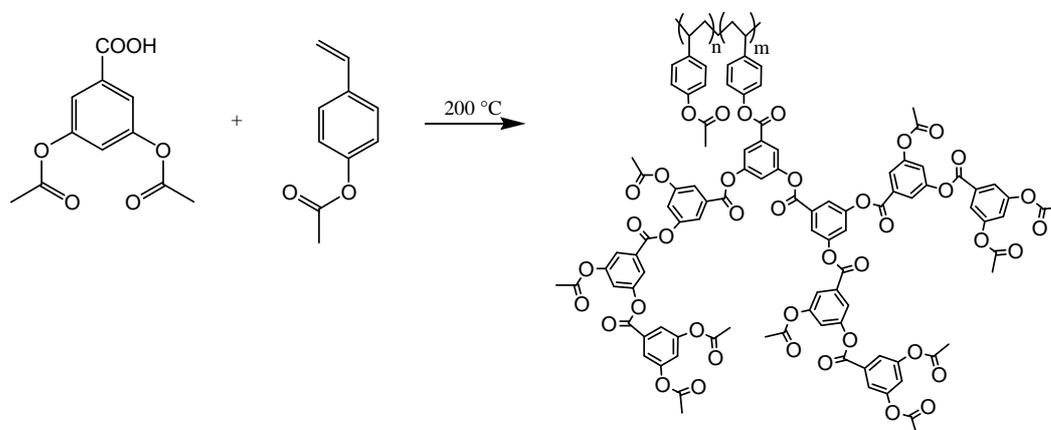
Werden hydroxyterminierte aromatische Polyester (aHPOH) gewünscht, so müssen bei beiden Synthesewegen (*Weg I* und *III*) die eingeführten Aktivierungsgruppen hydrolytisch abgespalten werden. Selbst bei milden Hydrolysebedingungen wird neben den Aktivierungsgruppen auch das Polymerrückgrat partiell hydrolysiert, was letztendlich eine Erniedrigung des Molekulargewichtes nach sich zieht (*Tabelle 4.1*).

Neben diesen Synthesewegen konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine neue Syntheseveriante (*Weg II*) entwickelt werden, das auf dem schon in *Kapitel 4.1.1.1* beschriebenen Prinzip der Lösungspolykondensation beruht.<sup>[214]</sup> Diesbezüglich wurde das AB<sub>2</sub>-Monomer direkt und ohne Einführung von Aktivierungsgruppen mit einem wasserentziehenden Kopplungsreagenz (Carbodiimid) bei milden Reaktionsbedingungen umgesetzt. Neben dem einfachen präparativen Aufwand (nur ein Syntheseschritt!) erwiesen sich vor allem die milden Reaktionsbedingungen bezüglich temperaturinduzierter Nebenreaktionen (Eliminierungs-, Vernetzungsreaktionen) als vorteilhaft. Hydroxylterminierte aromatische Polyester mit einer gewichtsmittleren Molmassen ( $M_w$ ) von bis zu 27.000 g/mol konnten mit guten Ausbeute (ca. 55 %) mit diesem simplen Syntheseweg dargestellt werden (*Tabelle 4.1*).<sup>[214]</sup> Zyklisierungsreaktionen, wie sie bei starker Verdünnung auftreten können, spielen in diesem Fall keine signifikante Rolle.<sup>[41, 42]</sup>

#### 4.1.1.4 Lineares Polyacetoxystyrol mit dendritischen Polyestergruppen

Neben rein linearen und hochverzweigten Polymersystemen ist es interessant dendronisierte Polymere, bestehend aus einer linearen Hauptkette und dendritischen Seitengruppen, bezüglich der Glasübergangstemperatur in begrenzter Geometrie zu untersuchen.

Aus diesem Grund wurde ein dendronisiertes Polyacetoxystyrol mit hochverzweigten aromatischen Polyestergruppen (**Dendrigraft**) synthetisiert. 3,5-Diacetoxybenzoesäure sowie 4-Acetoxystyrol wurden ohne zusätzlichen Katalysator oder Radikalstarter in der Schmelze bei 200 °C polymerisiert (A bb. 4.6).<sup>[198]</sup>



**Abbildung 4.6.** Syntheschema für das dendronisierte Polyacetoxystyrol (*Dendrigraft*).

Definierte dendronisierte Polyacetoxystyrole mit einer gewichtsmittleren Molmasse von bis zu 110.000 g/mol konnten unter diesen simplen Präparationsbedingungen dargestellt werden (*Tabelle 4.1*). Mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Studien konnte die kovalente Anbindung von dendritischen Einheiten an das lineare Polyacetoxystyrol nachgewiesen werden (vgl. *Experimenteller Teil*). Detaillierte Angaben zum Verzweigungsgrad der dendritischen Einheiten konnten jedoch wegen komplexer Überlagerung der Signale im NMR Spektrum nicht gemacht werden.

#### 4.1.1.5 Hochverzweigte aliphatische Polyester

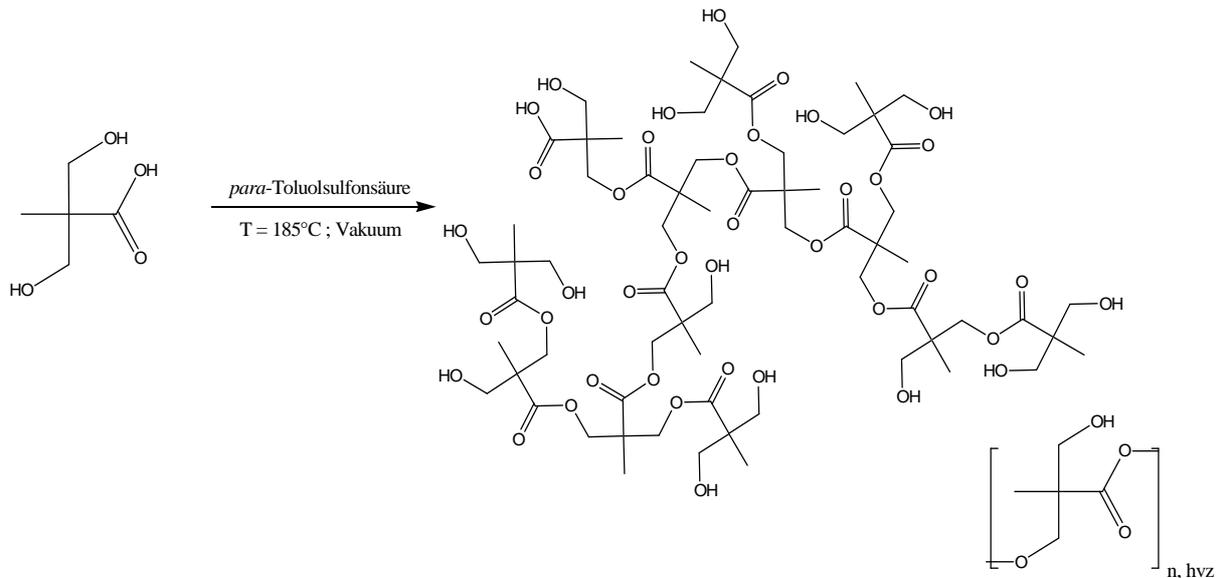
Aliphatische Polyester wurden bereits ausgiebig studiert und werden seit geraumer Zeit von der Firma Perstorp unter dem Handelsnamen Boltron<sup>®</sup> vertrieben.<sup>[43, 70, 216, 217]</sup> Die kommerziell erhältlichen aliphatischen Polyester sind allerdings auf kleine Molmassen ( $M_w \leq 8000$  g/mol) begrenzt, was ihr Anwendungspotenzial wesentlich limitiert.<sup>[218]</sup>

Die Schmelzpolykondensation bei hohen Temperaturen ( $\sim 180$  °C) durch saure Katalyse von *para*-Toluolsulfonsäure führt zu guten Ergebnissen.<sup>[70, 207]</sup> Mit Hilfe dieser Synthesevariante lassen sich hvz. aliphatische Polyester (alHPOH) mit einer gewichtsmittleren Molmasse von maximal 15.000 g/mol erzielen. Durch die hohen Temperaturen werden jedoch Nebenreaktionen wie z.B. Veretherungen und Umesterungen induziert, welche letztendlich zu inter- und intramolekularen Vernetzungen führen können.<sup>[43]</sup> Aus diesem Grund wurde nach experimentellen Alternativen gesucht.

Die Lösungsmittelpolymerisation unter milden Bedingungen (vgl. *Kap. 4.1.1.1*) misslang hauptsächlich wegen der Flexibilität des Polymerrückgrats und der dadurch favorisierten Zyklisierungsreaktionen.<sup>[41]</sup>

Die selektive Aktivierung mit HMDS und Thionylchlorid sowie anschließender Polykondensation in der Schmelze nach dem Syntheschema von Hawker et al.<sup>[213]</sup> führte lediglich zu Polymeren mit geringer Molmasse ( $M_w < 5.000$  g/mol).

Demnach liefert die Schmelzpolykondensation mit *para*-Toluolsulfonsäure als Katalysator bezüglich der Molmasse die besten Ergebnisse. Aus diesem Grund wurden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten aliphatischen Polymere in der Schmelze polykondensiert (*Abb. 4.7*).



**Abbildung 4.7.** Syntheschema des hochverzweigten aliphatischen Polymers (alHPOH).

Um die Polarität des Moleküls zu variieren, wurden in einem separaten Syntheseschritt die Hydroxylgruppen mit Acetylchlorid nahezu quantitativ (~ 99 %, gemäß NMR Spektroskopie) zu alHPOAc umgesetzt werden (Tabelle 4.1).

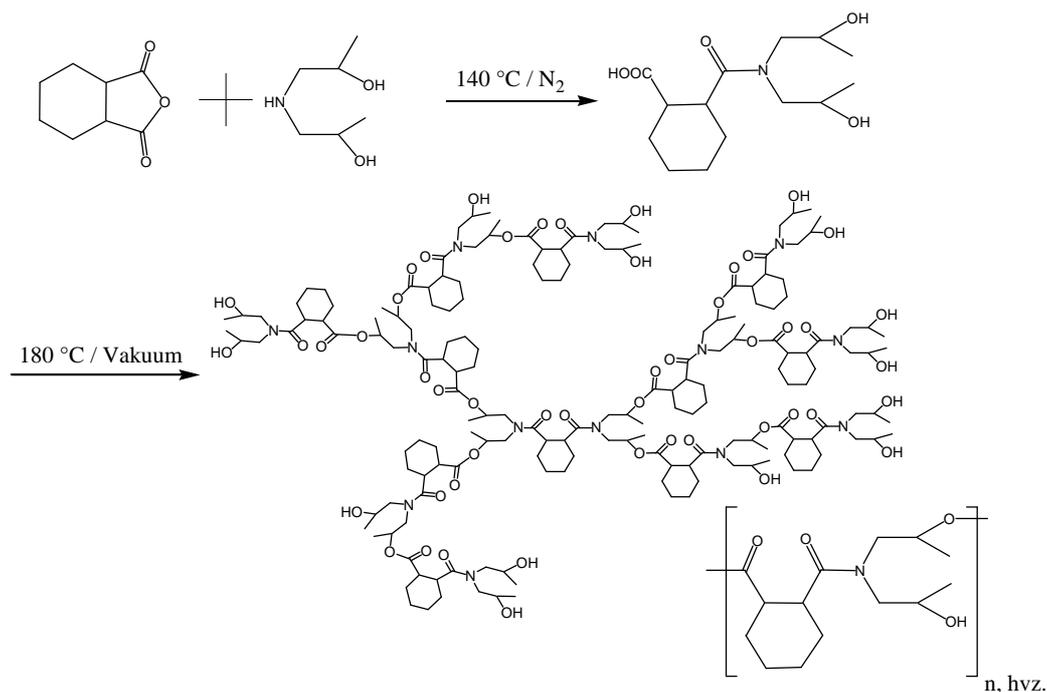
#### 4.1.1.6 Hochverzweigte Polyesteramide

Starke attraktive Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Wechselwirkungen) sind zwischen Polyesteramiden und nativem Siliziumoxid als Substrat zu erwarten. Diese Wechselwirkungen können die glasartige Dynamik in dünnen Filmen erheblich einschränken.

Unterschiedliche dendritische Polyesteramide werden von der Firma DSM unter dem Namen Hybrane™ mit Molmassen ( $M_n$ ) kleiner als 5.000 g/mol und einer Molmassenverteilung von 3 - 4 vermarktet.<sup>[219]</sup> Generell wird in einer Vorstufe aus einem Anhydrid (Bernsteinsäure-, Phthalsäure-, Hexahydrophthalsäureanhydrid) mit Bis(2-hydroxypropyl)amin ein adäquates  $AB_2$ -Monomer *in-situ* bei 140 °C synthetisiert (Abb. 4.8). Dieses  $AB_2$ -Monomer wird in einem weiteren Schritt bei 180 °C im Vakuum unter Bildung eines hochreaktiven Oxazolinium-Intermediates polymerisiert.<sup>[220, 221]</sup>

Da die kommerziell erhältlichen Polyesteramide nicht den Anforderungen entsprachen (zu kleine Molmassen), wurden im Rahmen dieser Arbeit mit

Phthalsäureanhydrid und Bis(2-hydroxypropyl)amin hochverzweigte Polyesteramide mit einer gewichtsmittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 14.000 bis 31.000 g/mol mit einer für diesen Reaktionsweg typisch hohen Molmassenverteilung (3,0 – 9,0) dargestellt (Tabelle 4.1). Ein erhebliches Problem dieses Syntheseweges stellen allerdings temperaturinduzierte Vernetzungsreaktionen dar. Aus diesem Grund wurde 2008 von Fang et al. eine Synthesemethode für Polyesteramide in verdünnter Lösung entwickelt.<sup>[222]</sup> Dabei wird abgespaltenes Wasser azeotrop mit Xylol als Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Durch die langsame Zugabe (engl. „slow-monomer-addition“) von Hexahydrophthalsäureanhydrid zur verdünnten Bis(2-hydroxypropyl)amin-Lösung konnten im Rahmen dieser Arbeit gewichtsmittlere Molmassen bis zu 260.000 g/mol mit einer typisch breiten Molmassenverteilung von 2,0 – 3,0 in guten Ausbeuten (~ 85 %) synthetisiert werden (Tabelle 4.1). Ferner wurde durch die starke Verdünnung und die geringere Reaktionstemperatur die Bildung von Netzwerken erheblich reduziert.

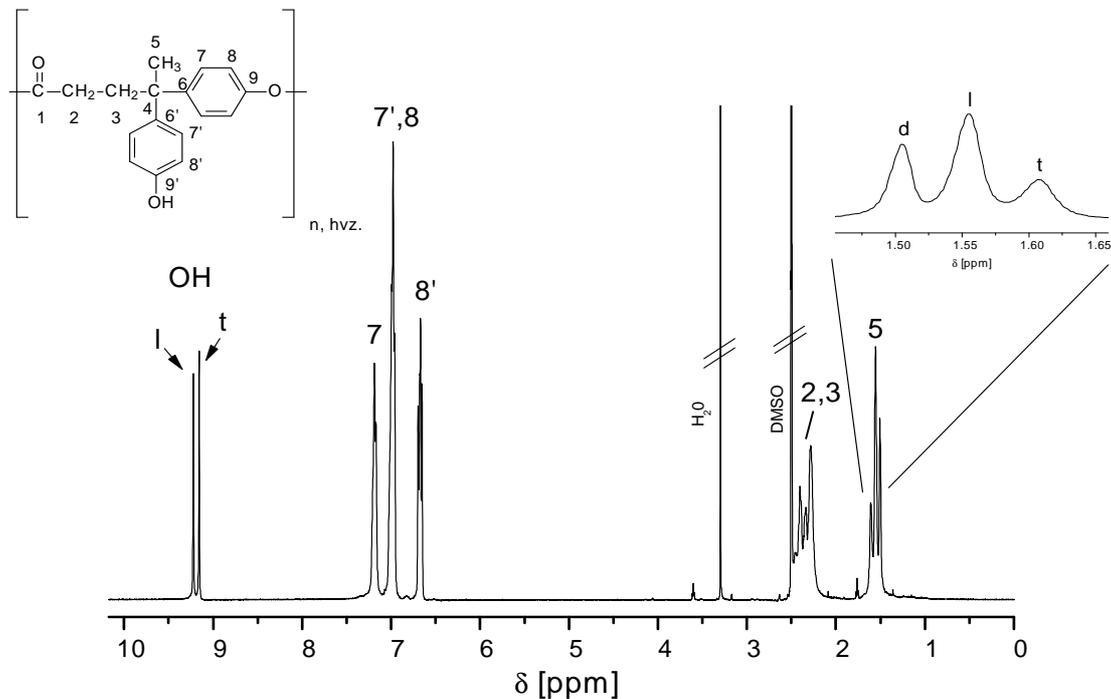


**Abbildung 4.8.** Reaktionsschema des hochverzweigten Polyesteramids (HPAOH).

#### 4.1.1.7 Charakterisierung

Die strukturelle Aufklärung von komplexen Polymerstrukturen mittels **NMR Spektroskopie** ist heutzutage unentbehrlich. Für die Lösungsmittelpolymerisation zur Darstellung von Polyestern war es wichtig, das Produkt von seinen

Verunreinigungen, wie z.B. Harnstoffderivaten, nicht umgesetztem Carbodiimid und Acylierungskatalysator (DPTS), zu separieren. Solche Verunreinigungen können die Glastemperatur in dünnen Filmen z.B. durch temperaturinduzierte Nebenreaktionen oder als Weichmacher signifikant beeinflussen.<sup>[138, 140, 223]</sup> Die Separation der Verunreinigungen ist bei hochverzweigten Polymeren aufgrund der verzweigten Polymerarchitektur, der enormen Dichte an funktionellen Gruppen, sowie der damit verbundenen stark ausgeprägten Wechselwirkungen kompliziert. In *Abbildung 4.9* soll repräsentativ für alle anderen Polyester das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum für ein in Lösung hergestelltes aaHPOH gezeigt werden. Das Spektrum bestätigt die vermutete strukturelle Zusammensetzung und zeigt, dass außer marginalen Lösungsmittelresten (THF), die durch adäquate Temperprozeduren entfernt werden können, keine Verunreinigungen des vorhanden sind.



**Abbildung 4.9.** <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (DMSO-d<sub>6</sub>) für einen in Lösung polymerisierten hvz. aromatisch-aliphatischen Polyester (aaHPOH) mit entsprechender Signalzuordnung (*l* = linear, *d* = dendritisch, *t* = terminal).<sup>[69]</sup>

Für hvz. Polymere ist vor allem die Bestimmung des Verzweigungsgrades (DB) von Bedeutung (vgl. Kap. 2.1). In *Abb. 4.9* liegen die Protonensignale der einzelnen Struktureinheiten (linear, dendritisch, terminal) voneinander separiert vor und können daher zur Berechnung des Verzweigungsgrades herangezogen werden.<sup>[69]</sup> Die Evaluierung des Verzweigungsgrades variiert durch die divergierende

Zusammensetzung der Polymere und muss deshalb für jedes Polymersystem spezifisch bestimmt werden.<sup>[44, 45, 69]</sup>

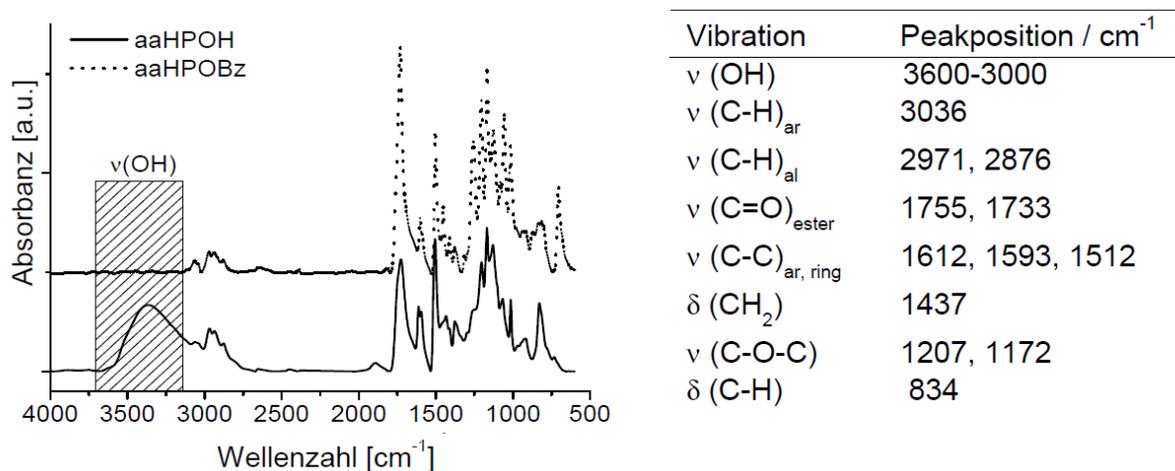
Neben der strukturellen Aufklärung mittels NMR Spektroskopie ist die Bestimmung der Molmasse und der Molmassenverteilung mittels **Gelpermeationschromatographie GPC** für die makromolekulare Chemie von essentieller Bedeutung. Bei der Untersuchung von hvz. Polymeren treten allerdings unterschiedliche Probleme auf, welche bereits in *Kapitel 3* diskutiert wurden.<sup>[161-164, 173]</sup> Die Molmassendetektion mittels Lichtstredetektor führt bei kleinen Molekülen zu ausgeprägter Streuung des eingestrahlten Lichtes, wodurch die zahlenmittleren Molmassen zu hoch und dementsprechend die daraus ermittelten Molmassenverteilungen ( $M_w/M_n$ ) zu niedrig ermittelt werden.<sup>[171]</sup> Deswegen wurde in der vorliegenden Arbeit eine probenspezifische Kalibrierung durchgeführt, bei der der lineare Bereich der Kalibrierbeziehung (Molmasse vs. Elutionsvolumen) in den hoch- und niedermolekularen Bereich der Probe verlängert wurde. Dieses Verfahren führt zu verlässlichen und akkuraten zahlenmittleren Molmassen sowie Polydispersitäten (*Tabelle 4.1*).<sup>[171]</sup>

Probleme taten sich auch auf durch das Auftreten von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen. Vor allem hydroxylterminierte aromatische Polyester (aHPOH) zeigten ausgeprägte Wechselwirkungen in THF. Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen führten zu Aggregation und zu Absorption der Polyester am Säulenmaterial der GPC. Dieses Verhalten äußerte sich in einem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Elutionsvolumen und letztendlich sowohl zu fehlerhaften Molmassen als auch zu fehlerhaften Molmassenverteilungen.<sup>[214]</sup> Um die Wechselwirkungen zu reduzieren wurde ein polares Lösungsmittelgemisch, bestehend aus DMAc und LiCl, eingesetzt. Ferner wurde eine speziell für sehr polare Substanzen entwickelte Säule (PolarGel, Polymer Laboratories, UK) verwendet. Unter diesen Bedingungen konnten reproduzierbare, Molekulargewichte und Molmassenverteilungen für aaHPOH bis zu einer Molmasse ( $M_w$ ) von etwa 100.000 g/mol ermittelt werden (*Tabelle 4.1*).<sup>[214]</sup> Bei der Untersuchung von größeren Polymeren mit entsprechend erhöhter Polarität können die attraktiven Wechselwirkungen durch diese Maßnahmen allerdings nicht ausreichend reduziert werden.

Eine Alternative liefert die **asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung** (A4F), bei der die Moleküle durch einen Lösungsmittelquerfluss aufgrund ihres

hydrodynamischen Volumens separiert und sukzessiv detektiert.<sup>[171, 224, 225]</sup> Die marginalen Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und der Membran können vernachlässigt werden. Nachteilig wirkt sich hierbei allerdings die Durchlässigkeit der Membran aus, wodurch kleinere Moleküle abgespült werden, während eine systematische Trennung der großen Teilchen erfolgt. Dies kann bei breit verteilten Proben gerade im niedermolekularen Bereich problematisch sein, da durch diesen Fraktionierungsprozess die Polydispersität signifikant beeinflusst wird.<sup>[171]</sup> Die Bestimmung der Molmasse sowie der Molmassenverteilung bei multifunktionellen Polymeren mittels GPC oder A4F ist dementsprechend keine „*ad-hoc*-Methode“, sondern verlangt umfassende analytische Erfahrung.

Die **FT-IR Spektroskopie** bietet sich vor allem bei der strukturellen Identifizierung von charakteristischen Gruppen an. In *Abbildung 4.10* ist die vollständige Abnahme der Hydroxylbanden ( $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ) durch die chemische Modifizierung von aaHPOH mit Benzoylchlorid zu aaHPOBz dargestellt. Eine Quantifizierung ist an dieser Stelle aufgrund fehlender Kalibrierung nicht vorgenommen worden. Daneben können den anderen Banden im FT-IR Spektrum spezifische funktionelle Gruppen zugeordnet werden, wie sie in *Abbildung 4.10* dargestellt sind.

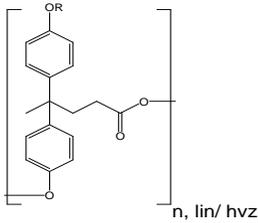
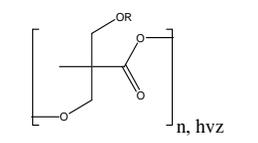
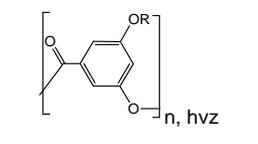
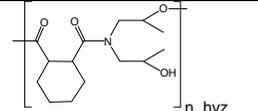


**Abbildung 4.10.** FT-IR Spektren des hydroxylterminierten aaHPOH sowie des mit Benzoylchlorid geschützten aaHPOBz mit entsprechender Signalzuordnung (siehe Tabelle).

Die thermischen Eigenschaften der Polymere wurden mittels dynamischer Differentialkalorimetrie (engl. „Dynamic Scanning Calorimetry“ **DSC**) und der Thermogravimetrie (engl. „Thermalgravimetric Analysis“ **TGA**) bestimmt. Die DSC-Studien zeigen, dass die synthetisierten hvz. Polyester vollständig amorph sind. Die

bei linearen Polyestern oft beobachtete Teilkristallinität wird durch die irreguläre globulare Topologie verhindert.<sup>[98]</sup> Die Glasübergangstemperaturen dieser Polymere variieren in einem Bereich von 0 °C für aliphatische Polyester bis hin zu 220 °C bei aromatischen Polyestern (*Tabelle 4.1*). Neben der deutlichen Abhängigkeit der Glastemperatur von der Flexibilität des Polymerrückgrats und der Molmasse ist zusätzlich eine Abhängigkeit von der eingeführten terminalen Gruppe zu erkennen. Durch Variation der Konstitution, der funktionellen Gruppen und Molmassen konnte eine Vielzahl von unterschiedlichen Polyestersystemen für die systematische Charakterisierung der Glasübergangstemperatur in dünnen Filmen bereitgestellt werden. In *Tabelle 4.1* sind einige, der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten, Polyester, sowie deren Charakterisierungsergebnisse zum Vergleich dargestellt.

Tabelle 4.1. Experimentelle Ergebnisse repräsentativer Polyester

Probe	Polymer	Endgruppen	Synthesebedingungen	GPC M <sub>n</sub> [g/mol]	GPC M <sub>w</sub> [g/mol]	GPC M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	A4F M <sub>w</sub> [g/mol]	T <sub>g</sub> [°C]	DB <sub>Frey</sub>
 n, lin/ hvz	aaHPOH_1	OH	2h 215°C Ar; 4,5h Vak. <sup>a)</sup>	1500	9300	5,8	--	106	49%
	aaHPOH_2	OH	2h 215°C Ar; 5h Vak. <sup>a)</sup>	8000	20000	2,5	--	116	46%
	aaHPOH_3	OH	DCC, DPTS, DMF <sup>b)</sup>	14000	38000	2,7	--	138	50%
	aaHPOH_4	OH	DCC, DPTS, DMF <sup>b)</sup>	8800	35200	3,2	--	125	49%
	aaHPOH_5	OH	DCC, DPTS, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	22000	17000	1,9	--	120	54%
	aaHPOH_6	OH	DCC, HOAt, DMF <sup>b)</sup>	2200	4600	2,1	--	--	55%
	aaHPOH_7	OH	DCC, HATU, DMF <sup>b)</sup>	3200	6600	2,1	--	119	54%
	aaHPOH_7	OH	CDI, DMF <sup>b)</sup>	1600 <sup>a)</sup>	2500	1,8 <sup>l)</sup>	--	--	50%
	aaHPOH_8	OH	DIPC, DPTS, DMF <sup>b)</sup>	3600	9500	2,6	--	--	45%
	aaHPOBz	OBz	Benzoylchlorid, THF	8000	35500	4,4	--	106	50%
	aaHPOSi	OTBDMS	TBDMSCl, Imidazol, THF	8600	24200	2,8	--	97	50%
aaLPOH	OH	CF <sub>3</sub> COOH, THF	3100	6500	2,1	--	110	0%	
aaLPOSi	OTBDMS	DCC, DPTS, DMF	19400	64000	3,3	--	115	0%	
 n, hvz	alHPOH_1	OH	2h 175°C Ar; 5,5h Vak. <sup>c)</sup>	4700	12900	2,7	--	31	47%
	alHPOH_2	OH	2h 180°C Ar; 6h Vak. <sup>c)</sup>	2500	8400	3,4	--	29	43%
	alHPOH_3	OH	2h 180°C Ar; 8h Vak. <sup>c)</sup>	2900	13100	4,5	--	34	45%
	alHPOH_4	OH	4h 180°C Ar; 4,5h Vak. <sup>c)</sup>	7800	14000	3,8	--	13	46%
	alHPOH_5	OH	1,5h 180°C Ar; 2,5 Vak. <sup>c)</sup>	3200	14800	4,6	--	27	44%
	alHPOAc	OAc	Acetylchlorid, TEA, THF	4300	15300	3,6	--	0,6	45%
 n, hvz	aHPOH_1	OH/Ac	30min 210°C Ar; 2h 210°C Vak. <sup>d)</sup>	1490	9400	6,3	16800	197	51%
	aHPOH_2	OH	NEt <sub>3</sub> Cl, 180°C Ar <sup>e)</sup>	42000	240.000	5,7	254.000	217	60%
	aHPOH_3	OH	DCC, DPTS, DMF <sup>f)</sup>	8500	27200	3,2	25600	218	60%
	aHPOH_4	OH	DCC, DPTS, DMF <sup>f)</sup>	9300	27100	2,9	--	215	61%
	aHPOH_5	OH	DCC, DPTS, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>f)</sup>	7200	16600	2,3	--	212	59%
	aHPOH_6	OH	DIPC, DPTS, DMF <sup>f)</sup>	340 <sup>a)</sup>	550	1,6 <sup>l)</sup>	--	--	--
	aHPOH_7	OH	CDI, DMF <sup>f)</sup>	710 <sup>a)</sup>	1500	2,1 <sup>l)</sup>	--	--	--
	Dendrigraft	OAc	1,5h 200°C Ar; 2h 200°C Vak. <sup>g)</sup>	47650	109.600	2,3	--	123	--
 n, hvz	HPAOH_1	OH	10min 120°C Ar; 180°C 60min Vak. <sup>h)</sup>	3500	31100	8,9	--	91	k)
	HPAOH_2	OH	10min 120°C Ar; 180°C 30min Vak. <sup>h)</sup>	4100	14100	3,4	--	90	k)
	HPAOH_3	OH	4h 65°C Xylol; 3h 140°C <sup>i)</sup>	148.000	259.000	1,8	--	81	k)
	HPAOH_4	OH	4h 65°C Xylol; 1h 140°C <sup>j)</sup>	1500	4600	3,1	--	75	k)

a) Polymerisation in der Schmelze nach Schallausky<sup>[226]</sup>; b) Lösungsmittelpolykondensation<sup>[206]</sup>; c) Polymerisation in der Schmelze nach Schmaljohann<sup>[207]</sup>; d) Polymerisation in der Schmelze nach Turner et al.<sup>[215]</sup>; e) Polymerisation in der Schmelze nach Hawker et al.<sup>[213]</sup>; f) Lösungsmittelpolykondensation<sup>[214]</sup>; g) Polymerisation in der Schmelze nach Lam et al.<sup>[227]</sup>; h) Polymerisation nach Froehling<sup>[228]</sup>; i) Polymerisation nach Fang et al.<sup>[222]</sup>; j) keine probenspezifische Kalibrierung möglich, k) komplexe Überlagerung von Protonensignale, DB über NMR Spektroskopie nicht möglich.<sup>[222]</sup>

#### 4.1.2 Polystyrole mit spezieller Architektur

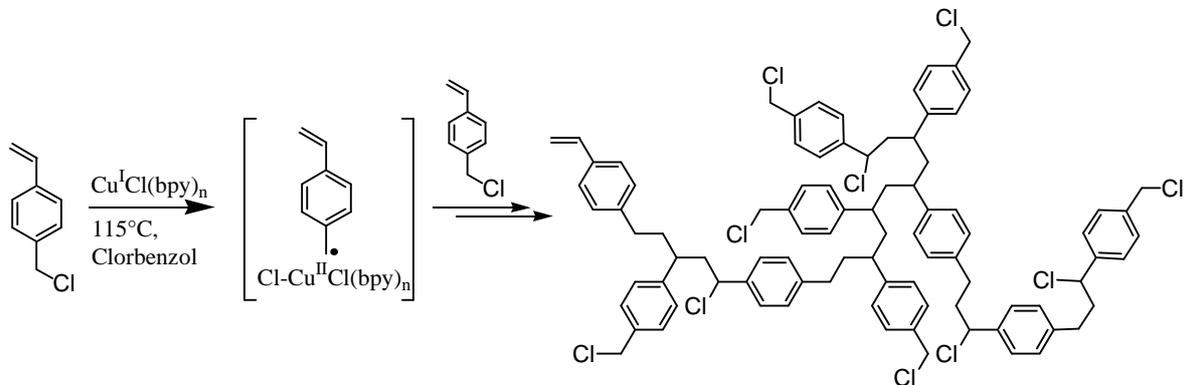
Um den Einfluss der Polymerarchitektur auf die glasartige Dynamik in dünnen Filmen zu studieren, bieten sich Polystyrolsysteme mit unterschiedlicher Architektur an. Sowohl lineare als auch sternförmige Polystyrole sind in vielfältiger Weise kommerziell erhältlich. Ein hochverzweigtes Polystyrolpendant ist jedoch nicht käuflich zu erwerben und muss aus diesem Grund selbstständig synthetisiert werden. Des Weiteren bot sich an, durch polymeranaloge Modifizierungsreaktionen die Polarität des Polymers systematisch zu variieren und damit unterschiedliche Grenzflächenwechselwirkungen zwischen Polymer und Substrat, welche die Glastemperatur in begrenzter Geometrie beeinflussen können, zu generieren. Ergänzend zu den linearen, sternförmigen und hochverzweigten Polystyrolen wurden oberflächenimmobilisierte und nicht immobilisierte Hypersterne (hochverzweigte Polystyrolkerne mit linearen Armen) dargestellt.

##### 4.1.2.1 Hochverzweigte Polystyrolerivate

Einige der in diesem Kapitel beschriebenen Polystyrolsysteme sind von Frau Ulrike Georgi, im Rahmen ihrer Diplomarbeit mit dem Titel „Synthese hochverzweigter Polystyrolerivate und deren Charakterisierung mittels temperaturabhängiger spektroskopischer *vis*-Ellipsometrie“, ausführlich diskutiert worden.<sup>[229]</sup> Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit nur die arbeitsrelevanten und noch nicht diskutierte Polymersysteme beschrieben.

Neben der in *Kapitel 4.1.1* erwähnten Polykondensation erfreut sich die selbstkondensierende Vinylpolymerisation (SCVP) großer Beliebtheit zur Darstellung von hochverzweigten Polymersystemen. Wie in *Kapitel 2.2.5* ausführlich diskutiert, basiert die SCVP auf einem Monomersystem mit zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen: *a*) eine Vinylgruppe, sowie *b*) eine latente initiiierende Gruppe. In Abhängigkeit von der Natur des Inimers sind demnach unterschiedliche Polymerisationsvarianten möglich. Diese AB\*-Inimere erlauben zum einen Kettenwachstumsreaktionen über die Vinylgruppe. Zum anderen kann gleichzeitig ein stufenartiges Wachstum der Polymere über die Addition zweier Polymermoleküle stattfinden. Beide Reaktionsmechanismen treten dabei als Konkurrenzreaktionen auf und resultieren in einer verzweigten Polymerstruktur und einer hohen Polydispersität.

In dieser Arbeit wurde das Poly(4-vinylbenzylchlorid) [P(4-VBC)] über kontrolliert radikalische Polymerisationsvarianten (ATRP sowie verwandte Mechanismen) dargestellt (Abb. 4.11).



**Abbildung 4.11.** Selbstkondensierende Vinylpolymerisation (SCVP) von 4-Vinylbenzylchlorid unter ATRP-Bedingungen.

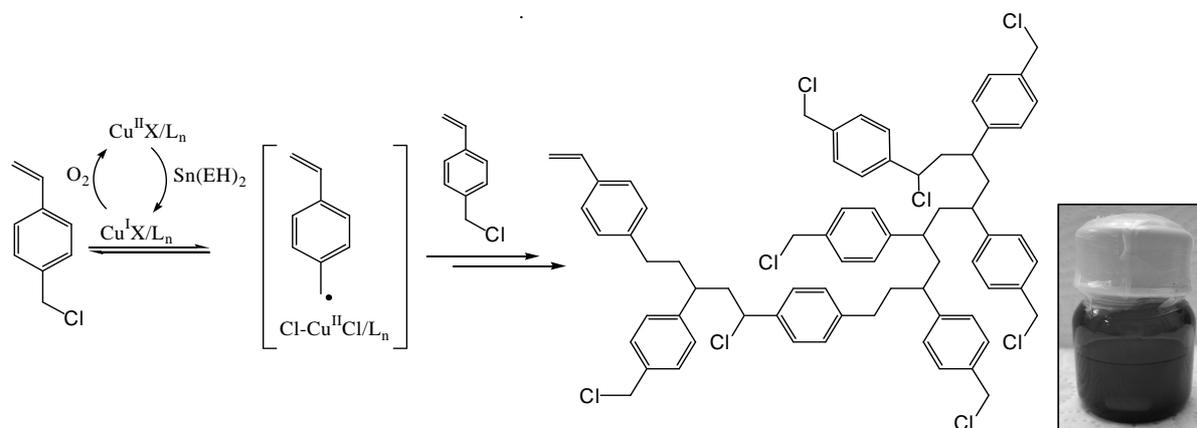
Weimer et al. polymerisierten 1998 4-VBC bei einer Kupferkonzentrationen von ca. 10 % ( $[\text{Cu}]/[\text{4-VBC}]$ ) in Chlorbenzol.<sup>[95]</sup> Anhand dieser Synthesevorschrift konnten statistisch verzweigte Polystyrolerivate mit einer gewichtsmittleren Molmasse von bis zu 35.000 g/mol in guten Ausbeuten (~ 60 %) erzielt werden (Tabelle 4.2). Die auf diesem Syntheseweg dargestellten Polystyrole konnten jedoch durch die hohe Kupferkonzentration nur mit sehr großem präparativem Aufwand gereinigt werden. Kupferrückstände können sich jedoch aus unterschiedlichen Gründen für die folgenden thermischen Studien nachteilig auswirken:

a) die Reaktivität des Metalls kann zu temperaturinduzierten Nebenreaktionen führen; b) Verunreinigungen können die glasartige Dynamik beeinflussen („Weichmachereffekt“) und c) kleinste Kupferspuren in der Polymermatrix färben das Material (Berücksichtigung dieser Absorption im ellipsometrischen Modell, Cauchy–Dispersion nicht mehr gültig!).

Die hohe Kupferkonzentration ist jedoch aus unterschiedlichen Gründen nicht vorteilhaft: a)  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ist toxisch und schränkt dadurch mögliche Applikationen in der Biomedizin ein. Auch bei elektrotechnischen Anwendungen (z.B. Isolatoren) kann sich Kupfer nachteilig auswirken; b) die Reaktivität des Metalles kann zu Nebenreaktionen führen; c) kleinste Kupferspuren in der Polymermatrix färben das Material.

Ferner wirkt sich die präparativ aufwendige Entgasungsprozedur (*engl.* „freeze pump thaw degassing“) bei der klassischen ATRP nachteilig aus. Aus diesen Gründen wurde nach adäquaten Alternativen gesucht.

Matyjaszewski et al. konnten 2005 die präparativ wesentlich einfachere **AGET-ATRP** (*engl.* Activator Generated by Electron Transfer-ATRP) entwickeln, wobei die reaktive Cu<sup>I</sup>-Spezies *in-situ* durch die Reduktion von einem oxidationsstabilen „Cu<sup>II</sup>-Precursor“ hergestellt wird (*vgl. Kap. 2.2.4*).<sup>[84, 88, 89]</sup> Da kleinere Mengen an gelöstem Sauerstoff durch das Reduktionsmittel kompensiert werden, kann der präparative Aufwand bezüglich der langwierigen Entgasungsprozedur reduziert werden.<sup>[88, 89]</sup>



**Abbildung 4.12.** Selbstkondensierende Vinylpolymerisation (SCVP) von 4-Vinylbenzylchlorid unter AGET- bzw. ARGET-ATRP-Bedingungen. Aufgrund der Robustheit der ARGET-ATRP gegenüber Sauerstoff lassen sich Polymerisationen auch in simplen Glasgefäßen durchführen.

In der vorliegenden Arbeit konnte mittels AGET-ATRP erstmals die Darstellung von hvz. Poly(4-vinylbenzylchlorid) [P(4-VBC)] mit Hilfe des Aktivatorkomplexes Cu/bpy erfolgreich durchgeführt werden (*Abb. 4.12*).<sup>[229, 230]</sup> Dabei waren Polymere mit einer gewichtsmittleren Molmasse von bis zu 47.000 g/mol in guten Ausbeuten präparativ leicht zugänglich (*Tabelle 4.2*). Wie für die SCVP zu erwarten ist, steigt mit der Größe des Polymers die Molmassenverteilung in hohem Maße an, da im fortgeschrittenen Reaktionsverlauf die Kopplungsreaktionen zwischen einzelnen Polymermolekülen zunehmen.

Essentiell für diese Polymerisationsvariante ist die genaue Dosierung des Reduktionsmittels. Bei einem signifikanten Überschuss des Reduktionsmittels gerät die Polymerisation durch Entfernen des für die Reaktionskontrolle wichtigen Cu(II) aus dem Gleichgewicht außer Kontrolle und führt letztendlich zu vernetzten,

unlöslichen Produkten. Eine Unterdosierung hingegen führt nur zu geringen Polymerisationsgraden bzw. zum Ausbleiben der Polymerisation (vgl. *Tabelle 4.2*).

Eine Weiterentwicklung der AGET-ATRP stellt die **ARGET-ATRP** (engl. Activator ReGenerated by Electron Transfer-ATRP) dar (vgl. *Kap. 2.2.4*).<sup>[231]</sup> Bei dieser ATRP-Variante wird auf jegliche Entgasungsprozeduren verzichtet, da selbst große Sauerstoffmengen durch einen Überschuss des Reduktionsmittels kompensiert werden können. Ferner kann durch die hohe Stabilität und Reaktivität des Kupferkomplexes (CuI/TPMA) die Katalysatorkonzentration auf wenige ppm reduziert werden, wodurch die Aufreinigung erheblich vereinfacht wird.<sup>[231]</sup>

An einem Modellmonomer (*tert*-Butylacrylat) wurde die in der Literatur beschriebene ARGET-ATRP erprobt.<sup>[231]</sup> Erfolgreich konnten definierte lineare Polyacrylate bis zu einer zahlenmittleren Molmasse von 60.000 g/mol ( $PDI \leq 1,2$ ) unter simplen Präparationsbedingungen hergestellt werden. Aufgrund der Robustheit der Polymerisationsvariante gegenüber Sauerstoff konnte die Reaktion auch in simplen Glasgefäßen durchgeführt werden (*Abb. 4.12*).

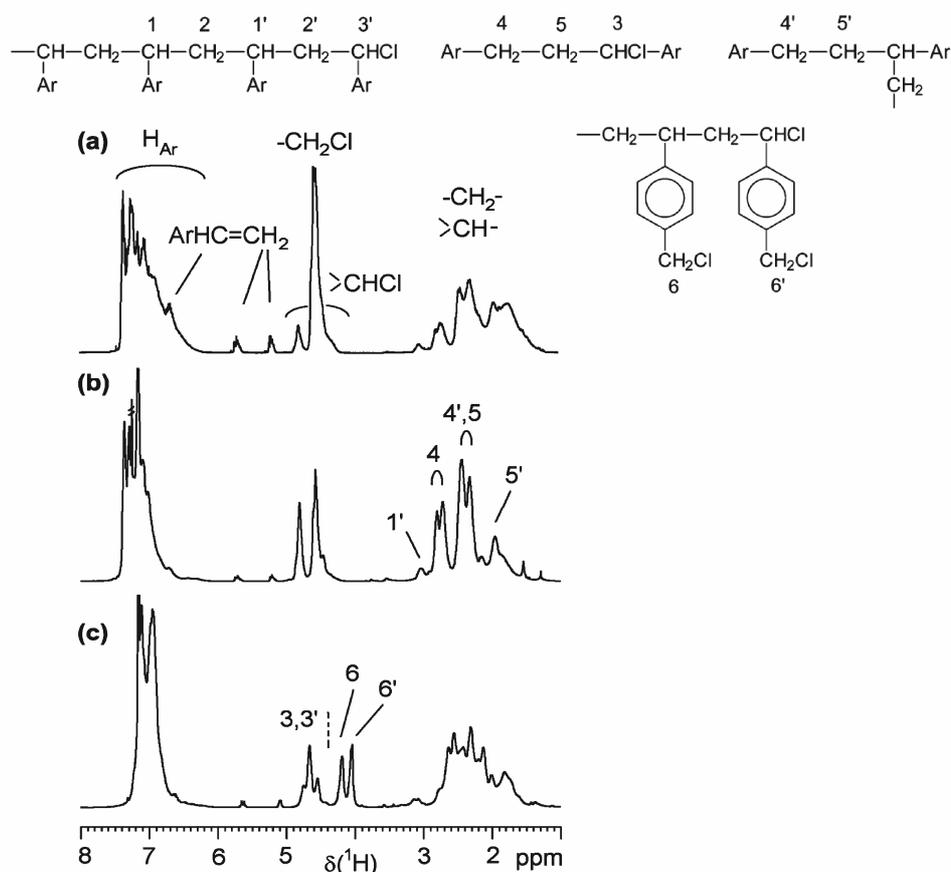
Nach der erfolgreichen Erprobung wurden die Präparationsbedingungen der ARGET-ATRP auf 4-Vinylbenzylchlorid übertragen. Die ersten Polymerisationen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (90 – 115 °C) in Anisol mit 60 ppm  $Cu^{II}Cl_2$  als Precursor durchgeführt. Allerdings geriet die Reaktion bereits nach kurzer Zeit außer Kontrolle und verlief so heftig, dass das Reaktionsgefäß zerbrach! Dieses Phänomen ist in der Literatur als Trommsdorff-Norrish-Effekt oder auch Geleffekt bekannt.<sup>[98]</sup> Offensichtlich können die aktiven Zentren am entstehenden Makromolekül mit steigendem Umsatz nicht mehr effektiv durch die geringe Katalysatorkonzentration deaktiviert werden, wobei durch Monomereinbau und Kopplungsreaktionen die Polymerisation unkontrolliert abläuft.

Obwohl unterschiedliche Syntheseparameter (Katalysatorkonzentration, Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Lösungsmittel) systematisch variiert wurden, konnten nur sehr inhomogene Polymermaterialien mittels ARGET-ATRP dargestellt werden (*Abb. 4.14*). Die Polymerisation von 4-VBC bei geringen Kupferkonzentrationen unter ATRP-Bedingungen ist somit nicht zu empfehlen.

#### 4.1.2.2 Charakterisierung

Durch die konkurrierenden Stufen- und Kettenwachstumsreaktionen bei der SCVP von AB\*-Inimeren werden hochverzweigte Makromoleküle mit ihren charakteristischen Struktureinheiten (fokale, dendritische, lineare und terminale Einheit) dargestellt.

Die Strukturaufklärung von P(4-VBC) mittels NMR spektroskopischer Untersuchungen ist jedoch wegen der komplexen Überlagerung der Signale der einzelnen Struktureinheiten nicht einfach.



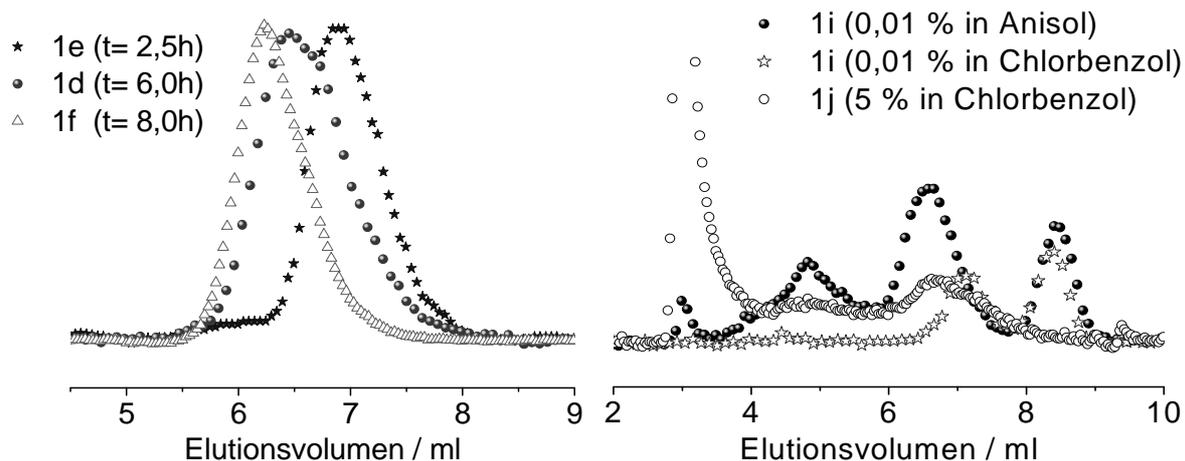
**Abbildung 4.13.** <sup>1</sup>H-NMR Spektren von zwei unterschiedlichen Polystyrolderivaten. P(4-VBC) mit einem Verzweigungsgrad von a) 45 %, b) 41 % in CDCl<sub>3</sub> sowie c) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit entsprechender Signalzuordnung.<sup>[232]</sup>

Komber et al. gelang es jedoch durch systematische Charakterisierung von hochverzweigten Polystyrolderivaten mittels 1D- und 2D-NMR Spektroskopie in unterschiedlichen Lösungsmitteln die Signale der einzelnen Struktureinheiten zu separieren und schließlich zu quantifizieren (Abb. 4.13).<sup>[232]</sup> Mittels diesem Charakterisierungsweg konnte für die hier diskutierten hvz. Polystyrolderivate ein

Verzweigungsgrad von 41 - 50 % je nach Reaktionsbedingungen ermittelt werden (*Tabelle 4.2*). Die Reaktivität der Wachstumszentren scheint somit für die meisten Materialien nahezu äquivalent zu sein, was für die SCVP eher untypisch ist.<sup>[204]</sup>

Des Weiteren wurden die Polymere bezüglich mittels GPC ihrer Molmasse und Molmassenverteilung charakterisiert. Da die P(4-VBC)-Proben mit dem Säulenmaterial wechselwirkten und daher entsprechend das Brechungsinkrement ( $dn/dc$ ) beeinflussten, wurde in einem separatem Experiment das Brechungsinkrement für eine repräsentative P(4-VBC)-Probe evaluiert und der Molmassenbestimmung zu Grunde gelegt. Es ergab sich in THF bei Raumtemperatur ein Wert von ( $dn/dc = 0,184 \text{ ml/g}$ ), der mit dem Wert für lineares Polystyrol vergleichbar ist. Ferner wurde eine probenspezifische Kalibrierung der erhaltenen Messdaten durchgeführt. Dadurch wurde ermöglicht, dass auch die zahlenmittleren Molmassen der Polymere und damit die Polydispersität akkurat aus dem MALLS-Detektor bestimmt werden konnten (*vgl. Kap. 3.1*).<sup>[171]</sup> Wie in *Tabelle 4.2* dargestellt, ließen sich definierte, statistisch verzweigte Polymere (P(4-VBC)) über einen breiten Molmassenbereich mit der klassischen ATRP sowie der AGET-ATRP sehr gut einstellen. Die Molmassen ließen sich über die Katalysatorkonzentration sowie die Reaktionszeit und -temperatur auf simple Weise einstellen. Mit steigender Reaktionstemperatur ( $> 120 \text{ °C}$ ) werden allerdings auch zunehmend Eliminierungsreaktionen (Abspaltung von HCl) induziert, welche zur Bildung von Vinylgruppen führt. Simultan zur wachsenden Molmasse stieg auch die Polydispersität der Polymere.

Die AGET-ATRP lieferte hingegen sehr inhomogene Polymermaterialien, bedingt durch die unzureichende Deaktivierung der aktiven Zentren (*Abb. 4.14*).



**Abbildung 4.14.** Chromatogramme (MALLS-Detektor) in THF von repräsentativen hochverzweigten P(4-VBC)-Proben mittels AGET-ATRP (links) respektive ARGET-ATRP (rechts) dargestellt. Eine Aufschlüsselung der verwendeten Probenabkürzungen ist in Tabelle 4.2 gegeben.

**Tabelle 4.2.** Übersicht über Reaktionsbedingungen und Strukturparameter ausgewählter hvz. Polystyrolerivate.

	ATRP- Typ	Ligand	[Cu] / [4-VBC]	T (°C)	t (h)	M <sub>n,NMR</sub> (g/mol)	M <sub>n,GPC</sub> (g/mol)	PDI <sub>GPC</sub>	DB <sub>Frey</sub> (%)
<b>1a</b>	klassisch	bpy	0,10	115	6,0	6800	7800	4,0	48
<b>1b</b>	AGET	bpy	0,02	115	6,0	1200	1200	2,0	48
<b>1c</b>	AGET	bpy	0,05	115	6,0	3800	4100	4,6	45
<b>1d</b>	AGET	bpy	0,10	115	6,0	4700	6600	5,8	49
<b>1e</b>	AGET	bpy	0,05	115	2,5	2500	2900	2,9	49
<b>1f</b>	AGET	bpy	0,05	115	8,0	6700	6900	6,9	44
<b>1g</b>	AGET	bpy	0,05	100	6,0	1500	1600	2,2	50
<b>1h</b>	AGET	bpy	0,05	130	6,0	5300	5000	6,0	50
<b>1i<sup>a</sup></b>	ARGET	TPMA	0,0001	90	2,5	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>
<b>1j</b>	ARGET	TPMA	0,05	90	2,5	-- <sup>c</sup>	1000	7,1	-- <sup>c</sup>

a) Reaktion in Chlorbenzol bzw. Anisol durchgeführt; b) wegen Inhomogenität der Proben Molmassen nicht akkurat bestimmbar (vgl. Abb. 4.14); c) wegen zu kleiner Molmasse nicht bestimmt.

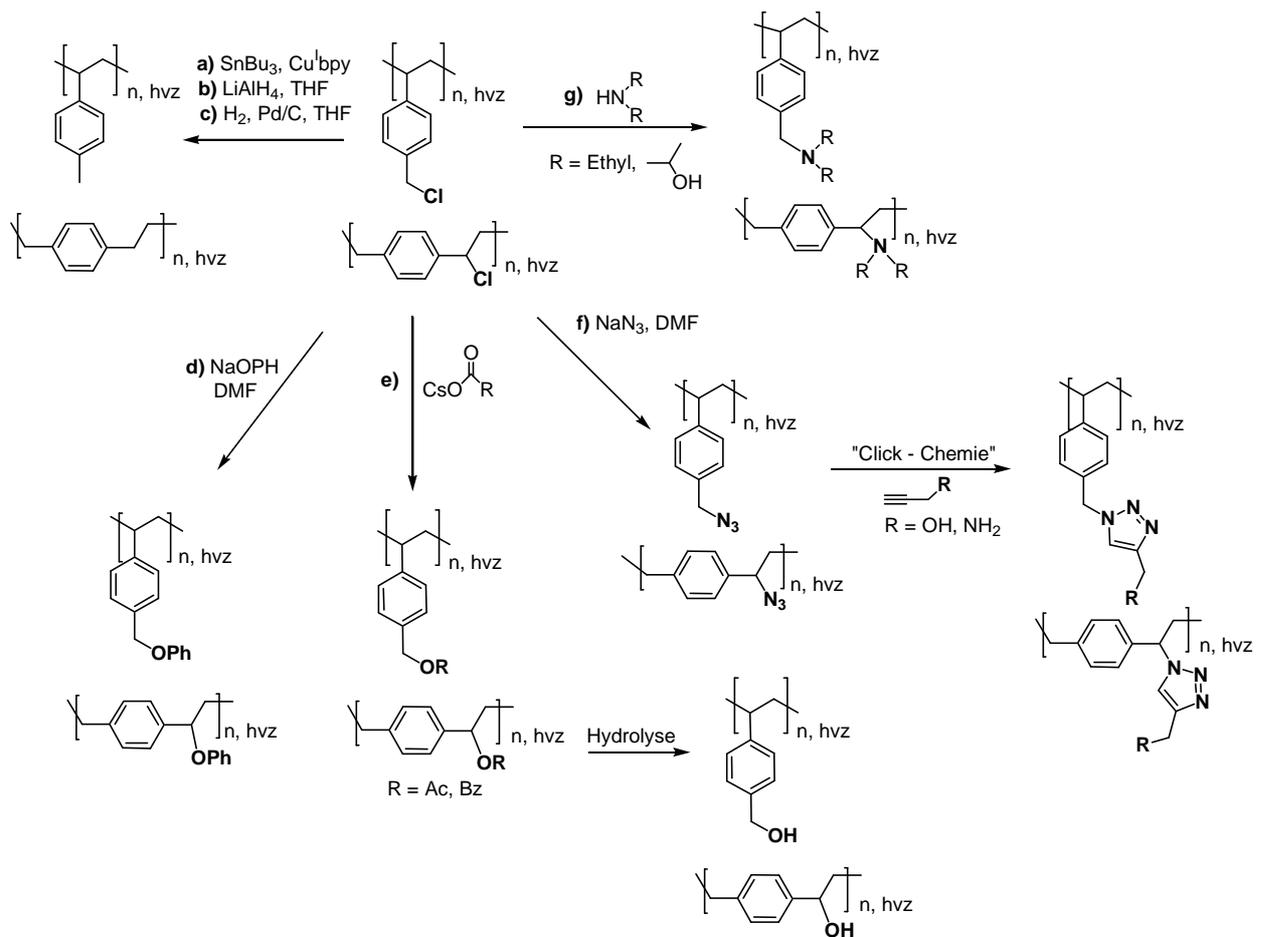
Thermische Studien an repräsentativen P(4-VBC)-Proben ergaben eine Glasübergangstemperatur bei ca. 80 °C und zwei thermische Abbaustufen bei T<sub>max</sub>= 250 °C (25 % Masseverlust) durch Abspaltung der Chlorgruppen und einer Hauptabbaustemperatur (~ 50 % Masseverlust) bei ca. 480 °C (Zersetzung des Polymergerüsts). Obwohl sich das bulk“-Material erst bei einer Temperatur oberhalb

von 200 °C thermisch zersetzt, waren dünne P(4-VBC)-Filme ( $d \sim 100$  nm) aufgrund der reaktiven Chloridgruppen nur begrenzt thermisch belastbar. Mit steigender Temperatur traten im Film vermehrt Vernetzungsreaktionen auf, welche die glasartige Dynamik signifikant beeinflussten.

#### 4.1.2.3 Polymeranaloge Umsetzungen an P(4-VBC)

Um für die folgenden Studien an dünnen Filmen temperaturstabile hvz. Polystyrolerivate zu erhalten, wurde deshalb nach geeigneten polymeranalogen Modifizierungsreaktionen gesucht. Daneben wurde durch entsprechende funktionelle Gruppen systematisch die Polarität und damit potenzielle Grenzflächenwechselwirkungen zwischen Polymer und Substrat variiert, die sich wiederum auf die Glas temperatur in dünnen Filmen auswirken können.

Eine quantitative chemische Modifizierung von funktionellen Gruppen hochverzweigter Polymere ist nicht trivial, da die sterische Abschirmung einzelner Gruppen mit wachsender Molmasse zunimmt. Daher wurden für alle chemischen Modifikationen P(4-VBC)-Proben mit einer zahlenmittleren Molmasse unter 10.000 g/mol ( $\sim 65$  funktionelle Chlorgruppen) verwendet. In *Abbildung 4.15* sind die in diesem Kapitel diskutierten polymeranalogen Umsetzungen zusammengefasst.



**Abbildung 4.15.** Schematische Zusammenfassung der am P(4-VBC) durchgeführten polymeranalogen Reaktionen.

#### Hydrogenierung (Abb. 4.15.a-c)

Aus Gründen der Vergleichbarkeit von hochverzweigtem P(4-VBC) mit linearem Polystyrol sollten die funktionellen Chlorgruppen von P(4-VBC) vollständig durch Wasserstoff substituiert werden. Nach der Literaturvorschrift von Coessens und Matyjaszewski<sup>[233]</sup> wurde nach einem radikalischen Mechanismus mit Tributylstannan ( $\text{Bu}_3\text{SnH}$ ) als Wasserstoffdonor und  $\text{Cu}^I/\text{bpy}$  als Radikalstarter ein Modifizierungsgrad von ca. 85 % aus dem  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum errechnet (**4.15.a**). NMR Studien ergaben, dass die Chlormethylgruppen ( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) vollständig, die Chlormethylengruppen ( $-\text{CHCl}-$ ) hingegen nicht vollständig abreagierten. Dieses Phänomen wird bei hochverzweigten Polymeren häufig beobachtet, da die im Innern liegenden funktionellen Gruppen aus sterischen Gründen nur schwer zugänglich

sind.<sup>[33, 204, 233]</sup> Dementsprechend werden für die quantitative Modifizierung eines hochverzweigten Makromoleküls sehr effektive Präparationsbedingungen benötigt. Nachteilig bei der Hydrogenierungsvariante mit Tributylstannan und Cu<sup>I</sup>/bpy als Katalysator erwies sich neben dem Modifizierungsgrad die begrenzte Reinheit der Polymerprobe. Selbst nach sukzessiven Reinigungsschritten (Ausfällung, Säulenchromatographie) konnte die Reinheit des Produktes nicht gewährleistet werden. Aus diesem Grund wurden weitere effektive Substitutionsreaktionen erprobt. Die nukleophile Substitution mit LiAlH<sub>4</sub> in THF erwies sich als besonders effektiv, da ein nahezu quantitativer Umsatz (99 %, gemäß *Abb. 4.16*) der Chloridgruppen erzielt werden konnte (**4.15.b**). Nachteilig wirkt sich die zeitaufwendige Separation des Polymers von gelartigen Nebenprodukten aus. Als weitere erfolgreiche Modifizierungsmethode erwies sich die Substitutionsreaktion in einem Autoklaven mit elementarem Wasserstoff, Pd/Aktivkohle als Katalysator sowie THF als Lösungsmittel (**4.15.c**). Neben einem Modifizierungsgrad von rund 80 % ist vor allem die simple Handhabung und Aufarbeitung zu erwähnen.

#### *Einführung von Ethergruppen (Abb. 4.15.d)*

Ein weiterer Weg zum Erhalt thermostabiler Substanzen war die Einführung inerer Ethergruppen durch Substitution der funktionellen Chloridgruppen mit entsprechenden Alkoholaten. Als Alkoholat wurde Natriumphenolat aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zum Polymergrundgerüst ausgewählt (**4.15.d**). Analog zu den oben diskutierten Hydrogenierungsreaktionen führten Studien mit Natriumphenolat nur zu einer partiellen Substitution der Chloridgruppen (*Abb. 4.16*). Selbst nach langer Reaktionszeit von bis zu 7 Tagen erfolgte durch die sterisch anspruchsvolle Topologie des Polymers sowie dem Mechanismus der S<sub>N</sub>2-Reaktion kein vollständiger Umsatz (max. 75 %). Problematisch gestaltete sich die Tatsache, dass unter diesen basischen Reaktionsbedingungen HCl aus entsprechenden Einheiten (-CH<sub>2</sub>-CHCl-) eliminiert wurde. Die daraus resultierenden Vinylstrukturen (-CH=CH-) im Polymer konnten mittels <sup>1</sup>H-NMR Studien nachgewiesen werden. Diese Tatsache und nicht umgesetzte Chloridgruppen führen bei thermischer Belastung dünner Filme wiederum zu vernetzten, unlöslichen Produkten. Neben Natriumphenolat wurde zusätzlich das sterisch wesentlich weniger anspruchsvolle Natriummethanolat verwendet. Allerdings konnten bei dieser

Reaktionsführung keine löslichen Produkte separiert werden, was auf die erhöhte Basizität des Methanolation (pK<sub>b</sub>: -2) gegenüber Phenolat (pK<sub>b</sub>: 4) und die dadurch verstärkte Bildung von Vinylgruppen zurückzuführen ist.<sup>[234]</sup> Zahlreiche Eliminierungsreaktionen und letztendlich Vernetzungsreaktionen (z.B. anionische oder radikalische Additionsreaktionen<sup>[234]</sup>) führten zu unlöslichen und daher nicht adäquat charakterisierbaren Produkten.

#### *Einführung polarer Gruppen via Esterintermediaten (Abb. 4.15.e)*

Neben inerten funktionellen Gruppen ist die Einführung von polaren, reaktiven Gruppen interessant. Die direkte Einführung von polaren Gruppen z.B. durch die Substitution von Chloridgruppen durch Hydroxidionen in wässriger basischer THF-Lösung verläuft wegen intermolekularen Veretherungsreaktionen und daraus resultierender Vernetzung nicht erfolgreich ab.

Aus diesem Grund wurde ein hydrolyseempfindliches Esterintermediat synthetisiert und im Folgenden unter schwach basischen Bedingungen hydrolysiert. Als besonders effektives Veresterungsreagenz stellte sich das Cäsiumsalz der Essigsäure bzw. Benzoesäure heraus (**4.15.e**). Die ausgeprägte Nukleophilie solcher Carboxylate ist in der Literatur als „Cäsiumeffekt“ bekannt und wird in der organischen Chemie für effiziente Modifizierungsreaktionen unter milden präparativen Bedingungen eingesetzt.<sup>[235, 236]</sup> Unter Verwendung dieser Cäsiumsalze konnten die Chlormethylgruppen quantitativ umgesetzt werden, für die Chlormethylengruppen wurden Substitutionsgrade von 70 % für den Acetyl- bzw. 80 % für den Benzoylester erreicht (*Abb. 4.16*). Die Unterschiede zwischen den Modifizierungsgraden können über die sterisch sehr unterschiedlichen Nukleophile erklärt werden. Wiederum traten in signifikanten Mengen basisch katalysierte Eliminierungsreaktionen auf.

Die nachfolgende Hydrolyse in basischer THF-Lösung führte während der Aufarbeitung zu vernetzten unlöslichen Produkten. FT-IR Untersuchungen am vernetzten Produkt ergaben, dass die für Estergruppen charakteristischen Carbonylschwingungen bei 1738 cm<sup>-1</sup> und 1719 cm<sup>-1</sup> nach der Hydrolyse verschwanden. Gleichzeitig entstand eine breite Hydroxylbande im Wellenzahlbereich von 3200 bis 3600 cm<sup>-1</sup>, was die erfolgreiche Synthese von hydroxylterminierten P(4-VBC) verifiziert.

Über den genauen Mechanismus der Vernetzungsreaktion kann allerdings nur spekuliert werden. Es ist davon auszugehen, dass im basischen Milieu Substitutionsreaktionen zwischen Hydroxyl- und verbleibenden Chloridgruppen auftreten, die zur Ausbildung von Ethergruppen führen (Williamson-Veretherung). Im FT-IR Spektrum konnten hingegen die charakteristischen Etherbanden ( $1070 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ ) nicht eindeutig detektiert werden. Da jedoch bereits eine geringe Anzahl an Vernetzungspunkten über Ethergruppen ausreicht, um die Löslichkeit des Produktes erheblich zu vermindern, könnte deren Konzentration unter der des Detektionslimits liegen.

#### *Einführung polarer Gruppen via „Click-Reaktion“ (Abb. 4.15.f)*

Als weiterer Ansatz zur Einführung von polaren Gruppen wurde die sehr effektiv ablaufende  $\text{Cu}^I$ -katalysierte Huisgen-Zykloaddition von Alkinen mit Aziden (auch als „Click-Reaktion“ bekannt) gewählt.<sup>[8, 24, 237]</sup> Diesbezüglich konnte das chlorterminierte P(4-VBC) mittels Natriumazid in DMF bei Raumtemperatur nahezu quantitativ ( $\sim 99 \%$ , gemäß  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie) umgesetzt werden (Abb. 4.16).

Obwohl viele azidterminierte Produkte thermisch über einen längeren Zeitraum stabil sind, vernetzte das synthetisierte Produkt bereits nach wenigen Tagen im Kühlschrank unter Lichtausschluss. Sowohl die hohe Dichte an Azidgruppen im Makromolekül als auch die Anwesenheit von Vinylgruppen (durch fokale Gruppe und Eliminierungsreaktionen) bieten zahlreiche Angriffspunkte für intra- und intermolekulare Nebenreaktionen. Dieses Phänomen ist bereits an hochverzweigten azidterminierten Acrylaten von Matyjaszewski et al. beschrieben worden.<sup>[238]</sup> Allerdings wurden in diesem Fall durch thermischen Einfluss und direkte Bestrahlung Vernetzungsreaktionen induziert.

Aus diesem Grund wurde das frisch synthetisierte azidterminierte Polymer direkt mit Propargylalkohol bzw. Propargylamin umgesetzt. Durch den Einsatz des  $\text{Cu}^I$ -Komplex  $[\text{Cu}^I(\text{PPH}_3)_3]\text{Br}$  wurde die Reaktion effektiv katalysiert.<sup>[237]</sup> Allerdings stellten Vernetzungsreaktionen wiederum ein erhebliches präparatives Problem dar. Unter Verwendung von Propargylalkohol konnte ein Modifizierungsgrad von über  $80 \%$  per  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie bestimmt werden. Das analoge aminotermionierte Polymer vernetzte hingegen wesentlich schneller, so dass kein lösliches Polymer für die

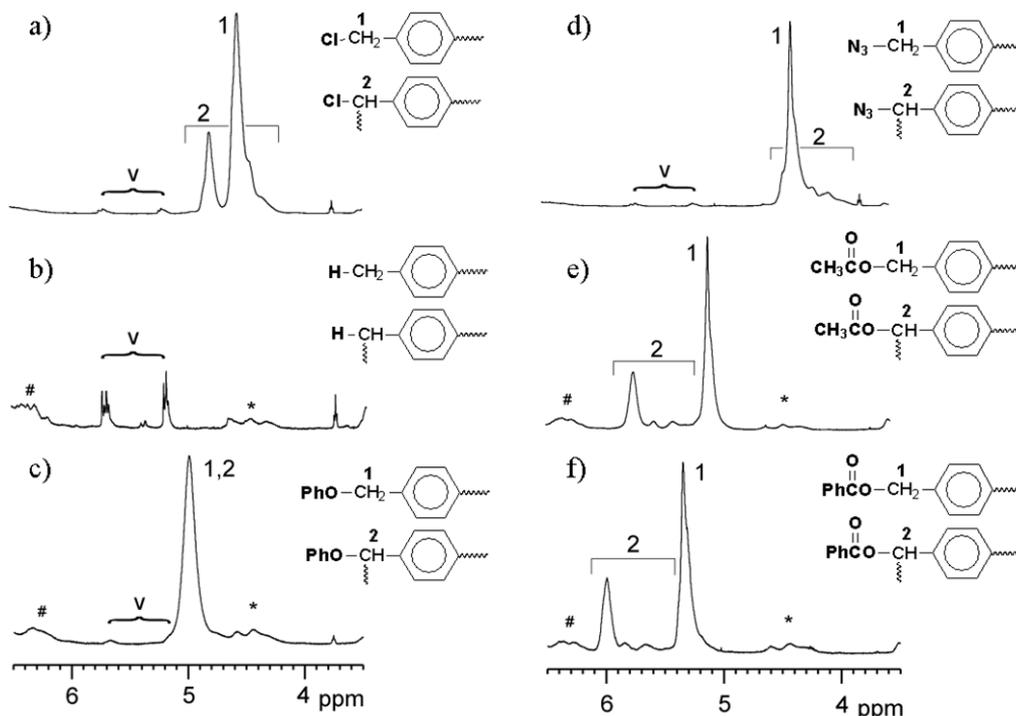
Analyse präpariert werden konnte. FT-IR Studien belegen jedoch die partielle chemische Umsetzung (Abb. 4.17).

#### *Aminierung (Abb. 4.15.g)*

Vernetzungsreaktionen während der polymeranalogen Modifikation von P(4-VBC) limitieren das Anwendungspotenzial dieser komplexen Strukturen. Mit Hilfe sekundärer Amine wie z.B. Diethylamin lassen sich auf simple Weise Aminogruppen in das Polymer einführen, die gegenüber Vernetzungsreaktionen wesentlich robuster sind. Über NMR Spektroskopie konnte ein Modifikationsgrad von bis zu 80 % bestimmt werden. Selbst Hydroxylgruppen lassen sich auf diesem Weg mit Bis(2-hydroxypropyl)amin in guten Ausbeuten (~ 70 %) einführen. Problematisch gestaltete sich allerdings wiederum die unvollständige Modifizierung und die daraus resultierende thermische Instabilität in dünnen Filmen.

## 4.1.2.4 Charakterisierung

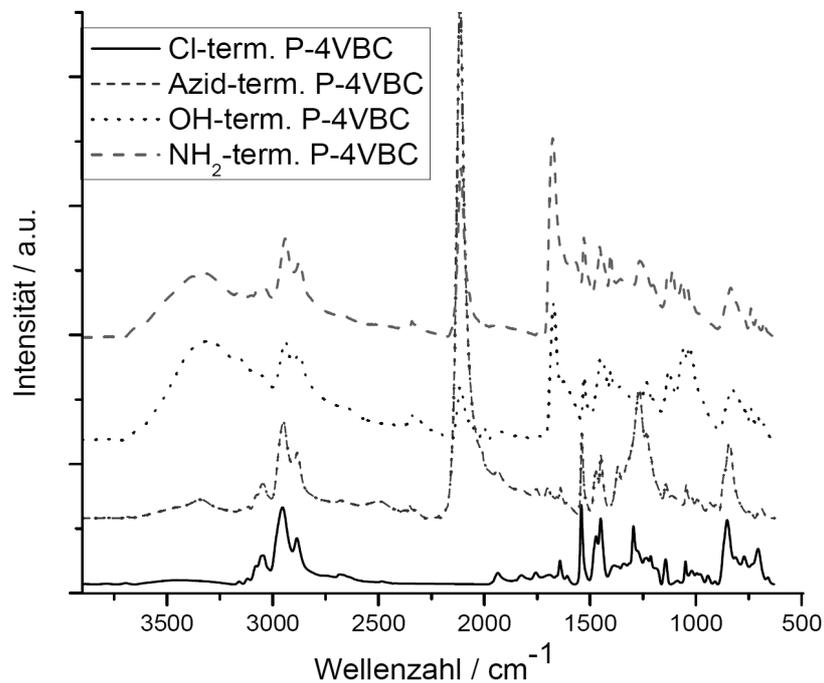
Alle polymeranalogen Umsetzungen wurden umfassend mittels NMR Spektroskopie verifiziert und quantifiziert. In *Abbildung 4.16* sind für einige repräsentative polymeranaloge Modifikationen die charakteristischen chemischen Verschiebungen der Protonensignale nach der Umsetzung dargestellt.



**Abbildung 4.16.** Repräsentative  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von hochverzweigten Poly(4-Vinylbenzylchlorid) mit abweichender Terminierung: a) Signalbereich der Chlormethyl- und Chlormethyleinheiten von P(4-VBC), b) Hydrogenierung zu Methyl- und Methylengruppen, c) Phenylether, d) Azidgruppen, e) Acetoxygruppen und f) Benzoyoxygruppen. V bezeichnet die fokalen Vinylgruppen, \* die nicht umgesetzten Chlormethylengruppen und # die durch HCl-Eliminierung entstehenden Vinylgruppen.<sup>[230]</sup>

Wegen der hohen Reaktivität der Produkte wurden vernetzte, unlösliche Produkte erhalten, welche mit den gewöhnlichen Analysemethoden (NMR Spektroskopie, GPC) nicht charakterisiert werden konnten, jedoch mittels FT-IR Spektroskopie anhand spezifischer Banden. Für die mittels „Click-Reaktion“ synthetisierten hydroxyl- und aminotermiintierten Polymere (4.15.f) sowie die entsprechenden Ausgangsstoffe sind exemplarisch repräsentative FT-IR Spektren in *Abbildung 4.17*

dargestellt. Wenn auch eine quantitative Auswertung mit dieser Methode wegen mangelnder Kalibrierung verwehrt bleibt, so sind chemische Veränderungen in den charakteristischen Schwingungsbanden deutlich zu erkennen.

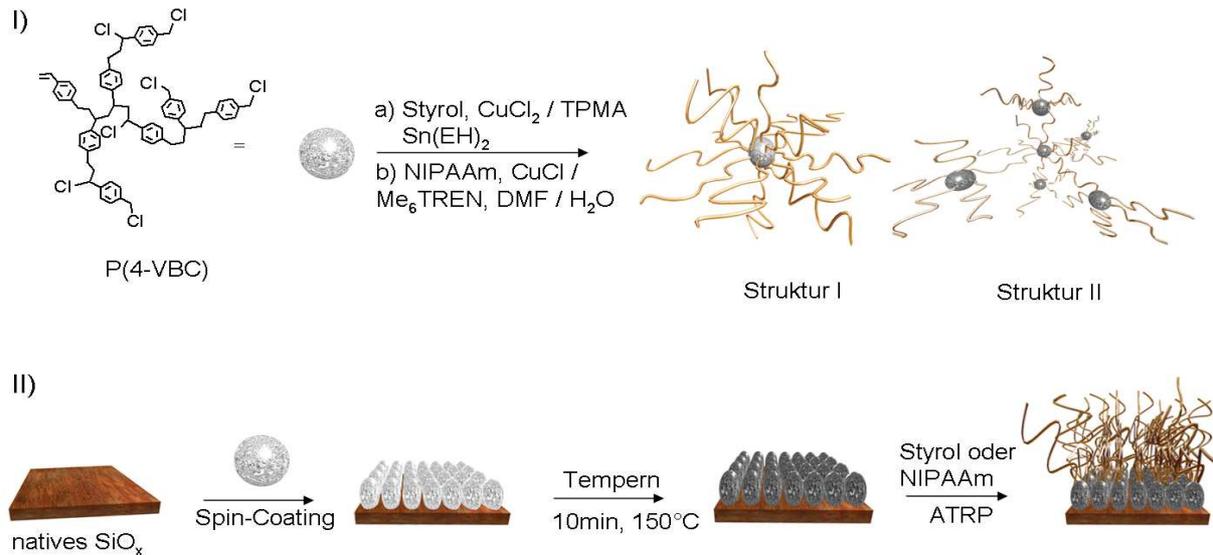


**Abbildung 4.17.** Ausgewählte FT-IR Spektren von P(4-VBC) sowie polymeranaloger Modifikationen.

#### 4.1.2.5 Hypersterne auf der Basis von P(4-VBC)

Neben linearen, sternförmigen und hochverzweigten Polystyrolderivaten ist die Architektur eines so genannten „Hypersterns“, bestehend aus einem hochverzweigten Kern sowie linearen Armen für die Charakterisierung der Glasübergangstemperatur in dünnen Filmen relevant.

P(4-VBC) kann über die Chlorgruppen als Makroinitiator für die ATRP fungieren. Diesbezüglich beschrieben Gaynor et al. die Synthese von Poly(butylacrylat)-Armen an P(4-VBC) mittels des „grafting from“-Ansatzes.<sup>[239]</sup> Zhang et al. pflanzten an dem Makroinitiator erfolgreich lineares Polystyrol in einem analogen Syntheseweg.<sup>[240]</sup>



**Abbildung 4.18.** Schematische Darstellung der synthetisierten Dendrigrafts: a) *P(4-VBC)* als Makroinitiator für die Polymerisation von Styrol als auch von NIPAAm mittels des „grafting from“ Ansatzes und b) *P(4-VBC)* als immobilisierter Makroinitiator auf nativem  $\text{SiO}_x$  sowie anschließende oberflächeninitiiierende Polymerisation von NIPAAm sowie Styrol.

In dieser Arbeit konnte die präparativ simple ARGET-ATRP für die Darstellung von linearen Polystyrolarmen mit Hilfe des „grafting from“-Ansatzes an *P(4-VBC)* ( $M_w = 14.000 \text{ g/mol}$ ) eingesetzt werden. Wie in *Abbildung 4.18* dargestellt, besitzt dieser „grafting from“-Ansatz jedoch den entscheidenden Nachteil der wenig definierten Polymerstrukturen. Anhand der GPC konnte die Existenz von Dendrigrafts der *Struktur I* als auch der *Struktur II*, welche sich im Verlauf der Reaktion durch radikalische Kopplungsreaktionen bilden, nachgewiesen werden.<sup>[240]</sup> Je nach Polymerisationszeit konnten gewichtsmittlere Molmassen von 599.000 bis zu 933.000  $\text{g/mol}$  mit einer Molmassenverteilung von 2,6 – 3,0 (ohne probenspezifische Kalibrierung) erzielt werden.

Neben der Synthese von Dendrigrafts mit linearen Polystyrolarmen wurden außerdem so genannte Kern-Schale-Strukturen (*engl.* „core-shell“) auf der Basis von *P(4-VBC)* als Makroinitiator sowie linearen PNIPAAm-Ketten als Schale dargestellt. Für die Synthese der definierten PNIPAAm-Ketten wurde auf die wasserbeschleunigte ATRP mit  $\text{Cu/Me}_6\text{TREN}$  als ATRP-Katalysator in einem DMF/Wasser-Gemisch zurückgegriffen. Wiederum haben sich nicht nur Dendrigrafts

der *Struktur I* gebildet sondern auch eine erhebliche Anzahl an stark vernetzten Produkten der *Struktur II*.

Immobilisierte Polymersysteme können im Vergleich zu nicht immobilisierten Polymersystemen eine veränderte glasartige Dynamik in begrenzter Geometrie aufweisen. Aus diesem Grund wurde das temperaturlabile chlorterminierte P(4-VBC) zur systematischen Immobilisierung von dünnen P(4-VBC)-Filmen genutzt. Diesbezüglich wurde ein dünner P(4-VBC)-Film ( $d \sim 63$  nm) auf nativem Siliziumoxid aufgebracht. Durch kurzes Tempern des Polymerfilms bei  $150$  °C für  $10$  min immobilisierte der Polymerfilm auf der Substratoberfläche durch inter- und intramolekulare Vernetzungsreaktionen. Sorgfältiges Extrahieren mit entsprechenden Lösungsmitteln im Ultraschallbad sowie in einer Soxhlet-Apparatur liefern keine signifikante Veränderung der Filmschichtdicke ( $d \sim 60$  nm) und bestätigen somit die Stabilität des Polymerfilms. In einem weiteren Schritt wurde der immobilisierte Film in eine reaktive Monomerlösung (CuCl/Me<sub>6</sub>TREN, NIPAAm, DMF/H<sub>2</sub>O) transferiert, um die oberflächeninduzierte ATRP von NIPAAm zu ermöglichen. Nach ca.  $4$  h bzw.  $6$  h Polymerisationszeit wurde für den PNIPAAm-Film ellipsometrisch eine Schichtdicke von  $36$  nm bzw.  $43$  nm ermittelt.

Die oberflächeninitiierende Polymerisation von Styrol mit immobilisierten P(4-VBC) als Makroinitiator verlief ebenfalls sehr gut. Eine Rauigkeit (rms) von weniger als einem Nanometer im Durchschnitt wurde für diese Film mittels AFM bestimmt.

Die in diesem Kapitel dargestellten Polymerstrukturen vernetzten jedoch bereits bei geringfügiger thermischer Belastung und konnten deshalb für die folgenden Studien nicht eingesetzt werden. Vor allem die immobilisierten reaktiven P(4-VBC)-Filme können jedoch von industriellen Interesse sein, da für die Applikation von Multischichtsystemen keine speziellen Vorkehrungen bezüglich des Lösungsmittels getroffen werden müssen und P(4-VBC) als Ausgangspunkt für kontrolliert radikalische Polymerisationen dienen kann.

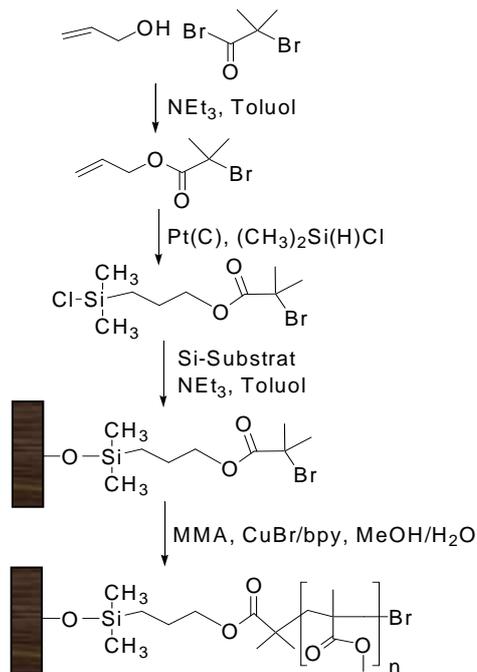
### 4.1.3 Polymerbürsten

Neben den in *Kapitel 4.1.1* und *4.1.2* diskutierten Polymersystemen sind kovalent an ein Substrat angebundene Polymerketten, so genannte Polymerbürsten, für die Charakterisierung der Glasübergangstemperatur in begrenzter Geometrie dünner Filme von großem Interesse. Vor allem der direkte Vergleich der glasartigen Dynamik zwischen angebondenen und nicht angebondenen temperaturstabilen Polymerketten ist vielversprechend. Vor allem PMMA- und PNIPAAm-Bürsten bieten sich wegen den ausgereiften Präparationswegen an.

#### 4.1.3.1 Polymethylmethacrylat-Bürsten

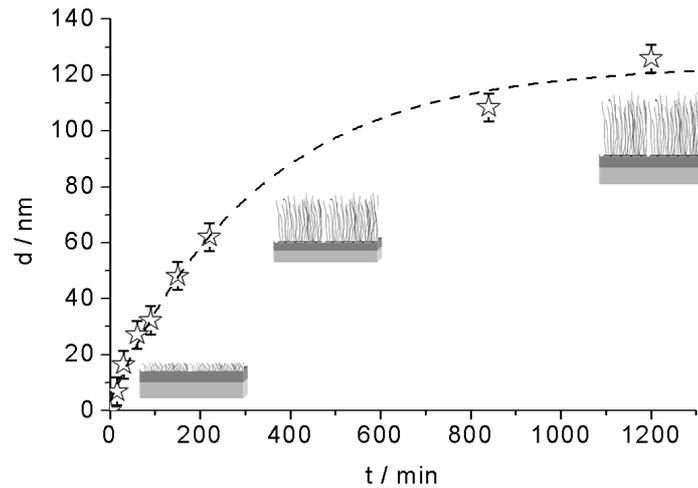
Definierte PMMA-Bürsten wurden über die „grafting from“-Strategie mit Hilfe der ATRP auf nativem Siliziumdioxid als Substrat dargestellt.<sup>[241, 242]</sup> Wie in *Abbildung 4.19* schematisch dargestellt, wurde zuerst ein adäquates Initiatormolekül ((3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan) mit einer ATRP-Initiatorgruppe sowie einer Ankergruppe synthetisiert. Auf einem Siliziumsubstrat bindet der Initiator kovalent über Silanolgruppen an, wobei ellipsometrisch eine Schichtdicke von ca. 2 nm (Brechungsindex  $n$  auf „bulk“-Wert festgesetzt) ermittelt wurde. Danach wurde das modifizierte Substrat in eine reaktive Polymerisationslösung transferiert, welches Methylmethacrylat (MMA) als Monomer, ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus MeOH/H<sub>2</sub>O sowie Bipyridin und CuBr als Aktivatorsystem beinhaltet.

Die Kinetik der oberflächeninitiierenden Polymerisation ist in *Abbildung 4.20* wiedergegeben. Nach ca. 200 min geht die Kontrolle über die Reaktion verloren und Terminierungsreaktionen dominieren zunehmend den Reaktionsverlauf. Bedingt wird dieses Verhalten durch den wenig aktiven Bipyridin-Liganden, sowie durch das MeOH/H<sub>2</sub>O-Gemisch.<sup>[243]</sup> PMMA-Schichtdicken bis zu 120 nm konnten auf diese Weise synthetisch dargestellt werden.



**Abbildung 4.19.** Synthese des verwendeten ATRP-Initiators sowie darauffolgende oberflächeninitiierte Polymerisation von MMA an einem Siliziumwafer.

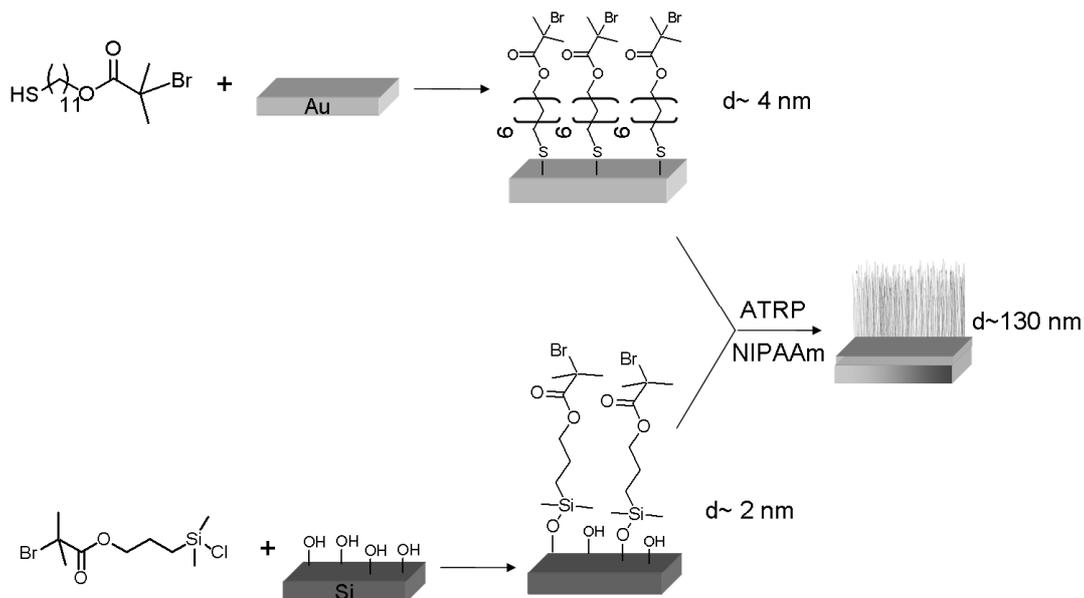
Um Zugang zur Pflöpfichte zu erhalten, wurde in einem analogen Experiment der Reaktionsmischung nicht angebundener ATRP-Initiator (Ethyl-2-bromisobutyrat) zugesetzt. Gemäß der Fachliteratur sind die molekularen Eigenschaften von angebondenen und nicht angebondenen Polymeren miteinander vergleichbar.<sup>[244-246]</sup> Somit kann die Molmasse ( $M_n$ ) der nicht angebondenen Polymerketten mittels GPC analysiert werden und mit der Schichtdicke der Polymerbürsten zur Berechnung der Pflöpfichte ( $\sigma = \frac{d \cdot \rho \cdot N_A}{M_n}$ ) genutzt werden.<sup>[247]</sup> Pflöpfichten von 0,5 bis 0,6 Ketten/nm<sup>2</sup> konnten für die charakterisierten PMMA-Bürsten ermittelt werden. Pflöpfichten dieser Größenordnung spiegeln eine sehr dichte Anordnung der Polymerketten wieder. Bemerkenswert für diese Polymerisationsvariante ist vor allem die durch Wasser signifikant beschleunigte ATRP, sowie die Absenkung der Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur.<sup>[248-251]</sup> Dadurch können zum einen temperaturinduzierte Nebenreaktionen erheblich reduziert und Substrate wie z.B. Gold können erfolgreich modifiziert werden.<sup>[49, 241]</sup>



**Abbildung 4.20.** Zeitlicher Verlauf der oberflächeninitiierten Polymerisation (ATRP) von MMA auf Si/SiO<sub>x</sub>. Die Schichtdickenwerte wurden *ex-situ* ellipsometrisch bestimmt. Die gestrichelte Linie symbolisiert den besten Fit und soll den Verlauf des Polymerwachstums verdeutlichen.

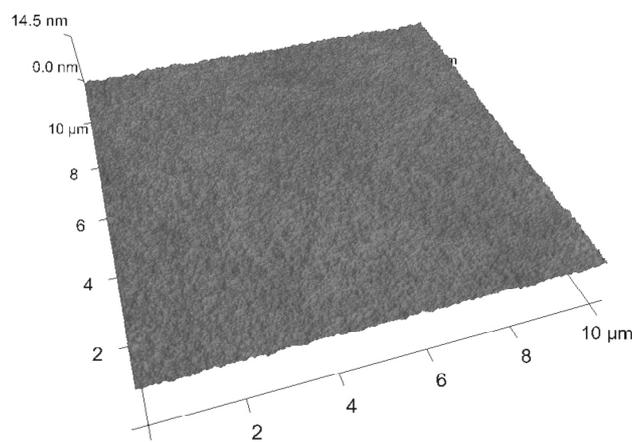
#### 4.1.3.2 Thermoresponsive PNIPAAm-Bürsten: Präparation und Charakterisierung

Neben den auf äußere Einflüsse relativ unempfindlichen PMMA-Bürsten, wurden in dieser Arbeit definierte thermoresponsive Poly(*N*-iso-propylacrylamid)-Bürsten mittels des „grafting from“-Ansatzes synthetisiert. Der verwendete ATRP-Syntheseweg nach Masci et al.<sup>[243]</sup> ist schematisch für unterschiedliche Initiatorsysteme und Substrate in *Abbildung 4.21* dargestellt.



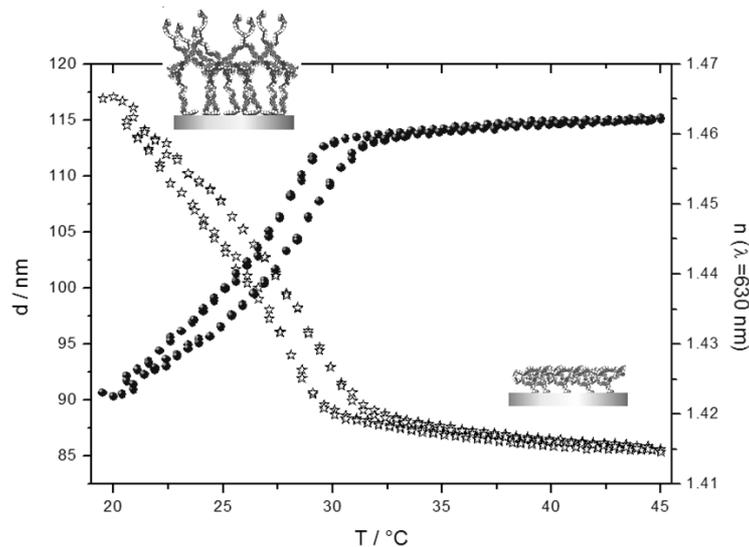
**Abbildung 4.21.** Syntheschema der oberflächeninitiiierenden ATRP von NIPAAm auf unterschiedlich modifizierten Substratoberflächen (Gold, Si/SiO<sub>x</sub>).

Die Polymerisation wurde von geeigneten Molekülen ((3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan, 2-Brom-2-methylpropionsäure-11-mercaptopundecylester) mit zwei unterschiedlichen Kopfgruppen initiiert, wobei eine funktionelle Kopfgruppe kovalent an die Substratoberfläche bindet und die andere die Polymerisation initiiert (vgl. Kapitel 4.1.3.1). Als Katalysator wurde ein Katalysatorkomplex bestehend aus einem  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Salz und  $\text{Me}_6\text{TREN}$ , sowie ein Lösungsmittelgemisch aus DMF und Wasser verwendet.<sup>[241, 243]</sup> Unter diesen Bedingungen konnten homogene PNIPAAm-Schichten (Rauigkeit,  $\text{rms} \leq 0,5 \text{ nm}$ , Abb. 4.22) unterschiedlicher Dicken (bis 130 nm) und einer Pfropfdichte von  $0,5 \text{ Ketten/nm}^2$  dargestellt werden.



**Abbildung 4.22.** AFM-Aufnahme einer mit PNIPAAm-Bürsten modifizierten Goldoberfläche; (Rauigkeit, ( $\text{rms}$ )  $\leq 0,5 \text{ nm}$ ).

Das thermoresponsive Verhalten solcher Polymerbürsten kann mittels *in-situ* Ellipsometrie detektiert werden.<sup>[252, 253]</sup> In Abbildung 4.23 ist die Veränderung der Schichtdicke  $d$  eines ca. 90 nm dünnen PNIPAAm-Films auf  $\text{Si/SiO}_x$  sowie des Brechungsindex  $n$  in einer wässrigen Pufferlösung dargestellt. Wie in der Literatur diskutiert, tritt bei Polymerbürsten keine sprunghafte Veränderung auf, sondern vielmehr eine Veränderung innerhalb eines breiten Temperaturbereiches.<sup>[254, 255]</sup> Dies lässt sich mit der gestreckten und dicht angeordneten Konformation ( $\rho = 0,5 \text{ Ketten/nm}^2$ ) der PNIPAAm-Bürsten begründen. Wassermoleküle benötigen bei solch einer dichten Anordnung wesentlich länger um die Polymerbürsten zu penetrieren bzw. zu verlassen als bei „freien“, nicht angeordneten Polymeren.



**Abbildung 4.23.** *In-situ* Quellungsmessung mittels spektroskopischer vis-Ellipsometrie an definierten PNIPAAm-Bürsten ( $d = 90 \text{ nm}$ ;  $\rho = 0,5 \text{ nm}^{-2}$ ) auf  $\text{Si}/\text{SiO}_x$ .

Für die in *Abbildung 4.23* vermessene Schicht wurde ein Quellungsgrad von 1,5 bestimmt. Dies ist im Vergleich zu „freiem“ nicht angebundenem PNIPAAm (Quellungsgrad  $\sim 5$ ) um ein Vielfaches reduziert.<sup>[256]</sup>

Die ATRP bei Raumtemperatur ist vor allem bei der Präparation von Polymerbürsten auf Goldoberflächen obligatorisch, da die häufig eingesetzten thiolhaltigen Initiator-moleküle bei einer Temperatur ab ca.  $60 \text{ °C}$  von der Oberfläche abgespalten werden.<sup>[257, 258]</sup> PNIPAAm-Bürsten auf  $\text{Si}/\text{SiO}_x$  sind hingegen wesentlich temperaturstabiler, da die Initiatoren kovalent auf die Oberfläche gepfropft sind. Die oberflächeninitiiierende ATRP von NIPAAm auf unterschiedlich modifizierten Substratoberflächen (Gold,  $\text{Si}/\text{SiO}_x$ ) zeigte unter identischen Polymerisationsbedingungen analoge Bürstencharakteristika.

#### 4.1.3.3 „SPR-enhanced Ellipsometry“ zur Verfolgung der Synthese von PNIPAAm-Bürsten: Eine neue in-situ Ellipsometrietechnik

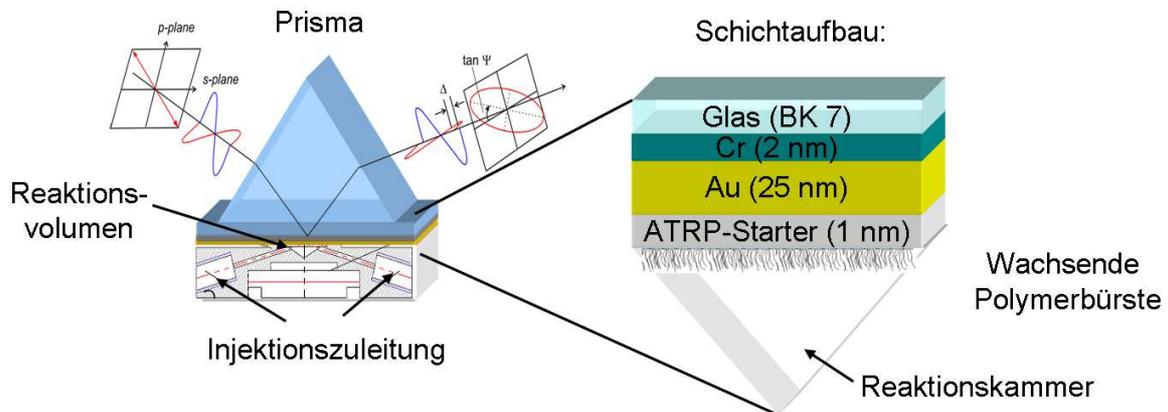
Ellipsometrie und SPR (*engl. Surface Plasmon Resonance*)-Spektroskopie sind bewährte Analysemethoden zur Charakterisierung von dünnen Polymerfilmen.<sup>[179, 180, 187, 188]</sup> In den meisten Applikationen operiert die Ellipsometrie im externen Reflexionsmodus.<sup>[179, 180]</sup> Ihre Anwendungsmöglichkeiten sind dadurch jedoch limitiert. Der Lichtstrahl des Ellipsometers muss im externen Modus die Umgebung z.B. flüssiges Medium passieren. Dabei können jedoch Veränderungen im

Brechungsindex und lokale Inhomogenitäten wie z.B. Turbulenzen oder Bläschen erheblich die physikalischen Messparameter beeinflussen. Die Methode der „*SPR-enhanced Ellipsometry*“ (SPRE) kombiniert hingegen die Vorteile der spektroskopischen Ellipsometrie mit denen der SPR-Konfiguration (vgl. Kap. 3.3.6).<sup>[187, 188]</sup> Bei dieser Variante passiert der Lichtstrahl nicht das Umgebungsmedium, sondern trifft von der Rückseite durch das Glasprisma und das (semi)transparente Substrat unter Totalreflektionsbedingungen auf die Goldschicht (deshalb auch „*Total Internal Reflection Ellipsometry (TIRE)*“) genannt. Aus diesem Grund können opaque oder auch gasförmige Medien mit einer erhöhten Sensitivität (um den Faktor 10 sensitiver als klassische Ellipsometrie) untersucht werden.<sup>[187-193, 195]</sup>

Vor allem der Aspekt der erhöhten Sensitivität ist für die Charakterisierung der Glasübergangstemperatur von ultra-dünnen Polymerfilmen ( $d < 10$  nm) mittels Ellipsometrie sehr interessant. Wie in *Kapitel 4.2.1* diskutiert, kann der Glasübergang von Filmen unterhalb von 10 nm nicht mehr akkurat mittels Ellipsometrie festgestellt werden. Allerdings ist gerade dieser Bereich für die Untersuchung der glasartigen Dynamik außerordentlich vielversprechend.

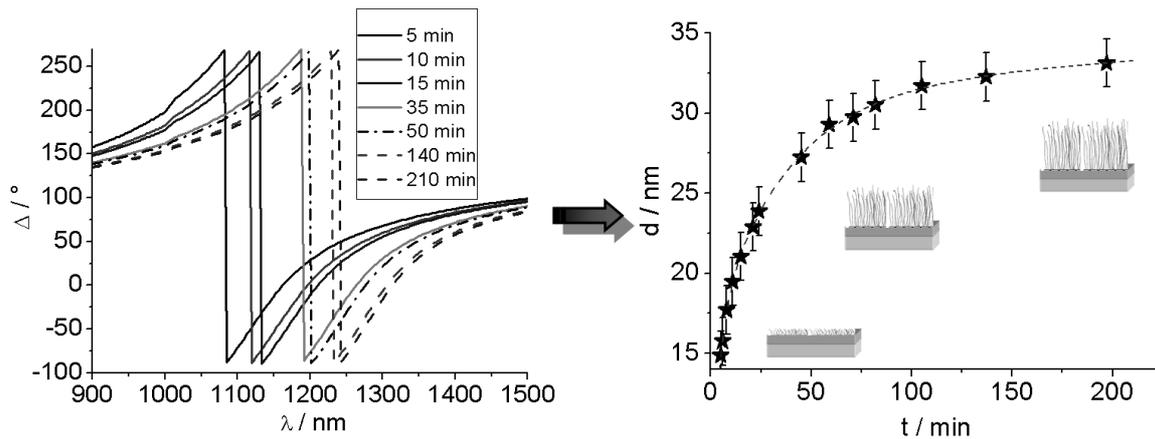
Aus diesem Grund wurde die methodische Entwicklung der SPRE vorangetrieben. Diesbezüglich wurde das Wachstum von PNIPAAm-Bürsten kontinuierlich *in-situ* (im Gegensatz zu *Kapitel 4.1.3.1 und 4.1.3.2*) mittels SPRE verfolgt. Die bereits im vorhergehenden Kapitel diskutierten experimentellen Bedingungen für die Modifizierung von Goldoberflächen sowie die anschließende ATRP wurden zur Darstellung von PNIPAAm-Bürsten übernommen. Im ersten Schritt wurden thiolhaltige ATRP-Initiatormoleküle auf semitransparenten Goldoberflächen ( $d = 25$  nm + 2 nm NiCr als Haftvermittler auf BK7-Substrat) immobilisiert und in eine Kretschmann-Konfiguration transferiert (*Abb. 4.24*). Da der ATRP-Aktivator ( $\text{Cu}^I$ -Komplex) empfindlich auf Sauerstoff reagiert, wurde die Reaktionskammer mehrmals mit entgasten Lösungsmitteln durchspült. Danach strömte die reaktive Monomerlösung, welche aus NIPAAm, CuBr, PMDETA sowie aus einem MeOH/H<sub>2</sub>O-Gemisch bestand, kontinuierlich über die modifizierte Goldoberfläche (*Abb. 4.24*). Kommt diese reaktive Lösung mit den immobilisierten Initiator-molekülen in Kontakt, so wird die Polymerisation bereits bei Raumtemperatur initiiert und das Wachstum der Schichtdicke simultan mittels SPRE *in-situ* verfolgt.

Eine analoge Polymerisation in Lösung kann ausgeschlossen werden, da sich keine „freien“ Initiator-moleküle in der Lösung befinden und bei diesen milden Bedingungen (Raumtemperatur, pH-neutral) keine Selbstinitiierung stattfinden kann.<sup>[49]</sup> Aus diesem Grund kann auch ausgeschlossen werden, dass nicht angebundene Polymermoleküle durch Adsorption die detektierte Bürstenschichtdicke beeinflussen.



**Abbildung 4.24.** Schematischer Aufbau der verwendeten Kretschmann-Konfiguration für die SPRE einschließlich des Schichtaufbaus für die *in-situ* Charakterisierung der PNIPAAm-Schichtdicke.

Die SPRE ist deshalb eine so sensitive Methode, da selbst kleinste Veränderung der Umgebung der Goldschicht, z.B. durch Wachstum einer Polymerschicht auf ihr, zu einer signifikanten Verschiebung der Plasmonresonanz führen.<sup>[187, 188]</sup> Mit Hilfe eines adäquaten optischen Modells (analog dem Schichtaufbau) können die gemessenen ellipsometrischen Winkel ( $\Psi$  und  $\Delta$ ) gefittet und sukzessiv in den Brechungsindex  $n$  und die Schichtdicke  $d$  „transformiert“ werden. In *Abbildung 4.25* ist die Verschiebung der Plasmonresonanz ( $\Delta$  als Funktion von  $\lambda$ ) dargestellt, woraus die Polymerisationskinetik von NIPAAm ermittelt wurde. Bereits nach ca. 30 min ( $d \sim 25$  nm) greifen Terminierungsreaktionen signifikant in den Reaktionsmechanismus ein und führen nach ca. 100 min zur nahezu vollständigen Terminierung der Polymerisation. Maximale Schichtdicken von ca. 32 nm konnten *in-situ* mittels SPRE bestimmt werden. Diese Messergebnisse wurden durch klassische *ex-situ* Ellipsometrie der modifizierten Goldoberflächen ( $t = 0$  min) sowie der Goldoberflächen nach erfolgreicher Polymerisation ( $t = 200$  min) verifiziert.



**Abbildung 4.25.** Polymerisationskinetik der oberflächeninitiierten ATRP von NIPAAm auf semitransparenten Goldsubstraten, *in-situ* verfolgt mittels SPRE:  $\Delta$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  (links), sowie die Schichtdicke  $d$  als Funktion der Polymerisationszeit  $t$  nach entsprechender Modellierung gemäß dem Schichtaufbau in Abb. 4.26 (rechts).

Die Polymerisationskinetik von PNIPAAm-Bürsten wurde dementsprechend erstmals mittels SPRE *in-situ* verfolgt. Mit den damit erworbenen Kenntnissen wurde die ausgeprägte Sensitivität der SPRE zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur von dünnen Polymerfilmen verwendet. Dafür wurde ein dünner Polystyrolfilm ( $d \sim 50$  nm) auf eine semitransparente Goldoberfläche ( $d = 25$  nm + 2 nm NiCr als Haftvermittler auf BK7-Substrat) aufgebracht und unter Intergasatmosphäre (Argon) mittels SPRE vermessen. Jedoch stellte sich heraus, dass durch diverse experimentelle Limitierungen (z.B. Temperaturstabilität des Prismas und „Brechungsindex-Matchingöls“, Wärmeübertragung etc.) die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse nicht gegeben war. Von der Charakterisierung der Glasübergangstemperatur von dünnen Polymerfilmen mittels SPRE ist deshalb vorerst abzuraten.

#### 4.1.4 Zusammenfassung:

Ein ganze Reihe an unterschiedlichen Polymersystemen (Polyester, Polystyrole) mit unterschiedlichen Architekturen (linear, dendronisiert, hochverzweigt) und funktionellen Gruppen (polar, apolar) wurden für die Charakterisierung der glasartigen Dynamik in begrenzter Geometrie dünner Filme dargestellt.

Hydroxylterminierte hochverzweigte Polyester mit unterschiedlicher Konstitution (aromatisch, aliphatisch und aromatisch-aliphatisch) wurden mittels Schmelzpolykondensation bei hohen Temperaturen und Lösungsmittelpolykondensation bei milden Reaktionsbedingungen in guten Ausbeuten synthetisiert. Zur Variation der Polarität, sowie die damit verbundenen Grenzflächenwechselwirkungen zwischen Polymer und Substrat, wurden die Hydroxylgruppen des aromatisch-aliphatischen Polyesters exemplarisch mit Benzoylchlorid und *tert.*-Butyldimethylsilylchlorid quantitativ umgesetzt.

Um den Einfluss der Polymerarchitektur auf die glasartige Dynamik zu studieren, wurden neben hochverzweigten auch lineare aromatisch-aliphatische Polyester mit Hydroxyl- als auch *tert.*-Butyldimethylsilylgruppen synthetisiert. Die an dieser Stelle erwähnten Polyestersysteme wurden vollständig für die Untersuchung der glasartigen Dynamik in dünnen Filmen verwendet.

Neben Polyestern wurden auch Polyesteramide und Dendrigrfts (lineares Polyacetoxystyrol mit dendritischen aromatischen Polyestergruppen) dargestellt. Problematisch gestaltete sich allerdings bei diesen Polymersystemen die mangelhafte Temperaturstabilität in dünnen Filmen. Aus diesem Grund konnten diese Materialien nicht in den folgenden Studien eingesetzt werden.

Hochverzweigte Polystyrolerivate wurden mittels ATRP- bzw. mechanistisch verwandten Methoden (AGET-, ARGET-ATRP) in großer Vielfalt hergestellt. Besonders die AGET-ATRP erwies sich wegen dem geringeren präparativen Aufwand als vorteilhaft. Die begrenzte Temperaturstabilität der chlorterminierten Polystyrole erwies sich jedoch problematisch. Aus diesem Grund wurden polymeranaloge Modifizierungsreaktionen durchgeführt, um die Stabilität bei höheren Temperaturen zu gewährleisten. Durch die sterisch anspruchsvolle Architektur gelang es jedoch nur bei der Hydrogenierung mittels  $\text{LiAlH}_4$  eine nahezu quantitative

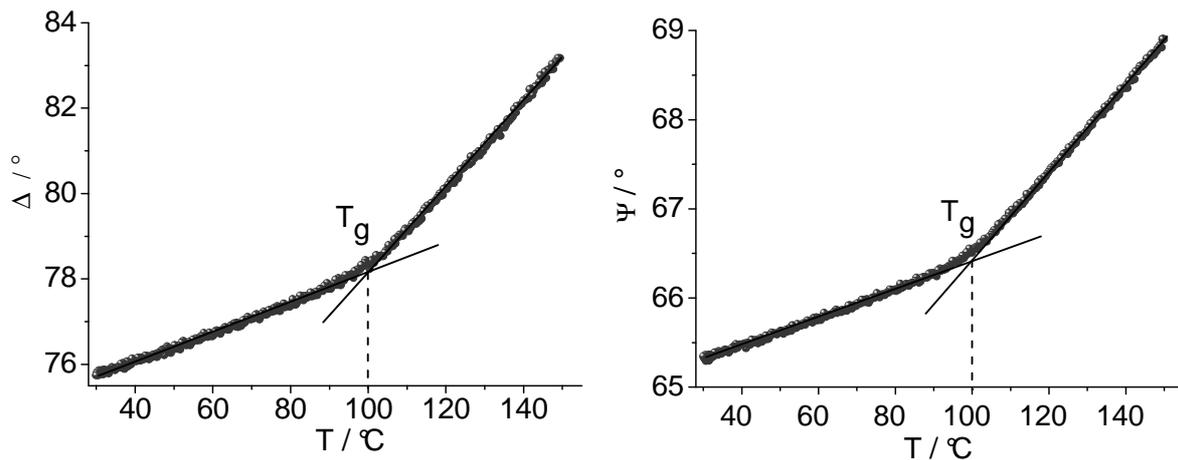
Umsetzung zu erzielen. Dieses vollständig wasserstoffterminierte Polystyrol konnte deshalb unter thermischer Belastung in dünnen Filmen charakterisiert werden. Bei allen anderen polymeranalogen Reaktionen konnten durch die unvollständige Modifizierung keine temperaturstabilen Polymersysteme dargestellt werden, daher wurde deren Charakterisierung in dünnen Filmen verworfen.

## 4.2 Der Glasübergang von Polymeren unterschiedlicher Architektur und Funktionalitäten in eingeschränkter Geometrie dünner Filme

In *Kapitel 4.1* wurde die Synthese und Charakterisierung einer Vielzahl definierter Polymersysteme diskutiert, die exklusiv für die systematische Charakterisierung der glasartigen Dynamik in begrenzter Geometrie hergestellt wurden. Da die temperaturabhängige spektroskopische Ellipsometrie als Hauptmethode zur Charakterisierung der Glasübergangstemperatur eingesetzt wurde, wird ein entsprechendes methodisches Kapitel vorangestellt.

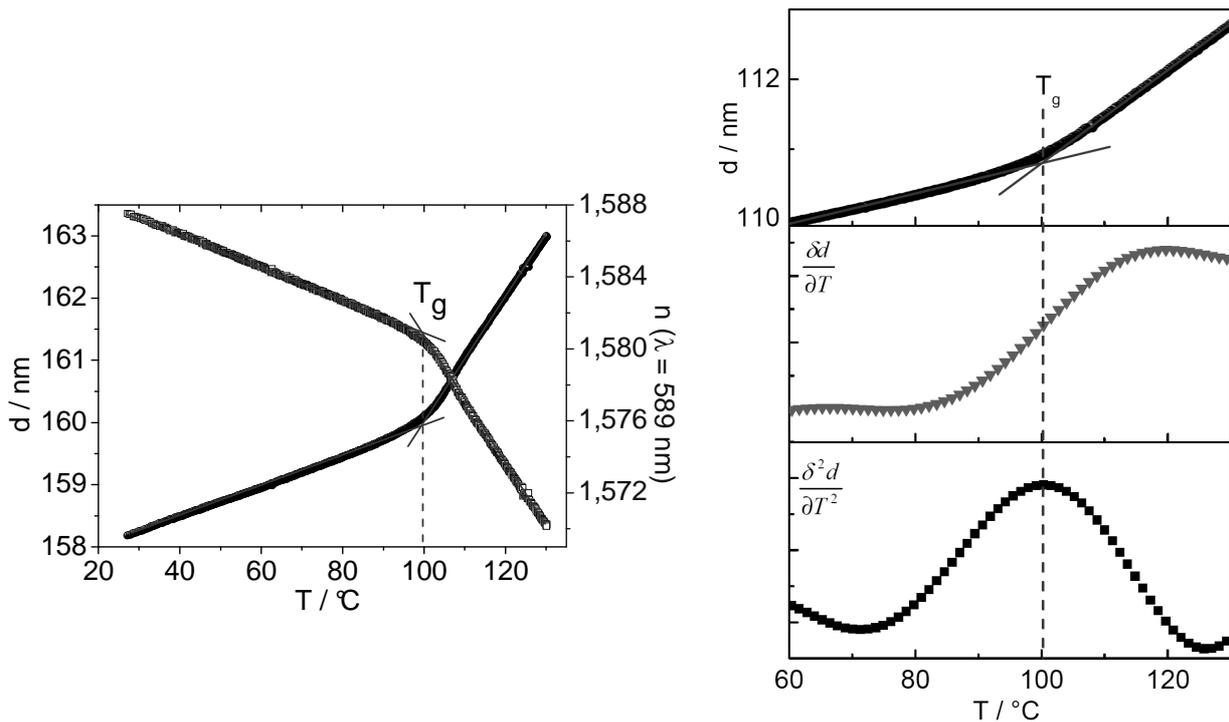
### 4.2.1 Möglichkeiten und Grenzen der temperaturabhängigen Ellipsometrie zur Untersuchung von dünnen Polymerfilmen

Zur Charakterisierung der Glasübergangstemperatur mittels Ellipsometrie haben sich unterschiedliche Methoden entwickelt. Grundsätzlich wird die Glasübergangstemperatur als die Temperatur definiert, bei der sich durch den Übergang vom glasartigen Zustand zum gummiartigen Zustand eine abrupte Veränderung in der thermischen Ausdehnung (spezifisches Volumen) ergibt.<sup>[107, 108, 114, 118, 127, 131]</sup> In der Vergangenheit wurden dazu häufig die so genannten ellipsometrischen Winkel ( $\Psi$  and  $\Delta$ ) als Funktion der Temperatur verwendet.<sup>[107, 114, 118, 133, 186]</sup> Der  $T_g$  kann dabei aus der Diskontinuität („Knick“) in einer der beiden Kurvenverläufe ( $\Psi(T)$  respektive  $\Delta(T)$ ) bei einer spezifischen „sensitiven“ Wellenlänge ermittelt werden (*Abb. 4.26*).<sup>[127]</sup>



**Abbildung 4.26.** Ellipsometrische Winkel ( $\Psi$  und  $\Delta$ ) als Funktion der Temperatur für einen 76 nm dünnen PS-Film. Die ellipsometrischen Winkel wurden bei einer Wellenlänge  $\lambda$  von 450 nm bestimmt.

Idealerweise handelt es sich hierbei um einen klar definierten „Knick“. In der Realität hingegen beeinflusst unter anderem die Molmassenverteilung der Polymere die Glasübergangstemperatur und bewirkt dementsprechend einen breiten Übergangsbereich, der sich über 10 °C erstrecken kann.<sup>[125, 184]</sup> Aus diesem Grund werden für die Quantifizierung der Glasübergangstemperatur in der Regel die beiden linearen Bereiche mittels Regressionsgeraden verlängert und der Schnittpunkt dieser Geraden als  $T_g$  definiert (Abb. 4.27).<sup>[127, 184]</sup> Mittels Ellipsometrie erhält man dementsprechend zwei unabhängig voneinander bestimmte Glasübergangstemperaturen. Auf der anderen Seite kann der komplette Spektralbereich (für das in dieser Arbeit verwendete Ellipsometer:  $\lambda = 370 - 1680$  nm) ausgenutzt werden, um aus den ellipsometrischen Winkeln die entsprechende Schichtdicke  $d$  bzw. den Brechungsindex  $n$  zu bestimmen.



**Abbildung 4.27.** Schichtdicke und Brechungsindex als Funktion der Temperatur  $d(T)$  für einen PS-Film ( $d = 158 \text{ nm}$ ) auf  $\text{Si/SiO}_x$  (links) sowie die entsprechende erste und zweite Ableitung nach der Temperatur (rechts). Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) kann aus der Position des „Knickes“ über lineare Regression der zwei linearen Bereiche ermittelt werden bzw. aus der Position des Extremwertes.

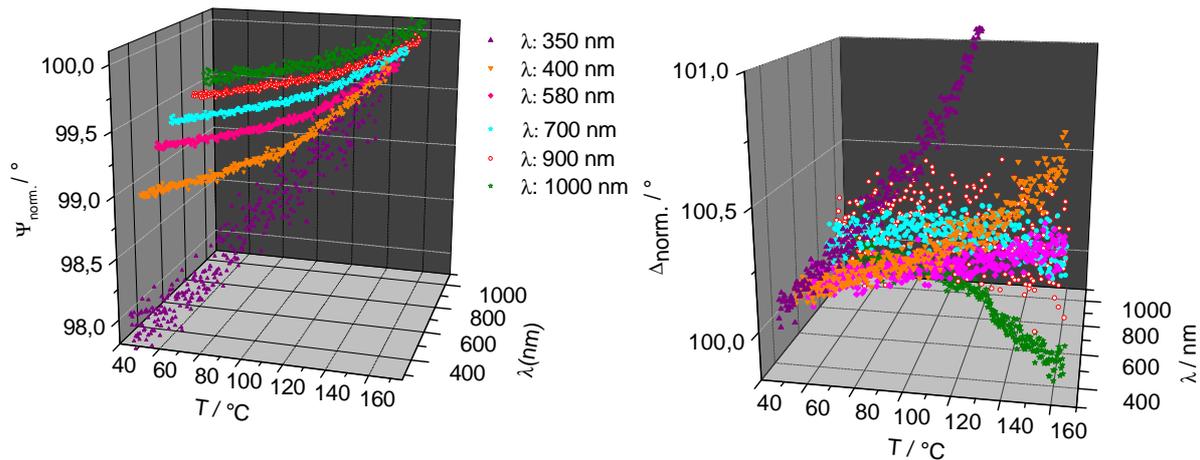
Wiederum kann aus der Diskontinuität in  $d(T)$  oder  $n(T)$  der Glasübergang bestimmt werden (Abb. 4.27).

Eine wesentlich komfortablere und akkuratere Methode zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur stellt die Bestimmung über die zweite Ableitung der Schichtdicke sowie des Brechungsindex nach der Temperatur dar. Entsprechend des Temperaturverlaufs von  $d$  und  $n$  kann der  $T_g$  aus dem jeweiligen Extremum (Maximum bzw. Minimum) der zweiten Ableitungen bestimmt werden. Der auf diese Weise ermittelte  $T_g$  kann in der Regel mit einer Genauigkeit von  $\pm 2 \text{ K}$  oder weniger bestimmt werden.<sup>[259]</sup>

Die Temperaturabhängigkeit von  $n$  und  $d$  ist anstelle der ellipsometrischen Winkel ( $\Psi$  und  $\Delta$ ) aus mehreren Gründen zu bevorzugen:

a) zusätzliche physikalische Informationen lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit von  $n$  und  $d$  ableiten (z.B. Ausdehnungskoeffizient, Masseveränderung)<sup>[184]</sup> und

b) die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  müssen bei einer fixierten und möglichst „sensitiven“ Wellenlänge bestimmt werden. Die Wahl der „sensitivsten“ Wellenlänge und die damit verbundene Messgenauigkeit hängen sehr stark vom jeweiligen Schichtsystem ab (Abb. 4.28). Die Bestimmung der „sensitivsten“ Wellenlänge gestaltet sich mitunter schwierig und steht bei der Verwendung von Nullellipsometern (Messung bei einer Wellenlänge) außer Frage.

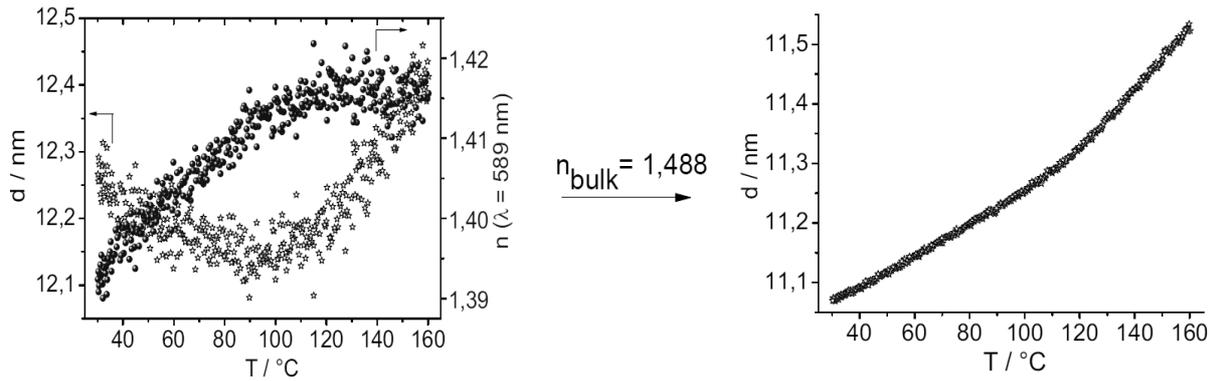


**Abbildung 4.28.** Repräsentative ellipsometrische Winkel ( $\Psi$  und  $\Delta$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  sowie der Wellenlänge  $\lambda$  für einen 67 nm dünnen PMMA-Film auf  $\text{Si}/\text{SiO}_x$ . Deutlich zu erkennen ist die unterschiedliche Sensitivität von  $\Psi(T)$  und  $\Delta(T)$  bei unterschiedlichen Wellenlängen und die damit verbundene Genauigkeit der  $T_g$ -Bestimmung..

Die Bestimmung des Glasüberganges ( $T_g$ ) wird für sehr dünne Polymerfilme ( $d < 20$  nm) aus folgenden Gründen zunehmend anspruchsvoller:

a) Reduktion der Signalstärke: die thermische Ausdehnung für einen 20 nm PMMA-Film sinkt durch die geringe Materialmenge auf weniger als 1 nm; b) der Kontrast nimmt ab und der Glasübergang ist stark verrauscht und c) in manchen Fällen tritt eine Verbreiterung des Glasüberganges ein.<sup>[114, 118]</sup>

Ein weiteres Problem bei der Charakterisierung von sehr dünnen Polymerfilmen ( $d < 10$  nm) betrifft speziell die ellipsometrische Datenauswertung (Fit-Prozedur). Wegen der Kopplung von Brechungsindex  $n$  und der Schichtdicke  $d$  ist deren separate Bestimmung nicht möglich.<sup>[179, 184]</sup>



**Abbildung 4.29.** Thermischer Verlauf der Schichtdicke  $d$  und des Brechungsindex  $n$  (links) für einen 12 nm dünnen PMMA-Film auf Si/SiO<sub>x</sub> sowie Fixierung des Brechungsindex auf den „bulk“-Wert ( $n_{\text{bulk}} = 1,488$  bei  $\lambda = 589$  nm) (rechts). Die Qualität der Messkurve wird verbessert, allerdings gehen Aussagen über  $n(T)$  verloren. Die Glasübergangstemperatur ist deshalb nur noch über  $d(T)$  bestimmbar.

In *Abbildung 4.29* ist das thermische Verhalten eines 12 nm dünnen PMMA-Films auf Si/SiO<sub>x</sub> dargestellt. Experimentelle Ungenauigkeiten in den ellipsometrischen Winkeln  $\Psi$  und  $\Delta$ , sowie die schlechte Entkoppelgüte von  $n$  und  $d$  führen zu starker Streuung. Um dieses Problem zu reduzieren wird in Regel der Brechungsindex auf den „bulk“-Wert des jeweiligen Polymers fixiert.<sup>[185]</sup> Dementsprechend erhält man für  $d(T)$  dünner Polymerfilme ein wesentlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis und der Glasübergang lässt sich daraus akkurat bestimmen. Informationen über den thermischen Verlauf des Brechungsindex und somit die Möglichkeit der Doppelbestimmung der Glasübergangstemperatur gehen dabei jedoch verloren.

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die Entkoppelgüte von  $n$  und  $d$  nicht allein von der Schichtdicke abhängt, sondern auch von Wahl des Substrates. Kahle et al. ermittelten für PMMA-Filme auf Si/SiO<sub>x</sub> eine um Größenordnungen bessere Entkoppelgüte als z.B. für Gold oder Aluminium.<sup>[184]</sup>

Unterhalb von 10 nm konnte in der Regel die Glasübergangstemperatur nicht mehr akkurat bestimmt werden (experimentelle Ungenauigkeit  $> \pm 2$  K), so dass von der Messung solcher Filme abgesehen wurde.

4.2.2 PMMA: Einfluss von attraktiven und repulsiven Grenzflächenwechselwirkungen  
 Polymethylmethacrylat war eines der ersten Polymersysteme, an dem ein beträchtlicher Einfluss von Grenzflächenwechselwirkungen auf die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) dünner Polymerfilme ermittelt wurde.<sup>[114, 118, 131]</sup> Entsprechend der auftretenden Grenzflächenwechselwirkungen (attraktiv, repulsiv) kann der  $T_g$  in eingeschränkter Geometrie dünner Filme steigen bzw. sinken (*Kap. 2.3.2.1*).<sup>[114, 118, 133]</sup> Andererseits wird auch berichtet, dass keine signifikante Abweichung von der „bulk“-Glastemperatur auftritt.<sup>[260]</sup>

Aus diesem Grund wurden *identische* Polymerproben (ataktisches PMMA,  $M_w = 350.000$  g/mol, PDI = 1,05, kalorimetrischer  $T_g = 120$  °C) sowohl mittels Ellipsometrie als auch mittels Breitband Dielektrischer Spektroskopie (BDS, Arbeitsgruppe Prof. F. Kremer, Universität Leipzig) unter vergleichbaren experimentellen und präparativen Bedingungen analysiert. Folgende Polymer-Substrat-Systeme zur systematischen Variation der Grenzflächenwechselwirkungen wurden dafür untersucht:

a) kovalent auf Si/SiO<sub>x</sub> angebundene PMMA-Bürsten und nichtangebundene PMMA-Schichten auf b) Si/SiO<sub>x</sub>; c) hydrophobisierten Siliziumsubstraten (mit Hexamethyldisilazan modifiziert); d) Goldsubstraten und e) teflonartigen (AF1600®) Oberflächen.

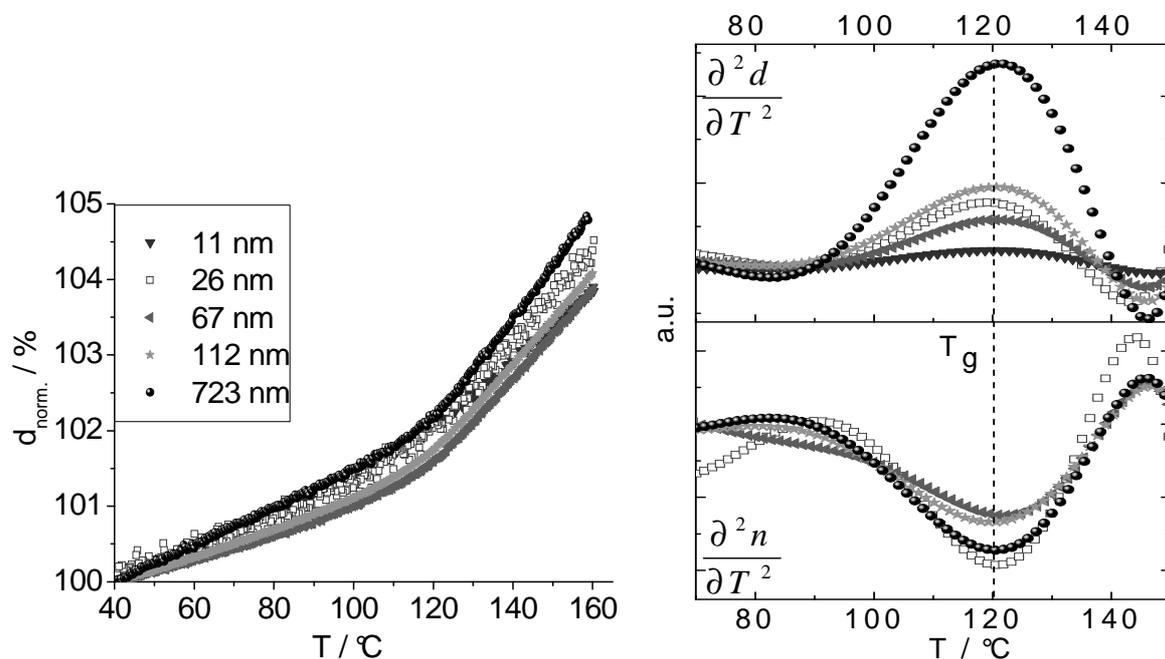
In *Tabelle 4.3* sind einige Eigenschaften der modifizierten Substrate aufgelistet. Durch die stark repulsiven Wechselwirkungen der teflonartigen Schicht (AF1600®) mit PMMA konnte kein stabiler Film präpariert werden. Für alle anderen Substrate konnten homogene Filme mit unterschiedlichen Schichtdicken dargestellt werden.

**Tabelle 4.3.** Zusammenfassung der verwendeten Substrateigenschaften

Oberfläche	$\theta_{\text{Substrat}}^{\text{a)}}$	$d / \text{nm}^{\text{b)}}$	$\text{rms}_{\text{AFM}}^{\text{c)}}$	
AF1600	122°	Entnetzung	0,32 nm	steigende Wechsel- wirkungen ↓
HMDS	90°	14 - 245	0,22 nm	
Au	75°	33 - 225	1,19 nm	
SiO <sub>x</sub>	< 10°	11 - 723	0,08 nm	
PMMA-Bürsten	--	16 - 125	0,20 nm	

a) Statischer Wasserkontaktwinkel (Fehler: +/- 5 °); b) charakterisierte PMMA-Schichtdicken auf entsprechendem Substrat; c) rms (*engl.* "root mean square") Rauigkeit der Substratoberfläche mittels AFM an einer repräsentativen 25  $\mu\text{m}^2$  großen Fläche bestimmt.

Mit Hilfe der temperaturabhängigen spektroskopischen vis-Ellipsometrie wurden die thermischen Eigenschaften der Schichtsysteme bestimmt. Besonderes Interesse wird dabei der Bestimmung der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) in Abhängigkeit von der Schichtdicke zuteil (Abb. 4.31). Wie in Kapitel 2.3.2.1 diskutiert, können präparative Effekte wie z.B. Lösungsmittelreste und Spannungen im großen Maße die Glasübergangstemperatur in dünnen Polymerfilmen beeinflussen.<sup>[122, 140]</sup> Aus diesem Grund wurden alle PMMA-Filme ausgiebig in der abgeschlossenen Ellipsometrieheizzelle oberhalb der Glastemperatur (160 °C) in Inertgasatmosphäre (Argon  $\leq 0,5$  ppm H<sub>2</sub>O) getempert. Während der thermischen Belastung wurden die ellipsometrischen Messparameter kontinuierlich aufgenommen, bis sich ein stabiler Gleichgewichtszustand eingestellt hatte ( $> 15$  h). Alle Polymerfilme wurden in gleicher Weise behandelt und weisen deshalb die gleiche thermische Vorgeschichte auf. Um jegliche Art von Entnetzung bzw. Inhomogenitäten vor und nach der thermischen Belastung zu bestimmen, wurde die Qualität der Polymeroberfläche mittels AFM und optischer Lichtmikroskopie geprüft. Die in dieser Studie untersuchten PMMA-Filme wiesen vor und nach dem Tempern eine Rauigkeit (rms) von  $< 0,5$  nm auf und zeigten keine Entnetzungserscheinungen.



**Abbildung 4.30.** Normalisierte Schichtdicke ( $\frac{d}{d_0} \cdot 100\%$ ) als Funktion der Temperatur

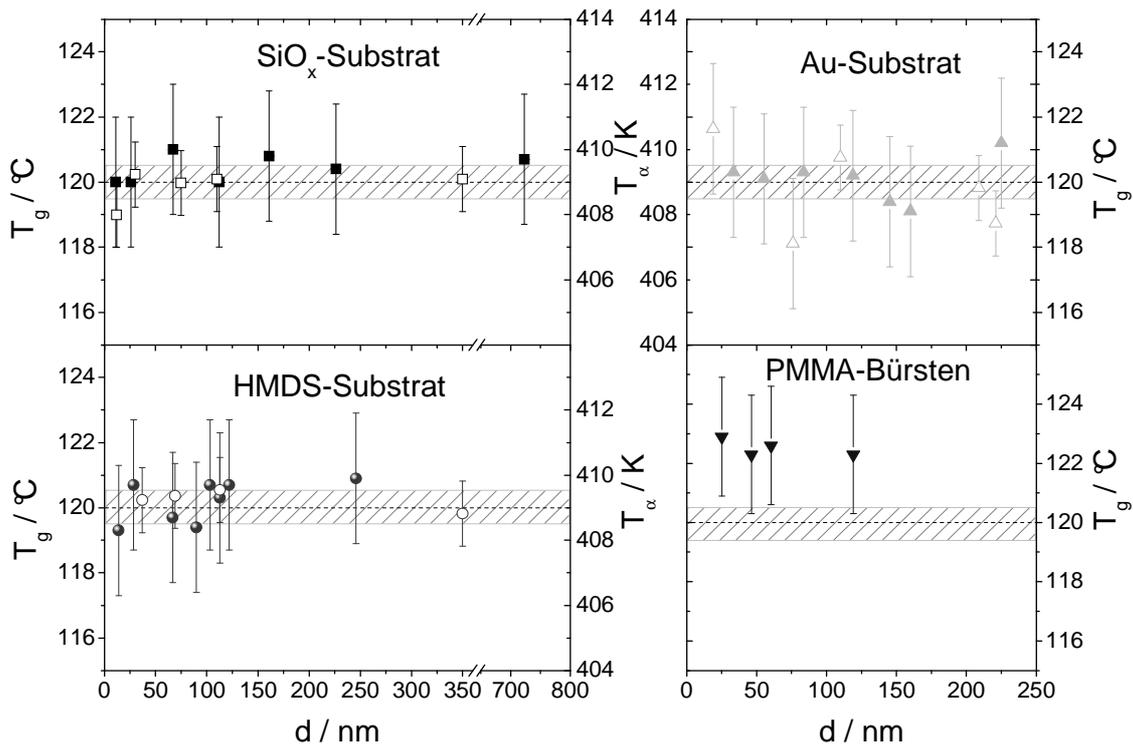
für dünne PMMA-Filme auf Si/SiO<sub>x</sub> (links) sowie die entsprechenden zweiten Ableitungen der Schichtdicke und des Brechungsindex nach der Temperatur (rechts).

Direkt nach dem Tempern wurde die Messung zur Charakterisierung des Glasüberganges gestartet, ohne dabei die Probe aus der Inertgasumgebung zu entfernen. Aus diesem Grund wurden reproduzierbare Ergebnisse für alle Schichtsysteme erhalten. In *Abbildung 4.30* ist der Verlauf der Schichtdicke als Funktion der Temperatur für unterschiedliche PMMA-Filme auf Si/SiO<sub>x</sub> dargestellt. Marginale Unterschiede in der thermischen Ausdehnung (vgl. *Abb. 4.32*) bewirken einen leicht uneinheitlichen Verlauf von  $d(T)$ . Zur akkuraten Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurden jeweils die zweiten Ableitung von  $d(T)$  sowie  $n(T)$  berechnet (*Abb. 4.30*). Aus dem Maximum bzw. Minimum wurde der Glasübergang, gemäß *Kapitel 4.2.1*, für den entsprechenden Film ermittelt.

Die auf diese Weise ermittelten ellipsometrischen Glasübergangstemperaturen für PMMA auf unterschiedlichen Substraten sind in *Abbildung 4.31* dargestellt. Zum Vergleich sind neben den ellipsometrischen Glastemperaturen ( $T_g$ ) die durch dielektrische Spektroskopie ermittelten  $\alpha$ -Relaxationstemperaturen ( $T_\alpha$ ) dargestellt. Für alle untersuchten PMMA-Systeme lässt sich demnach folgendes konstatieren:

- a) bis zu einer minimalen Schichtdicke von ca. 11 nm sind keine „Confinement“-Effekte feststellbar, die sich in einer Veränderung der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) beziehungsweise der  $\alpha$ -Relaxationstemperatur ( $T_\alpha$ ) widerspiegeln;
- b) der Einfluss des Substrates und somit der Grenzflächenwechselwirkungen spielen für PMMA im untersuchten Schichtdickenbereich ( $> 11$  nm) nur eine marginale Rolle;
- c) die experimentellen Resultate sind unabhängig von der Messmethode (Breitband Dielektrische Spektroskopie (BDS) sowie Ellipsometrie).

Die ausgeprägten Unterschiede zwischen den hier dargestellten und den experimentellen Ergebnissen aus der Literatur, in denen von einer veränderten glasartigen Dynamik in begrenzter Geometrie berichtet wird, könnten ihren Ursprung in der Tatsache finden, dass präparative Effekte wie z.B. Oxidation, Weichmachereffekte, Spannungen etc. den Glasübergang in dünnen Filmen beeinflussen und „Confinement“-Effekte sogar vortäuschen.<sup>[122]</sup> Eine eventuell veränderte glasartige Dynamik unterhalb von 10 nm kann jedoch durch diese Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden. Ultra-dünne PMMA-Filme ( $d < 10$  nm) waren jedoch aus den in *Kapitel 4.2.1* diskutierten Gründen nicht charakterisierbar.



**Abbildung 4.31.** Schichtdickenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) bzw.  $\alpha$ -Relaxationstemperatur ( $T_\alpha$ ) von unterschiedlichen PMMA-Schichtsystemen. Gefüllte Symbole: Ellipsometrie; offene Symbole Breitband Dielektrische Spektroskopie (BDS).

Die ausgeprägten Unterschiede zwischen den hier dargestellten und den experimentellen Ergebnissen aus der Literatur, in denen von einer veränderten glasartigen Dynamik in begrenzter Geometrie berichtet wird, könnten ihren Ursprung in der Tatsache finden, dass präparative Effekte wie z.B. Oxidation, Verunreinigung („Weichmacher“), Filmspannungen etc. den Glasübergang in dünnen Filmen beeinflussen und „Confinement“-Effekte sogar vortäuschen.<sup>[140]</sup>

Bei diesen Polymersystemen ist der  $T_g$  für alle Filmdicken um ca. 2 K zu höheren Werten versetzt (Abb. 4.31). Dieses Phänomen wird in der Fachliteratur der gestreckten Kettenkonformation zugeschrieben.<sup>[246]</sup>

Neben der Glastemperatur von dünnen Polymerfilmen lässt sich mittels Ellipsometrie auch der Ausdehnungskoeffizient bestimmen. Nimmt man dazu an, dass die Volumenausdehnung exklusiv senkrecht zum Substrat abläuft, so kann der lineare Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_l$  (engl. Coefficient of Thermal Expansion“ CTE) oberhalb

und unterhalb des Glasüberganges aus der Steigung des Verlaufs der Schichtdicke als Funktion der Temperatur (Abb. 4.32) gemäß folgender Gleichung bestimmt werden:<sup>[184]</sup>

$$\alpha_l = \frac{1}{d_0} \frac{\partial d}{\partial T} \quad (4.1)$$

Für eine korrekte Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten ist es notwendig die thermische Ausdehnung des Substrates zu subtrahieren.<sup>[125, 184]</sup> In vielen vorhergehenden Studien konnte dieser Aspekt nicht berücksichtigt werden, so dass vor allem für dünne Polymerfilme ( $d < 50$  nm) fehlerbehaftete Ausdehnungskoeffizienten erhalten wurden.<sup>[125, 184]</sup> Sowohl für die Bestimmung des Glasüberganges als auch zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten wurde den Messungen ein temperaturabhängiges optisches Modell (temperaturabhängige optische Daten von Silizium) zu Grunde gelegt.<sup>[183]</sup>

Neben dem linearen CTE lässt sich zusätzlich der volumenabhängige thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_v$  mittels des spezifischen Volumens aus der Lorentz-Lorenz<sup>[184]</sup> Gleichung bestimmen:

$$\alpha_v = \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial T} \quad (4.2)$$

Beide Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha_l, \alpha_v$ ) sind folgendermaßen miteinander verknüpft.<sup>[184]</sup>

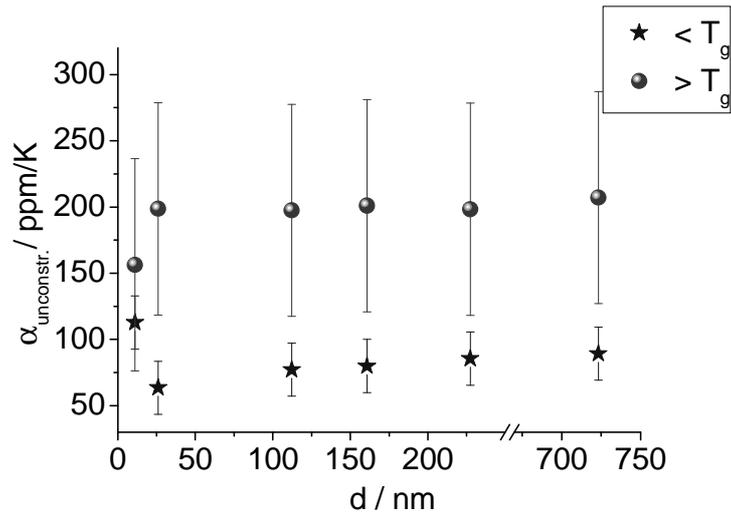
$$\alpha_v \cong 3\alpha_l \quad (4.3)$$

Wegen Spannungen im Polymerfilm, welche durch den wesentlich geringeren Expansionskoeffizienten des Substrates hervorgerufen werden, liegen die ermittelten Werte wesentlich höher als die Werte für einen uneingeschränkten (*engl.* „unconstrained“) Polymerfilm. Der gemessene Ausdehnungskoeffizient unter solch einer Einschränkung (*engl.* „constrained“) steht mit dem „wahren“, uneingeschränkten Koeffizient folgendermaßen in Beziehung:<sup>[119, 125, 184]</sup>

$$\alpha_{unconstr.} = \alpha_{constr.} \frac{(1 - \nu)}{(1 + \nu)} \quad (4.4)$$

wobei  $\nu$  das Poisson-Verhältnis darstellt ( $\nu = 0,35 < T_g > \nu = 0,48$ ).<sup>[261]</sup>

Für den dicksten vermessenen PMMA-Film ( $d = 720$  nm) ergibt sich somit für den uneingeschränkten Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{unconstr.}$  (arithmetisches Mittel aus  $\alpha_l$  und  $\alpha_v$ ) ein Wert von 89 ppm/K (unterhalb  $T_g$ ) beziehungsweise von 207 ppm/K (oberhalb  $T_g$ ) (Abb. 4.32). Diese Werte stimmen mit den aus der Fachliteratur bekannten Ausdehnungskoeffizienten überein.<sup>[125, 261]</sup>



**Abbildung 4.32.** Thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{\text{unconstr.}}$  (arithmetisches Mittel aus  $\alpha_l$  und  $\alpha_v$ ) für PMMA auf Si/SiO<sub>x</sub> als Funktion der Schichtdicke unter- und oberhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ).

Innerhalb des experimentellen Fehlers ( $\pm 80 \text{ ppm/K} > T_g < \pm 20 \text{ ppm/K}$ ) kann keine signifikante Veränderung der Ausdehnungskoeffizienten bis zu einer minimalen Schichtdicke von 11 nm festgestellt werden (Abb. 4.32). Jedoch zeigt sich, dass die Ausdehnungskoeffizienten für den glasartigen und gummiartigen Zustand für PMMA unterhalb einer Schichtdicke von 25 nm zu einem einheitlichen Wert tendieren (für  $d = 11 \text{ nm}$ ,  $\alpha_{\text{glas.}} = 112 \text{ ppm/K}$ ,  $\alpha_{\text{gummi.}} = 155 \text{ ppm/K}$ ). Von der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten dünnerer Filme ( $< 10 \text{ nm}$ ) wurde abgesehen, da die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse für diese Filme nicht gegeben war. Dadurch wird deutlich, dass der Kontrast des Glasüberganges, definiert als der Quotient des Ausdehnungskoeffizienten von gummi- und glasartigem Zustands mit sinkender Schichtdicke ebenfalls abnimmt und für ultra-dünne Filme ( $< 10 \text{ nm}$ ) nur noch mit sehr sensitiven Messmethoden nachweisbar ist.<sup>[114]</sup>

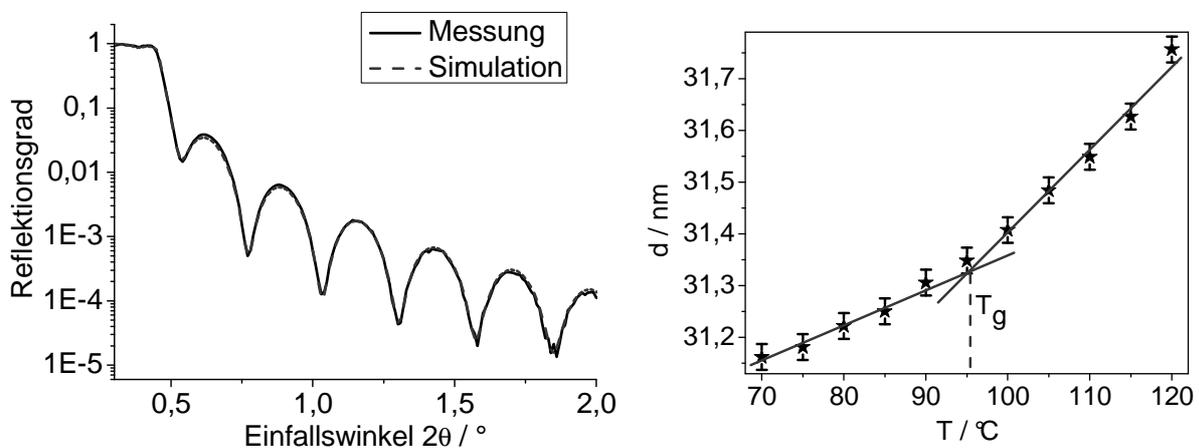
$$\text{Kontrast} = \frac{\alpha_{\text{gummi.}}}{\alpha_{\text{glas.}}} \geq 1 \quad (4.5)$$

#### 4.2.3 Polyvinylpyridin: Einfluss von attraktiven Grenzflächenwechselwirkungen

Van Zanten et al. konnten bereits 1996 für dünne Poly(2)-vinylpyridin (P2VP) Filme eine maximale  $T_g$ -Erhöhung von 54 K für den dünnsten gemessenen Film ( $d \sim 8$  nm) mittels Röntgenreflektionsmessungen ermitteln. Als Ursache für den signifikanten  $T_g$ -Anstieg wurden starke attraktive (ionische) Grenzflächenwechselwirkungen mit dem Siliziumsubstrat postuliert, die wesentlich größer ausfallen als bei PMMA.<sup>[262]</sup>

Serghei et al. berichteten hingegen an einem vergleichbaren Polymersystem keine Abweichungen vom "bulk"-Glasübergang bis hinab zu einer Schichtdicke von 8 nm unter Verwendung von BDS und AC-Kalorimetrie.<sup>[138]</sup>

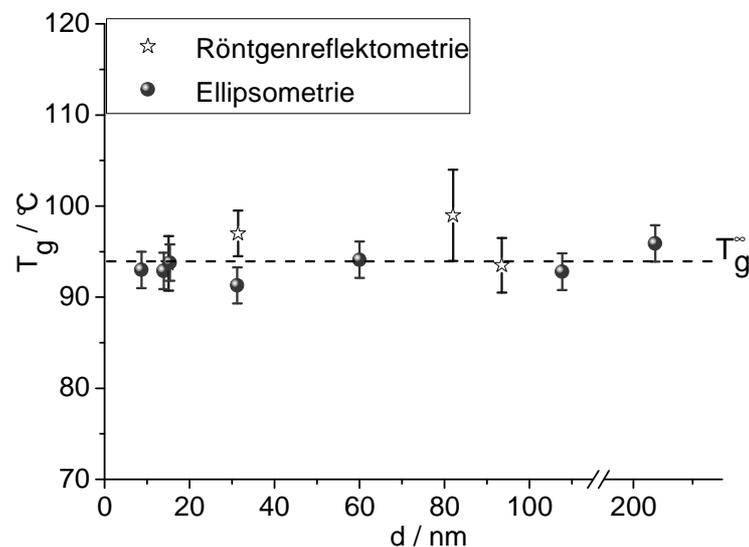
In der vorliegenden Arbeit wurden dünne Polymerfilme aus ataktischem P2VP mit einer Molmasse ( $M_w$ ) von 51.800 g/mol und einer engen Molmassenverteilung von 1,04 auf nativen Siliziumoxidsubstraten präpariert. Die glasartige Dynamik dieser dünnen Filmen wurde unter identischen experimentellen Bedingungen mittels spektroskopischer Ellipsometrie zum einen und mittels Röntgenreflektometrie (XR) zum anderen bestimmt. Alle Proben wurden wiederum in trockener Inertgasatmosphäre in der Messzelle ausgiebig getempert (> 15 h bei 120 °C) bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat.



**Abbildung 4.33.** Röntgenreflektometrischer Streuwinkel vs. Intensität (links) sowie daraus ermittelte Schichtdicke als Funktion der Temperatur für einen P2VP-Film ( $d = 31$  nm) auf Si/SiO<sub>x</sub> (rechts). Aus der Position des „Knicks“ (Schnittpunkt der durch lineare Regression verlängerten linearen Bereiche) lässt sich die Glas temperatur ablesen.

Ohne die Polymerfilme der Laborumgebung nochmals auszusetzen wurde die Messung zur Bestimmung des Glasüberganges direkt gestartet. Bedingt durch den

größeren zeitlichen Umfang der Röntgenreflektometriemessungen (pro Messung ~ 10 min), konnte nicht wie bei der Ellipsometrie (pro Messung ca. 45 s) kontinuierlich mit einer Heizrate von 2 K/min gemessen werden. Aus diesem Grund wurden spezifische Temperaturen angefahren und isotherm gehalten bis die Messung bei dieser Temperatur beendet war. Unter Verwendung eines geeigneten Modells (Parratt Algorithmus)<sup>[263]</sup> wurden die Oszillatoren gefittet, um die Elektronendichte, Rauigkeit und vor allem die „Röntgenschichtdicke“ zu bestimmen (Abb. 4.33). Der Glasübergang ( $T_g$ ) wurde wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben aus der Position der Diskontinuität („Knick“) der „Röntgenschichtdicke“ als Funktion der Temperatur ermittelt (Abb. 4.33).<sup>[262]</sup>



**Abbildung 4.34.** Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Schichtdicke für P2VP auf Si/SiO<sub>x</sub> unter Verwendung von Ellipsometrie und Röntgenreflektometrie (XR).

Der ellipsometrische Glasübergang wurde hingegen aus den entsprechenden Extremwerten der zweiten Ableitungen von  $d(T)$  und  $n(T)$  gemäß Kapitel 4.2.1 ermittelt.

Beide unabhängigen Analysemethoden lieferten innerhalb der experimentellen Genauigkeit vergleichbare Glasübergänge, die bis zu einer minimalen Schichtdicke von 8 nm nicht von der kalorimetrischen Glasübergangstemperatur (~ 94 °C) abwichen (Abb. 4.34).

#### 4.2.4 Lineares Polystyrol: Variation der Molmasse

Wie in *Kapitel 2.3.2.1* erläutert, wird das Verhalten der glasartigen Dynamik für Polystyrol (PS) in eingeschränkter Geometrie sehr kontrovers diskutiert. Häufig wird von einem Abfall der Glasübergangstemperatur in dünnen Filmen berichtet, wohingegen andere keine signifikante Abweichung vom „bulk“- $T_g$  bestimmen.<sup>[114, 118, 131]</sup> Ferner wird die Frage welchen Einfluss die Molmasse des Polymers auf den Glasübergang besitzt widersprüchlich diskutiert.<sup>[114, 118, 131]</sup>

Aus diesem Grund wurden sowohl mittels Ellipsometrie als auch durch BDS ataktische Polystyrole mit unterschiedlichen Molmassen in begrenzter Geometrie von *identischen* Filmen ( $\geq 10$  nm) untersucht (*Tabelle 4.4*).

**Tabelle 4.4.** Eigenschaften der verwendeten PS-Proben

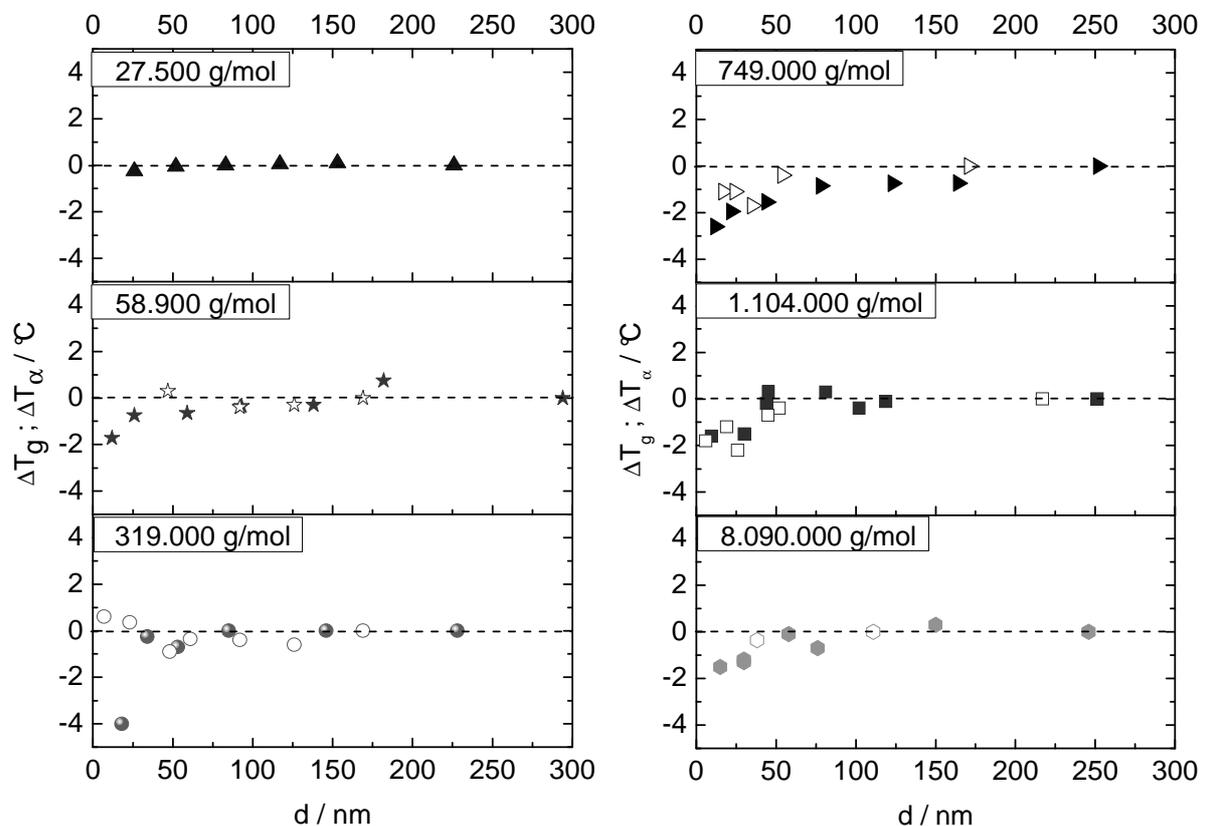
Probe	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$R_g$ (nm) <sup>a)</sup>
1	27.500	1,03	4,6
2	58.900	1,01	6,7
3	319.000	1,05	15,7
4	749.000	1,10	24,0
5	1.103.000	1,14	29,1
6	8.090.000	1,17	78,8

a) Trägheitsradius (engl. „radius of gyration“)<sup>[264]</sup>

Dünne Polystyrolfilme wurden aus unterschiedlich konzentrierten Toluollösungen auf Si/SiO<sub>x</sub> präpariert und ausgiebig unter trockener Inertgasatmosphäre (Argon) getempert (> 15 h bei 130 °C). Unmittelbar danach wurde aus den Messkurven der Glasübergang bestimmt (vgl. *Kapitel 4.2.1*). In *Abbildung 4.35* ist der Verlauf der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) sowie der  $\alpha$ -Relaxationstemperatur ( $T_\alpha$ ) für definierte Polystyrole mit einem Molekulargewicht von 27.500 bis 8.090.000 g/mol als Funktion der Schichtdicke dargestellt. Eine maximale ellipsometrische  $T_g$ -Erniedrigung von 4 K ( $\pm 2$  K) für den dünnsten analysierten Film ( $\sim 17$  nm) wurde für Polystyrol mit einer Molmasse von 319.000 g/mol bestimmt (*Abb. 4.35*). Mittels dielektrischer Spektroskopie wurde hingegen an dieser Polystyrolprobe bis zu einer minimalen Schichtdicke von 6 nm keine signifikante Abweichung von der „bulk“-Dynamik gefunden. Für alle anderen Polystyrolsysteme betrug die Abweichung von der glasartigen „bulk“-Dynamik deutlich weniger als 4 K. In Anbetracht einer experimentellen Messgenauigkeit von  $\pm 2$  K fällt die Veränderung der Glastemperatur

sowie der  $\alpha$ -Relaxationstemperatur für alle untersuchten Polystyrolsysteme marginal aus (Abb. 4.35). Einen ausgeprägten Zusammenhang zwischen Molmasse bzw. dem Trägheitsradius ( $R_g$ ), wie in der Literatur diskutiert (vgl. Kap. 4.3.2) konnte nicht verifiziert werden.

Zusammenfassend lässt sich demnach folgern, dass bei vergleichbaren präparativen und experimentellen Bedingungen innerhalb der Messgenauigkeit keine signifikante Abweichung von der glasartigen Dynamik bis zu einer minimalen Polystyrolschichtdicke von  $\sim 10$  nm, weder mittels Ellipsometrie noch mittels Breitband Dielektrische Spektroskopie gefunden wurde. Die ellipsometrische Glasübergangstemperatur und die dielektrische  $\alpha$ -Relaxationstemperatur zeigten in dünnen PS-Filmen ein vergleichbares Verhalten.



**Abbildung 4.35.**  $\Delta T_g = T_g - T_{g,bulk}$  bzw.  $\Delta T_\alpha = T_\alpha - T_{\alpha,bulk}$  als Funktion der Schichtdicke  $d$  für Polystyrolfilme auf  $\text{Si}/\text{SiO}_x$  bestimmt mittels Ellipsometrie (ausgefüllte Symbole) respektive BDS (offene Symbole). Eine marginale Erniedrigung des kalorimetrischen Glasübergangs (max. 4 K) bis zu einer Schichtdicke von  $\sim 10$  nm konnte ermittelt werden. Eine systematische Abhängigkeit der  $T_g$ -Variation von der Molmasse wurde nicht gefunden.

Um Missverständnissen vorzubeugen, ist es an dieser Stelle notwendig zu erwähnen, dass das verwendete Polymer-Substrat-System (Si/SiO<sub>x</sub>/PS) in der Literatur auch zur Untersuchung von Entnetzungsphänomenen verwendet wurde.<sup>[3, 265-268]</sup> Vorab: Entnetzungsprozesse konnten bei den in dieser Arbeit studierten Polystyrolfilmen durch umfassende AFM- und Lichtmikroskopiemessungen ausgeschlossen werden. Unter gewissen Umständen kann jedoch Entnetzung auftreten und die glasartige Dynamik dünner Filme erheblich beeinflussen und „Confinement“-Effekte vortäuschen (*Kapitel 4.2.7*). Im Folgenden sollen kurz die wesentlichen Antagonismen zwischen den Entnetzungsstudien in der Literatur und den hier diskutierten T<sub>g</sub>-Studien erklärt werden:

Grundsätzlich können dünne Polymerfilme stabil, labil bzw. metastabil sein. Nach den Kalkulationen von Seemann et al. sind Polystyrolfilme auf einer nativen Siliziumoxidschicht (d<sub>SiO<sub>x</sub></sub> ~ 2 nm) metastabil.<sup>[268]</sup> Ab einer Polymerschichtdicke von etwa 2 nm sind nach den Berechnungen Polystyrolfilme auf diesem Substratsystem stabil. Inhomogenitäten wie z.B. kleine Staubpartikel können jedoch Entnetzungsprozesse induzieren. Wird die Siliziumoxidschichtdicke signifikant erhöht, so sind Polystyrolfilme nicht mehr stabil und entnetzen bei kleinsten externen Einflüssen. Für Entnetzungsstudien werden in der Regel Siliziumoxidschichtdicken in der Größenordnung von ca. 50 nm verwendet.

Der Unterschied zwischen den Studien in der Literatur (d<sub>SiO<sub>x</sub></sub> > 50 nm) und den vorliegenden Studien (d<sub>SiO<sub>x</sub></sub> ~ 2 nm) liegt demnach primär in der Schichtdicke der Siliziumoxidschicht! Für die Charakterisierung der Glastemperatur in dünnen Polymerfilmen sollte demnach natives Siliziumoxid (d<sub>SiO<sub>x</sub></sub> ~ 2 nm) verwendet werden bzw. die Qualität des Filmes kritisch analysiert werden.

#### 4.2.5 Polystyrolerivate: Einfluss der Polymerarchitektur

In den meisten bekannten Studien wurden lineare Homopolymere wie z.B. PMMA, PS und P2VP in eingeschränkter Geometrie dünner Filme untersucht.<sup>[114, 118, 131]</sup> Andere Polymerarchitekturen wie z.B. dendritische Makromoleküle hingegen könnten wegen ihrer globularen Topologie, der hohen Dichte an funktionellen Gruppen und der geringen Viskosität (geringer Anteil an Verschlaufungen zwischen den Polymeren) interessante andersartige Abweichungen im Verhalten aufweisen.<sup>[23, 30]</sup>

Serghei et al. waren die ersten und beim Stand dieser Arbeit auch die Einzigen, die hochverzweigte (hvz.) Polymere (aromatische Polyester mit Hydroxylbeziehungsweise auch Acetylgruppen) in begrenzter Geometrie dünner Filme untersuchten.<sup>[123, 269]</sup> Einen divergierenden Verlauf des Glasüberganges als Funktion der Schichtdicke konnte mittels Breitband Dielektrischer Spektroskopie (BDS) und Dilatometrie an identischen Filmen ermittelt werden. Ein Anstieg der Glasübergangstemperatur von  $\sim 10$  K wurde mittels Dilatometrie ermittelt, wohingegen ein Abfall der  $\alpha$ -Relaxationstemperatur um  $\sim 30$  K mittels BDS bestimmt werden konnte.<sup>[123]</sup> Bemerkenswerterweise tritt diese Divergenz schon ab einer Schichtdicke von  $\sim 200$  nm auf. Ob sich dieses Phänomen auf die Polymerarchitektur bzw. auf die auftretenden Grenzflächenwechselwirkungen zwischen Polymer und Substrat zurückführen lässt, konnte allerdings in dieser Studie nicht umfassend geklärt werden.

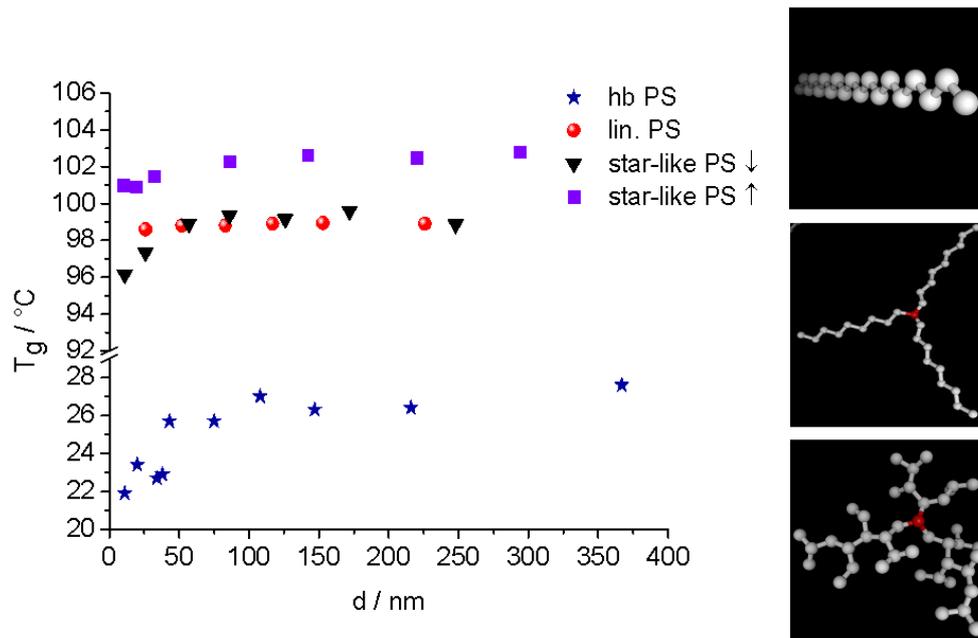
Da bei Polystyrol keine oder nur schwache Wechselwirkungen mit dem Siliziumsubstrat zu erwarten sind, bot es sich an, den Einfluss der Polymerarchitektur von unterschiedlichen Polystyrolderivaten (linear, sternförmig, hochverzweigt) auf den Glasübergang in dünnen Filmen zu untersuchen (*Tabelle 4.5*).

**Tabelle 4.5.** Eigenschaften der verwendeten Polystyrolerivate

Probe	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$T_g$ <sup>a)</sup>
lin. PS	27.500	1,04	99 °C
sternförmiges PS	41.200	1,05	99 °C
sternförmiges PS	749.000	1,10	103 °C
hvz. PS	11.200	3,69	27 °C

<sup>a)</sup> Kalorimetrischer  $T_g$  (DSC bei 2 K/min unter Verwendung der Halbstufenregel).

Die Schichtdickenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur für die unterschiedlichen Polymerarchitekturen ist in *Abbildung 4.36* wiedergegeben.



**Abbildung 4.36.** Schichtdickenverlauf der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) für unterschiedliche Polystyrolarchitekturen (linear, sternförmig ( $\uparrow M_w = 749.000$  g/mol;  $\downarrow M_w = 41.200$  g/mol) und hochverzweigt) (links), sowie eine schematische Darstellung der verwendeten Polymerarchitekturen (rechts).<sup>[223]</sup>

Wie in *Kapitel 4.2.4* dargestellt, kann für das lineare Polystyrol mit einem gewichtsmittlerem Molekulargewicht von 27.000 g/mol keine signifikante Variation des Glasüberganges festgestellt werden. Für die sternförmigen Polymere mit einem Molekulargewicht von 41.200 bzw. 749.000 g/mol wurde eine maximale Abnahme der Glasübergangstemperatur von etwa 3 respektive 2 K für die dünnsten Filme ( $d = 12$  nm) ermittelt.

Die marginale Differenz von etwa 3 K zwischen den „bulk“-Glastemperaturen ( $T_g$  für dickste charakterisierte Schicht) der beiden sternförmigen Polystyrole ( $M_w = 41.200$  bzw. 749.000 g/mol) kann unter anderem der Molekulargewichtsabhängigkeit des „bulk“-Glasüberganges zugeordnet werden.<sup>[270]</sup>

Im Gegensatz zu den anderen kommerziell erhältlichen Polymerstrukturen (linear, sternförmig) musste das hochverzweigte Polystyrol mittels eines geeigneten Syntheseverfahrens dargestellt werden. In *Kapitel 4.1.2* ist die auf das Monomer (4-Vinylbenzylchlorid) optimierte Polymerisation mittels SCVP bei ATRP-Bedingungen ausführlich diskutiert. Da das chloridterminierte Rohprodukt thermischen Belastungen nicht standhält und zu Vernetzungsreaktionen neigt, wurden in einem weiteren Syntheseschritt die funktionellen Gruppen hydrogeniert. Ein quantitativ

hydrogeniertes hvz. Polystyrolerivat mit einem gewichtsmittlerem Molekulargewicht von 11.200 g/mol konnte für die thermischen Studien verwendet werden. Für den dünnsten hvz. Polystyrolfilm ( $d = 10$  nm) konnte eine maximale Abnahme der Glasübergangstemperatur von 5 K eruiert werden.

Der Glasübergang in eingeschränkter Geometrie dünner Filme hängt demnach folgendermaßen von der Polystyrolarchitektur ab: hochverzweigtes PS (5 K) > sternförmiges PS (3 K) > lineares PS (0 K). In Anbetracht eines experimentellen Messfehlers von etwa  $\pm 2$  K, sowie der  $T_g$ -Abweichung für unterschiedliche lineare Polystyrole in *Kapitel 4.2.4* entsprechen die ermittelten Werte allerdings bestenfalls einer marginalen Varianz. Demnach lässt sich konstatieren, dass die Polymerarchitektur von Polystyrolen nur einen untergeordneten Einfluss auf die glasartige Dynamik in eingeschränkter Geometrie dünner Filme ( $> 10$  nm) ausübt.

Eine Reduzierung der Glasübergangstemperatur in eingeschränkter Geometrie dünner Filme wird in der Literatur häufig mit einer dünnen Schicht mit erhöhter molekularer Dynamik an der freien Grenzfläche zur Luft, einer so genannten flüssigähnlichen Schicht (*engl.* „liquid-like layer“) mit reduzierter Dichte, zugeordnet.<sup>[108, 271]</sup> Mittels Ellipsometrie als auch Röntgenreflektometrie wurde deshalb exemplarisch für das sternförmige Polystyrol ( $M_w = 41.200$  g/mol) die spezifische Dichte als Funktion der Filmschichtdicke ermittelt.

Der Brechungsindex eines Polymers wird von der Art und Anzahl (Dichte) der mit der elektromagnetischen Strahlung wechselwirkenden Zentren bestimmt. Wenn sich die Art der Zentren nicht ändert (z.B. durch chemische Reaktionen, thermischen Abbau), sind Variationen im Brechungsindex allein durch die Änderung der Dichte des Polymers bedingt.<sup>[184]</sup>

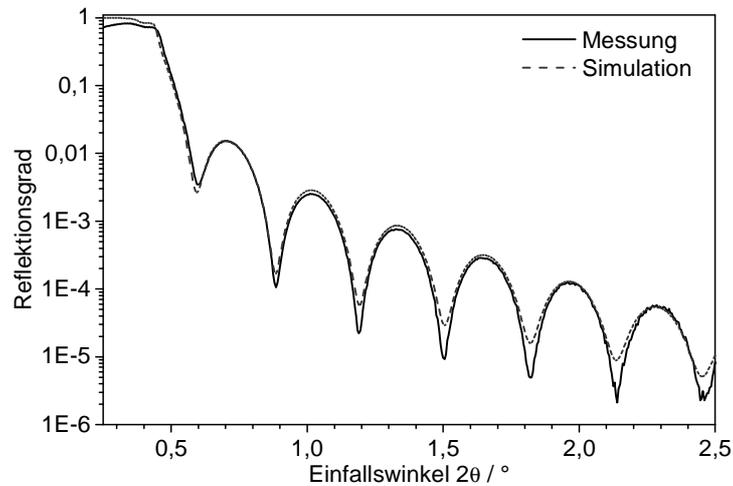
Die „ellipsometrische Dichte“ wurde über den mit der Lorentz-Lorenz-Gleichung in Relation stehenden Brechungsindex  $n$  berechnet:<sup>[272]</sup>

$$\frac{1}{\rho} = \frac{(n^2 + 2)}{(n^2 - 1)} \cdot \frac{[R_M]}{M} \quad (4.6)$$

Dabei ist  $R_M$  die theoretische Molrefraktion ( $R_m = 32,243$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> bei  $\lambda = 589$  nm)<sup>[45]</sup>,  $M$  ist die Molmasse der Wiederholungseinheit (104,16 g/mol) und  $n$  der Brechungsindex bei  $\lambda = 589$  nm.<sup>[46]</sup>

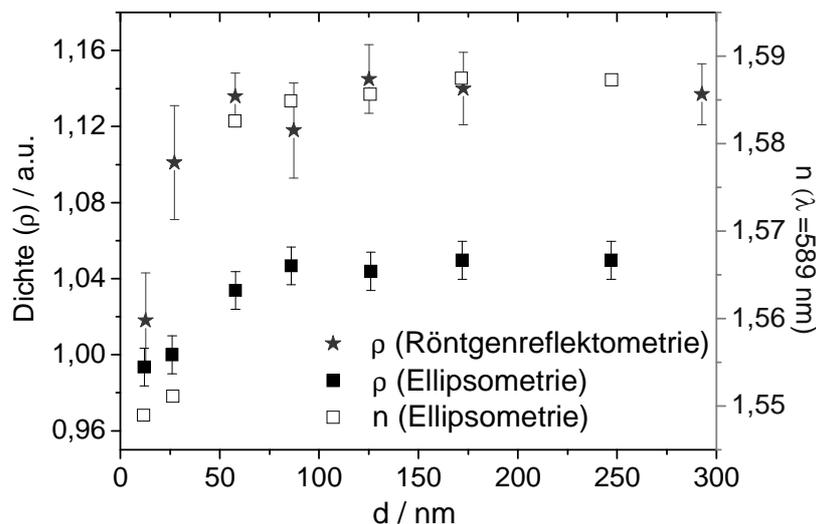
Daneben wurde die „Röntgendichte“ mittels Röntgenreflektometrie bestimmt. Eine repräsentative Röntgenreflektometriemessung an einem 27 nm dünnen Film sowie

entsprechender Simulation der Daten zur Bestimmung der spezifischen Dichte ist in *Abbildung 4.37* wiedergegeben.



**Abbildung 4.37.** Repräsentative Röntgenreflektometriemessung (schwarz) und entsprechende Simulation (rot gestrichelt) für ein sternförmiges Polystyrol ( $M_w = 41.200$  g/mol) einer Schichtdicke von  $\sim 27$  nm auf Si/SiO<sub>x</sub>.

Sowohl ellipsometrisch als auch mittels Röntgenreflektometrie kann ein Dichteabfall von bis zu 10 % für den dünnsten sternförmigen Polystyrolfilm ( $d = 12$  nm) im Vergleich zur „bulk“-Dichte (Dichte des dicksten Films) ermittelt werden (*Abb. 4.38*).



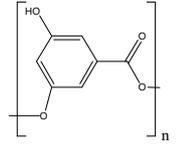
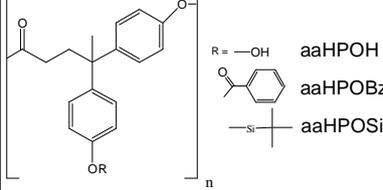
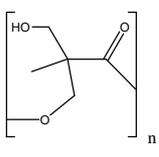
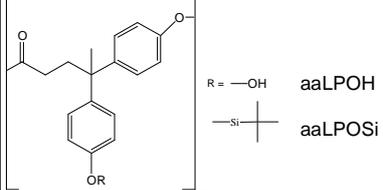
**Abbildung 4.38.** Dichteparameter ( $\rho$ ) und Brechungsindex ( $n$ ) als Funktion der Schichtdicke für ein sternförmiges Polystyrol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 41.200 g/mol mittels Ellipsometrie bzw. Röntgenreflektometrie bestimmt.

Alle anderen verzweigten Polystyrolproben weisen einen ähnlichen Dichteabfall auf, wohingegen für lineares PS keine Veränderung nachgewiesen werden konnte. Die Auswirkung auf die glasartige Dynamik ist allerdings wie in *Abbildung 4.36* dargestellt bis zu einer Schichtdicke von 12 nm marginal. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass diese flüssigkeitsähnliche Schicht in dünneren Filmen (< 10 nm) eventuell zu größeren Abweichungen vom kalorimetrischen Glasübergang führen kann. Die Limitierung der Messung dünnerer Schichten ist in unserem Fall allerdings durch die Sensitivität der Ellipsometrie bzw. Röntgenreflektometrie gegeben.

#### 4.2.6 Polyester: Einfluss der Polymerarchitektur und der Natur funktioneller Gruppen

Diverse Polyester mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen sowie unterschiedlichen Architekturen wurden gemäß *Kapitel 4.1.1* mittels Polykondensation in der Schmelze sowie auch in Lösung synthetisiert (*Tabelle 4.6*). Ihre „bulk“-Eigenschaften wurden umfangreich mit entsprechenden Methoden charakterisiert (*Tabelle 4.7*).

**Tabelle 4.6.** Schematische Darstellung der in dünnen Filmen untersuchten Polyester

Rückgrat Architektur	aromatisch	aromatisch-aliphatisch	aliphatisch
hochverzweigt	 aHPOH	 R = -OH aaHPOH R =  aaHPOBz R =  aaHPOSi	 alHPOH
linear		 R = -OH aaLPOH R =  aaLPOSi	

**Tabelle 4.7.** Ausgewählte „bulk“-Eigenschaften der verwendeten Polyester

Probe	Endgruppe	$M_w$ (g/mol) <sup>a)</sup>	$M_w/M_n$ <sup>a)</sup>	DB (%) <sup>b)</sup>	$T_{dec.}$ <sup>c)</sup>	$T_g^\infty$ <sup>d)</sup>
aHPOH	- OH	27.200	3,2	60 %	330 °C	218 °C
aaHPOH	- OH	14.800	9,8	50 %	270 °C	119 °C
aaHPOBz	- benzoyl	37.200	4,5	50 %	275 °C	115 °C
aaHPOSi	- TBDMS	24.200	2,8	50 %	301 °C	97 °C
aaLPOH	- OH	6.500	2,1	0 %	235 °C	110 °C
aaLPOSi	- TBDMS	64.000	3,3	0 %	295 °C	115 °C
alHPOH	- OH	21.700	6,4	45 %	219 °C	34 °C

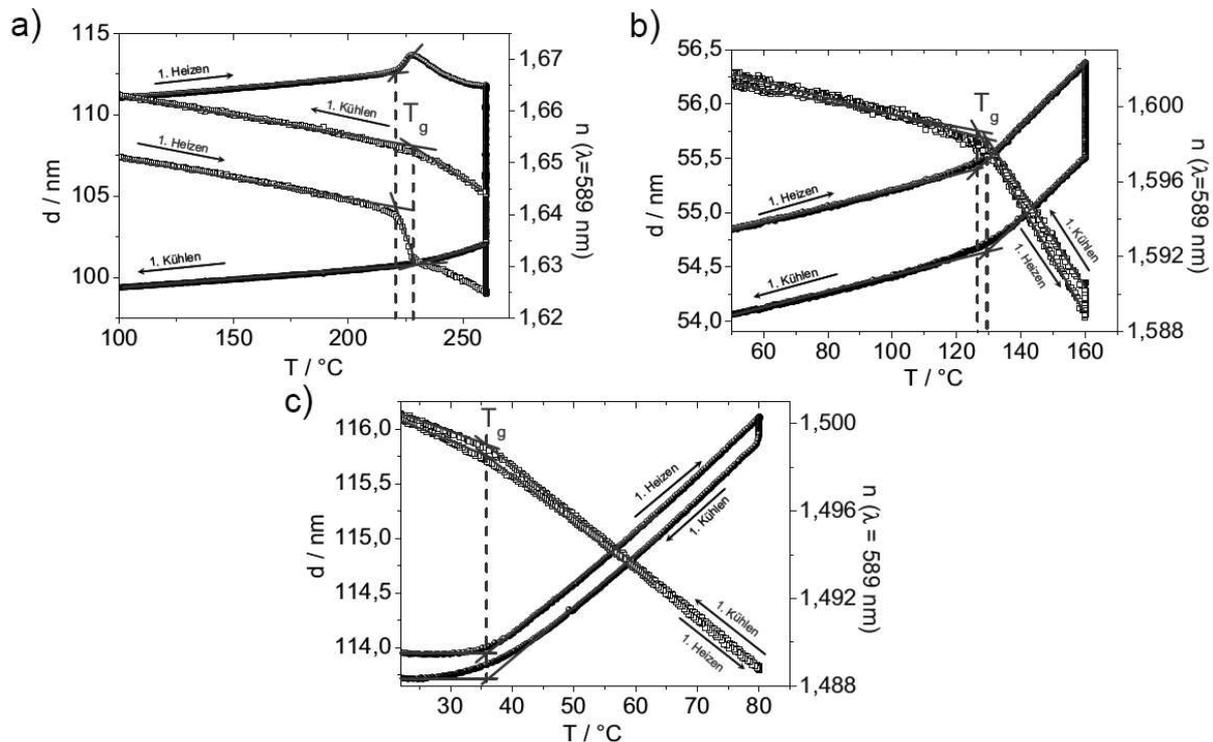
a) GPC gekoppelt mit einem RI- sowie MALLS-Detektor. Das Brechungsinkrement ( $dn/dc$ ) wurde separat ermittelt und der Auswertung zu Grunde gelegt; b) Verzweigungsgrad nach Frey<sup>[27]</sup>; c) Beginn des thermischen Hauptabbaus des Polymers mittels TGA bei 10 K/min unter Argon; d) „bulk“- $T_g$  mittels DSC bei 2 K/min unter Verwendung der Halbstufenregel bestimmt.

Um die Polarität des Polymers und damit mögliche intra- und intermolekulare Wechselwirkungen zu variieren, wurden systematisch funktionelle Gruppen chemisch in das Polymer eingeführt.

Wegen des hohen Glasüberganges ( $T_g \sim 218$  °C) des hvz. aromatischen Polyesters (aHPOH) wurde das Polymer bei 260 °C in trockener Argonatmosphäre getempert. Entsprechend den TGA-Daten ist erst oberhalb von 330 °C ein Abbau des Polymers zu erwarten. Beim Erhitzen auf 260 °C zeigte sich allerdings, dass der Polymerfilm auf Si/SiO<sub>x</sub> dieser thermischen Belastung nicht stand hält und sich bereits bei 225 °C signifikant verdichtet, d.h. die Schichtdicke  $d$  sinkt und der Brechungsindex  $n$  steigt (Abb. 4.39.a). Nach 15 h bei 260 °C ist die Glasübergangstemperatur um 9 K im Vergleich zum Ausgangszustand gestiegen. Des Weiteren ist der Film nach dem Tempern nicht mehr in einem adäquaten Lösungsmittel löslich. Dies alles deutet auf die Bildung von chemischen und physikalischen Netzwerken hin.<sup>[273, 274]</sup>

Um solche temperaturinduzierten Vernetzungsreaktionen zu vermeiden, wurde ein hydroxylterminierter aromatisch-aliphatischer Polyester (aaHPOH) mit einer niedrigeren kalorimetrischen Glasübergangstemperatur (119 °C) synthetisiert. Die entsprechenden Filme wurden oberhalb der Glasübergangstemperatur (160 °C) getempert. Analog zu den aHPOH-Filmen nahmen die aaHPOH-Filme bei der thermischen Belastung oberhalb der Glastemperatur keinen Gleichgewichtszustand ein und wurden nach dem Prozess unlöslich (Abb. 4.39.b). Für ein vergleichbares Polymersystem in eingeschränkter Geometrie dünner Filme nahmen Reichelt et al. eine zweistufige Immobilisierungsreaktion während der Heizperiode an:<sup>[273]</sup>

a) chemische Reaktion der Hydroxylgruppen mit den Silanolgruppen an der Siliziumoxidoberfläche und b) interne chemische Vernetzungsreaktionen durch Ausbildung von Ethergruppen und Umesterungen.



**Abbildung 4.39.** Filmschichtdicke  $d$  (gefüllte, schwarze Kreise) und Brechungsindex  $n$  (offene, blaue Quadrate) als Funktion der Temperatur mit zusätzlicher isothermer Periode ( $> 15$  h) bei entsprechender Temperatur für unterschiedliche hydroxylterminierte Polyester auf  $\text{Si}/\text{SiO}_x$ : a) hvz. aromatischer Polyester (aHPOH), b) hvz. aromatisch-aliphatischer Polyester (aaHPOH) und c) hvz. aliphatischer Polyester (alHPOH).

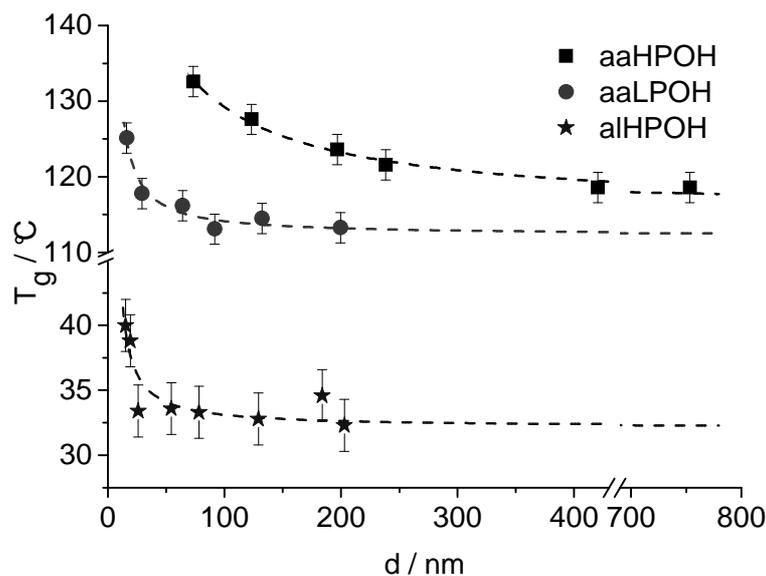
Um diese metastabilen Polyester akkurat hinsichtlich „Confinement“-Effekten zu studieren, wurden sie thermisch identisch vorbehandelt (1 h bei  $160^\circ\text{C}$ ). Der Glasübergang wurde für diese Polymersysteme aus der ersten Kühlkurve ermittelt. Für den dünnsten analysierten Film ( $d = 70$  nm) wurde eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur von 14 K eruiert (Abb. 4.40).

Es ist anzunehmen, dass ein kleiner Temperaturgradient in der Heizzelle (vom Boden bis zur Filmoberfläche) omnipräsent ist. Aus diesem Grund ist es möglich, dass für dünnere Filme der prozentuale Gehalt an Vernetzungen größer ist als für dickere Filme, was zu einer erhöhten Glasübergangstemperatur führt. Neben der Ausbildung eines Netzwerkes ist es ebenfalls möglich, dass vielfältige attraktive

Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Polymer-Hydroxylgruppen und Silanolgruppen) den  $T_g$  beeinflussen.

Um den Effekt der Polymerarchitektur bei Polyestern zu bestimmen, wurde ein lineares, aromatisch-aliphatisches Pendant zur hochverzweigten Topologie synthetisiert (aaLPOH). Die aaLPOH-Filme wurden sorgfältig getempert (14 h bei 160 °C), allerdings verdichtete sich der Film und der  $T_g$  erhöhte sich infolgedessen um 6 K aus den oben genannten Gründen. Um die linearen, aromatisch-aliphatischen Polyester (aaLPOH) mit dem hochverzweigten Analogon (aaHPOH) zu vergleichen, wurden identische experimentelle Bedingungen (1 h Tempern bei 160 °C,  $T_g$  aus der ersten Kühlkurve) gewählt.

Entsprechend zu den hochverzweigten Polyestern (aaHPOH) steigt bei den linearen Polymeren (aaLPOH) der  $T_g$  mit abfallender Schichtdicke um bis zu 11 K bei einer Filmschichtdicke von ca. 21 nm (Abb. 4.40). Wiederum bewirken temperaturinduzierte Vernetzungsreaktionen sowie zahlreiche attraktive Wechselwirkungen eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur in dünnen Filmen.



**Abbildung 4.40.** Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) als Funktion der Filmschichtdicke  $d$  für unterschiedliche hydroxylterminierte Polyester (hvz. aromatisch-aliphatisch (aaHPOH); linear aromatisch-aliphatisch (aaLPOH); hvz. aliphatisch (alHPOH)) auf Si/SiO<sub>x</sub>. Die gestrichelte Linie dient zur Verdeutlichung des Verlaufs der Messpunkte.

Um temperaturinduzierte Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde ein stabiler aliphatischer Polyester (alHPOH) mit einem wesentlich geringeren kalorimetrischen

$T_g$  (~ 34 °C) synthetisiert. Alle Filme wurden sorgfältig oberhalb der Glasübergangstemperatur getempert (> 15 h bei 80 °C). Im Gegensatz zu den anderen Polyesterfilmen erwiesen sich die aHPOH-Filme bis zu einer Temperatur von 80 °C als thermisch stabil (Abb. 4.39.c). Das marginale Absacken des Filmes (0,2 nm innerhalb 15 h bei 80 °C) kann dem thermischen Drift der Messapparatur zugeordnet werden. Des Weiteren sind diese Filme nach der thermischen Behandlung in adäquaten Lösungsmitteln löslich. Da Vernetzungsreaktionen bei diesem Polymersystem demnach ausgeschlossen werden können, ist der Ursprung für den erhöhten Glasübergang (max. 8 K bei 25 nm) in dünnen aHPOH-Filmen bei den vielfältigen attraktiven Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Polymer-Hydroxylgruppen und Silanolgruppen zu suchen (Abb. 4.40).

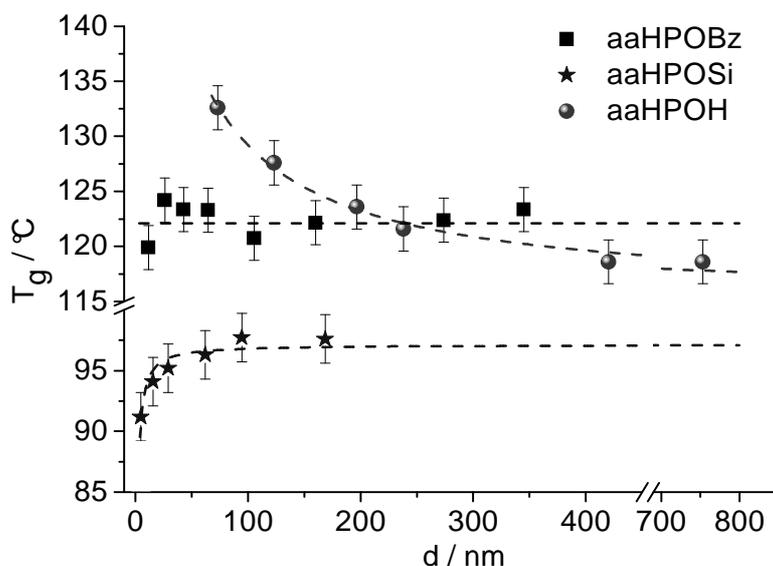
Es lässt sich schlussfolgern, dass reaktive hydroxylterminierte Polyester mit aromatischem und auch aromatisch-aliphatischem Grundgerüst in begrenzter Geometrie von dünnen Filmen sensibel auf hohe Temperaturen (> 160 °C) reagieren und zu Vernetzungsreaktionen tendieren. Diese temperaturinduzierten Nebenreaktionen können infolgedessen „Confinement“-Effekte in dünnen Filmen vortäuschen. Stabilitätstests z.B. durch kontinuierliche Aufnahme der physikalischen Messgrößen sowie Löslichkeitstest nach der thermischen Belastung helfen dabei Veränderungen in der Konstitution festzustellen.

Mit Hilfe adäquater polymeranaloger Umsetzungen ist es möglich die thermolabilen Hydroxylgruppen durch resistente funktionelle Gruppe zu substituieren. Ausgehend von aaHPOH wurden entsprechende benzoylmodifizierte (aaHPOBz) und *tert.*-Butyldimethylsilyl-modifizierte (aaHPOSi) hvz. Polyester synthetisiert.

Im Gegensatz zu dem analogen hydroxylterminierten Polyester (aaHPOH) erwiesen sich beide modifizierten Polymere nach entsprechender Untersuchung als temperaturstabil.

Wie in *Abbildung 4.41* dargestellt, ist für aaHPOBz im gesamten Schichtdickenbereich (340 bis 12 nm) innerhalb der experimentellen Abweichung von  $\pm 2$  K keine relevante Abweichung von der „bulk“-Glasübergangstemperatur zu erkennen. Offensichtlich kompensieren sich bei aaHPOBz-Filmen attraktive (Wasserstoffbrückenbindungen) und repulsive Wechselwirkungen.

Mit Hilfe von TBDMS-modifizierten Polyestern (aaHPOSi) lässt sich der Einfluss repulsiver Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und der Siliziumoxidoberfläche erhöhen. Deutlich wird dies anhand des statischen Wasserkontaktwinkels. Für den hydroxylterminierten Polyester (aaHPOH) wurde ein statischer Wasserkontaktwinkel von  $77^\circ$  bestimmt, wohingegen er bei aaHPOBz und aaHPOSi einen Wert von  $82^\circ$  respektive  $96^\circ$  annimmt. Für den dünnsten analysierten aaHPOSi-Film bewirkten die repulsiven Wechselwirkungen eine Erniedrigung der Glas temperatur um maximal 6 K.

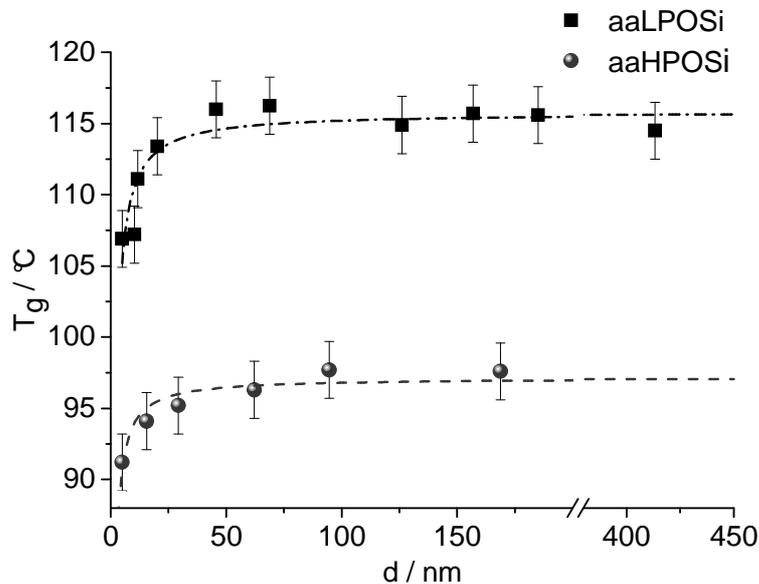


**Abbildung 4.41.**  $T_g$  als Funktion der Filmschichtdicke für unterschiedliche hochverzweigte aromatisch-aliphatische Polyester (benzoylterminiert (aaHPOBz); silylterminiert (aaHPOSi); hydroxylterminiert (aaHPOH)) auf Si/SiO<sub>x</sub>. Die gestrichelten Linien dienen zur Verdeutlichung des Verlaufs der Messwerte.

Neben der chemischen Modifizierung von hochverzweigten aromatisch-aliphatischen Polyestern wurde auch das lineare Pendant (aaLPOSi) silyliert. Wiederum wurden durch die quantitative Silylierung Vernetzungsreaktionen vermieden und eine erhöhte glasartige Dynamik wurde durch einen  $T_g$ -Abfall von 9 K nachgewiesen (Abb. 4.42).

Eine Begründung für den stärker ausgeprägten  $T_g$ -Abfall ( $\Delta T_g$ :  $\sim 3$  K) von aaLPOSi im Vergleich zu aaHPOSi kann im höheren Molekulargewicht und in der dadurch ebenfalls erhöhten Anzahl funktioneller Gruppen (aaLPOSi: 53; aaHPOSi: 24) gefunden werden. Ferner könnte die Topologie einen marginalen Einfluss auf die  $T_g$ -Variation haben. Da dieser Unterschied ( $\Delta T_g$ :  $\sim 3$  K) jedoch marginal ausfällt

(Messgenauigkeit  $\pm 2$  K), soll an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden.



**Abbildung 4.42.** Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) als Funktion der Filmschichtdicke  $d$  für das hochverzweigte aaHPOSi und das lineare aaLPOSi-Pendant. Die gestrichelten Linien dienen zur Verdeutlichung des Verlaufs der Messwerte.

Aus den Polyesterstudien lassen sich nachstehende **Schlussfolgerungen** ableiten: Polymeranaloge Modifizierungsreaktionen erlauben es gezielt Grenzflächenwechselwirkungen zu induzieren, welche die glasartige Dynamik von dünnen Polymerfilmen beeinflussen. In Abhängigkeit von der Natur der funktionellen Gruppen erhöht oder erniedrigt sich die glasartige Dynamik von Polymeren in begrenzter Geometrie dünner Filme. Hydroxylterminierte Polymere weisen dabei einen sehr ausgeprägten  $T_g$ -Anstieg um bis zu 14 K auf, welcher wegen der hohen Reaktivität der funktionellen Gruppen auf mannigfaltige attraktive Grenzflächenwechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen aber auch chemische Vernetzungsreaktionen zurückzuführen ist. Für alHPOH mit einem geringeren „bulk“- $T_g$  (34 °C) können temperaturinduzierte Vernetzungsreaktionen vermieden werden. In diesem Fall verursachen exklusiv attraktive Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Polymer und nativem Siliziumoxid einen  $T_g$ -Anstieg von bis zu 8 K. Verringert man systematisch die attraktiven Grenzflächenwechselwirkungen, so gleichen sich bei benzoylterminierten hvz. Polyestern attraktive und repulsive

Wechselwirkungen aus (keine Abweichung vom „bulk“- $T_g$ ), wobei für silylierte Polyester stark repulsive Wechselwirkungen den  $T_g$  in dünnen Filmen senken (maximal 9 K).

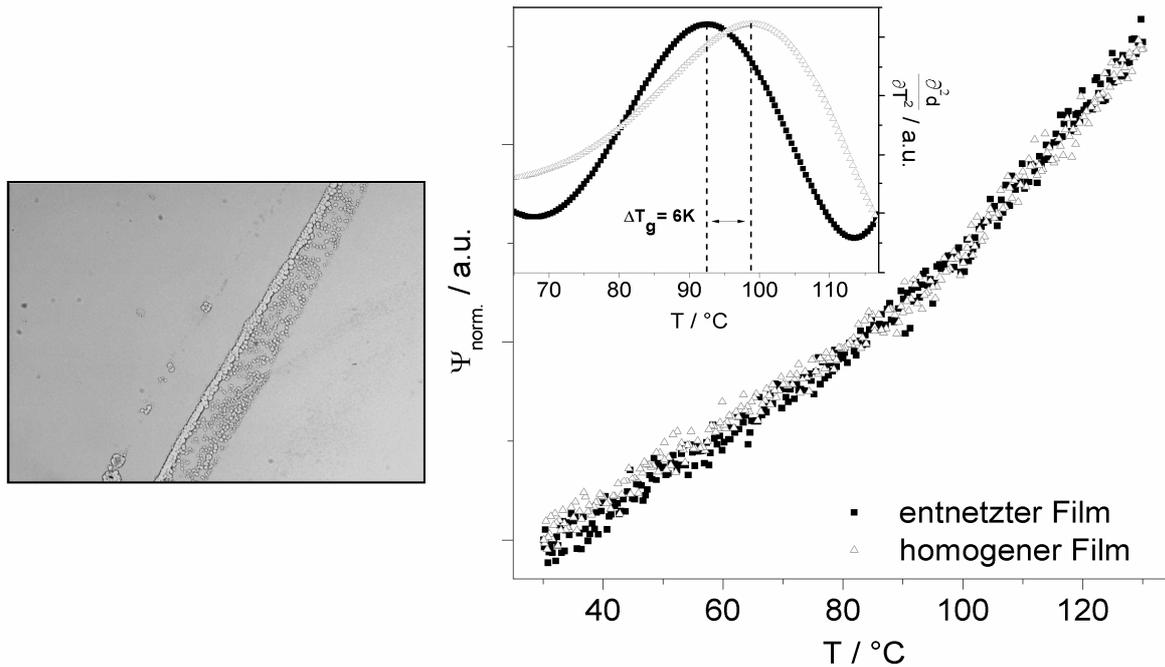
Vergleicht man die glasartige Dynamik linearer silylierter und hochverzweigter Polyester miteinander, so stellt man fest, dass der Einfluss der Polymerarchitektur, wie in *Kapitel 4.2.5*, nur eine untergeordnete Rolle spielt.

#### 4.2.7 Einfluss von Präparationsbedingungen auf die glasartige Dynamik dünner Polymerfilme

Wie bereits in *Kapitel 2.3.2.1* diskutiert, können präparative Effekte wie z.B. Lösungsmittel bzw. Feuchtigkeitsspuren als Weichmacher in dünnen Filmen wirken und somit den Glasübergang erniedrigen.<sup>[146]</sup> Ferner können sich temperaturinduzierte Reaktionen<sup>[275]</sup>, Spannungen im Film<sup>[147]</sup>, thermischer Polymerabbau<sup>[148]</sup>, Umgebungsbedingungen<sup>[122]</sup> und die Probengeometrie<sup>[122]</sup> signifikant auf die glasartige Dynamik von dünnen Polymerfilmen auswirken.

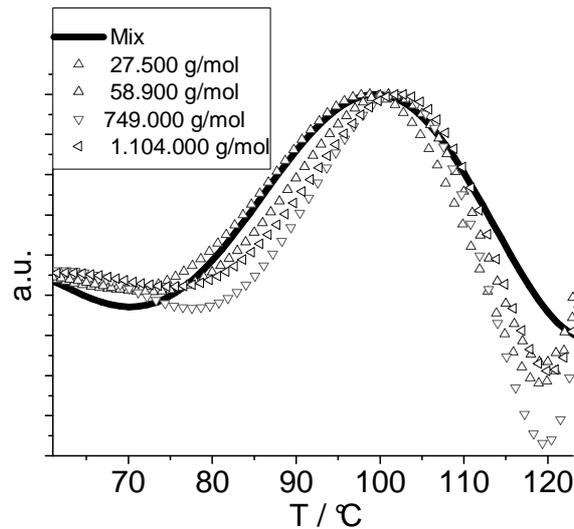
Ausreichendes Tempern oberhalb des Glasüberganges sowie der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels für mehrere Stunden (> 15 h) unter trockener Inertgasatmosphäre hilft einen Gleichgewichtszustand für den Polymerfilm zu erhalten und metastabile Zustände auszuschließen. Dabei liefert die kontinuierliche Aufnahme der physikalischen Messgrößen einen Anhaltspunkt dafür, ob sich der Film bereits im Gleichgewicht befindet oder nicht.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt ist die Qualität des Polymerfilmes. Durch Inhomogenitäten auf der Substratoberfläche bzw. im Polymer können Entnetzungsreaktionen durch kleine Staubpartikel bzw. strukturelle Defekte induziert werden. Diese Inhomogenitäten können sich signifikant auf die glasartige Dynamik von dünnen Polymerfilmen auswirken. Für einen partiell entnetzten Polystyrolfilm mit einer Schichtdicke von etwa 11 nm wurde ellipsometrisch eine um etwa 6 K geringere Glasktemperatur ermittelt als im Vergleich zu einem homogenen Polystyrolfilm gleicher Dicke (*Abb. 4.43*).



**Abbildung 4.43.** Lichtmikroskopieaufnahme eines partiell entnetzten Polystyrolfilms ( $d = 11 \text{ nm}$ ) (links) und der ellipsometrische Winkel  $\Psi$  als Funktion der Temperatur (Nebenbild zeigt die entsprechenden zweiten Ableitungen) des entnetzten beziehungsweise eines homogenen Polystyrolfilms mit vergleichbarer Schichtdicke. Beide Messkurven sind reproduzierbar, wobei der Glasübergang im partiell entnetzten PS-Film bei  $93^\circ\text{C}$  liegt, der im homogene n Films allerdings bei  $99^\circ\text{C}$ .

Dieser Entnetzungsprozess trat allerdings in latenter Weise auf, so dass die ellipsometrischen Daten zu jeder Zeit der Messung reproduzierbar waren und keine signifikanten Diskrepanzen in der Fitgüte lieferten. Als Resultat der Entnetzung wird also eine  $T_g$ -Erniedrigung vorgetäuscht. Damit wird deutlich, dass fundierte mikroskopische Untersuchungen (z.B. mittels AFM oder Lichtmikroskopie) der Filmqualität vor und nach der thermischen Belastung für eine akkurate  $T_g$ -Charakterisierung in jedem Fall nötig sind.



**Abbildung 4.44.** Zweite Ableitungen der Schichtdicke als Funktion der Temperatur für PS-Filme mit vergleichbarer Schichtdicke ( $d \sim 110$  nm). Vergleich von engverteilten PS-Proben aus Kapitel 4.2.4 ( $M_w/M_n \leq 1,14$ ) mit einem breitverteilten PS-Gemisch ( $M_w/M_n = 3,4$ ), bestehend aus allen vier engverteilten PS-Proben. Deutlich zu erkennen ist die Verbreiterung des Maximums mit erhöhter Polydispersität und die damit verbundene geringere Genauigkeit bei der Bestimmung der Glas temperatur.

Aus *Abbildung 4.44* wird deutlich, dass die Polydispersität eines Polymers sich auf die Charakterisierungsgenauigkeit des Glasüberganges in dünnen Filmen negativ auswirken kann. Vergleicht man engverteilte Polystyrol-Proben ( $M_w/M_n \leq 1,14$ ) mit einem breitverteilten Gemisch ( $M_w/M_n = 3,4$ ), bestehend aus allen vier engverteilten PS-Proben, erkennt man, dass die Glas temperatur („verbreitert sich“) mit einer geringeren Genauigkeit bestimmt werden kann.

Präparative Effekte können demnach je nach Charakterisierungsmethode die Messung der glasartige Dynamik in dünnen Polymerfilmen beeinflussen und gegebenenfalls „Confinement“-Effekte vortäuschen. Untersucht man mit diesen Kenntnissen die Ergebnisse aus der Literatur, so wird offensichtlich, dass ein Vergleich untereinander wegen begrenzter Transparenz der experimentellen und präparativen Details nur selten möglich ist.

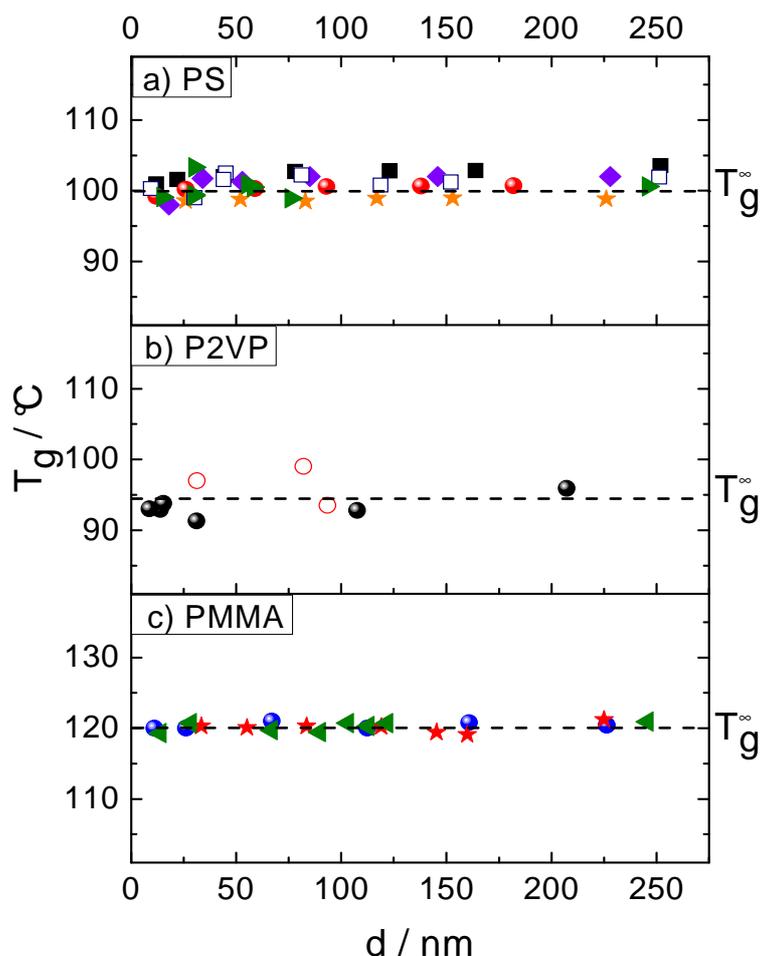
## 5. Zusammenfassung & Ausblick

Die glasartige Dynamik in nanoskaligen Polymergeometrien ist ein hochaktuelles Forschungsgebiet, dessen Komplexität durch zahlreiche kontroverse Ergebnisse in der Fachliteratur unterstrichen wird.

Die vorliegende Arbeit liefert zu dieser Thematik einen fundierten experimentellen Beitrag, indem erstmals an systematisch ausgewählten **identisch präparierten Polymerfilmen** mittels Kombination **unterschiedlicher Analysemethoden (Ellipsometrie, Breitband Dielektrischer Spektroskopie, Röntgenreflektometrie)** die Glasktemperatur in begrenzter Geometrie dünner Filme bestimmt wurde. Ein weiterer wesentlicher Aspekt war die **Vermeidung von präparativen und experimentellen Einflüssen**, welche die glasartige Dynamik dünner Polymerfilme beeinflusst.

Begonnen wurde mit bereits vielfach diskutierten, kommerziell erhältlichen **linearen Polymersystemen** (PMMA, P2VP und PS).

Für lineare Polystyrolfilme mit **unterschiedlichen Molmassen** ( $M_w$ : 27.500 - 8.090.000 g/mol) auf Siliziumsubstraten konnten wir bis zu einer minimalen Schichtdicke von ca. 10 nm sowohl mit ellipsometrischen als auch dielektrischen Methoden nur eine marginale Erniedrigung der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) bzw. der  $\alpha$ -Relaxationstemperatur ( $T_\alpha$ ) von maximal 4 K ermitteln (*Abb. 5.1*). Ein systematischer Einfluss der Molmasse bzw. der Größe des Polymers konnte für diese Filme nicht festgestellt werden.



**Abbildung 5.1.**  $T_g$  als Funktion der Schichtdicke für unterschiedliche lineare Polymersysteme: a) PS ( $M_w$  27.500 – 8.090.000 g/mol) ellipsometrisch charakterisiert, b) P2VP (Kugel: Ellipsometrie; Kreis: Röntgenreflektometrie), c) PMMA (Dreieck: Si/SiO<sub>x</sub>, Kugel: HMDS-modifiziertes SiO<sub>x</sub>, Stern: Au)

Für ataktisches PMMA ( $M_w = 350.000$  g/mol) wurde systematisch der Einfluss der Grenzflächenwechselwirkungen (attraktiv, repulsiv) durch **Variation des Substrates** (Si/SiO<sub>x</sub>, HMDS-modifiziertes SiO<sub>x</sub>, Au) ermittelt. Bis zu einer Schichtdicke von 11 nm konnte weder mittels Ellipsometrie noch mittels BDS eine Veränderung von der „bulk“-Glasübergangstemperatur respektive  $\alpha$ -Relaxationstemperatur festgestellt werden (Abb. 5.1). Oberflächenangebundene PMMA-Bürsten stellten im Vergleich zu nicht angebindenem PMMA eine Besonderheit dar. Wegen der gestreckten Bürstenkonformation wurde ein um ca. 2 K erhöhter „bulk“- $T_g$  festgestellt.

Ein ähnliches Bild ergab sich für dünne P2VP-Filme ( $M_w = 51.800$  g/mol) auf Si/SiO<sub>x</sub>, welche mittels Ellipsometrie und Röntgenreflektometrie charakterisiert wurden. Bis zu einer minimalen Schichtdicke von 8 nm konnten keine signifikanten Abweichungen

von der kalorimetrischen „bulk“ - Glasübergangstemperatur festgestellt werden (Abb. 5.1).

Die hier ermittelten Ergebnisse bezüglich der glasartigen Dynamik von diesen linearen Polymersystemen (PS, P2VP und PMMA) in dünnen Filmen lassen den Schluss zu, dass eine veränderte Grenzflächenmobilität auf wenige Nanometer manifestiert ist. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass unter vergleichbaren präparativen und experimentellen Bedingungen unterschiedliche Analysemethoden (Ellipsometrie, BDS, Röntgenreflektometrie) identische Ergebnisse liefern.

Die ausgeprägten Diskrepanzen zwischen einigen Resultaten aus der Literatur und denen in dieser Arbeit könnten ihren Ursprung in der Tatsache finden, dass präparative Effekte wie z.B. „Weichmacher“<sup>[146]</sup>, Qualität des Polymerfilms, Filmspannung<sup>[147]</sup> oder experimentelle Effekte wie z.B. Umgebungsbedingung<sup>[122]</sup>, Probengeometrie<sup>[122]</sup>, thermischer Abbau<sup>[148]</sup>, chemische Nebenreaktionen<sup>[275]</sup> sich auf die physikalischen Eigenschaften der Polymermoleküle auswirken und im ungünstigsten Fall „Confinement“-Effekte imitieren. Aus diesem Grund ist die sorgfältige Charakterisierung der Filmoberflächen mittels mikroskopischer Methoden (AFM und Lichtmikroskopie) sowie das kontinuierliche „Monitoring“ der experimentellen Messgrößen während des Temperprozesses (bei entsprechender Temperatur für > 10 h) in trockener Inertgasatmosphäre eine notwendige Voraussetzung zur Erlangung aussagekräftiger Messergebnisse, die tatsächlich die Materialeigenschaften widerspiegeln. Ein direkter Vergleich der Publikationen, welche sich mit der glasartigen Dynamik befassen, ist hingegen in vielen Fällen wegen mangelnder Transparenz bezüglich präparativer und experimenteller Effekte nur begrenzt möglich.

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die Glastemperatur von dünnen dendritischen Polymerfilmen. Diese Polymersysteme wurden bisher nur begrenzt hinsichtlich ihrer Glastemperatur in dünnen Filmen untersucht. Da sie in der Regel kommerziell nicht erhältlich sind bzw. nicht den hier gestellten Anforderungen entsprechen, mussten verschiedene verzweigte Polymersysteme (z.B. Polyester und Polystyrolerivate) zunächst synthetisiert werden. Unterschiedliche Synthesewege wurden diesbezüglich besprochen, um maßgeschneiderte Polymere darzustellen. Dabei konnten neben „klassischen“ Synthesewegen wie z.B. der Polykondensation in der Schmelze neue Wege wie die Polykondensation in Lösung unter milden Bedingungen etabliert werden. Dieser neuartige Syntheseweg reduziert nicht nur

temperaturinduzierte Nebenreaktionen, sondern vereinfacht im erheblichen Maße den experimentellen Aufwand. Größere Ansätze von bis zu 50 g zur Darstellung von hvz. Polyestern konnten ohne größere Probleme realisiert werden.

Neben Polyestern wurden hochverzweigte Polystyrolerivate mittels ATRP und ATRP verwandten Mechanismen (AGET-, ARGET-ATRP) in großer Vielfalt dargestellt. Systematisch wurden die Polymerisationsbedingungen bezüglich der Molmasse optimiert. Die AGET-ATRP stellte dabei für die Synthese von definierten Polystyrolsystemen präparativ die eleganteste Polymerisationsvariante dar.

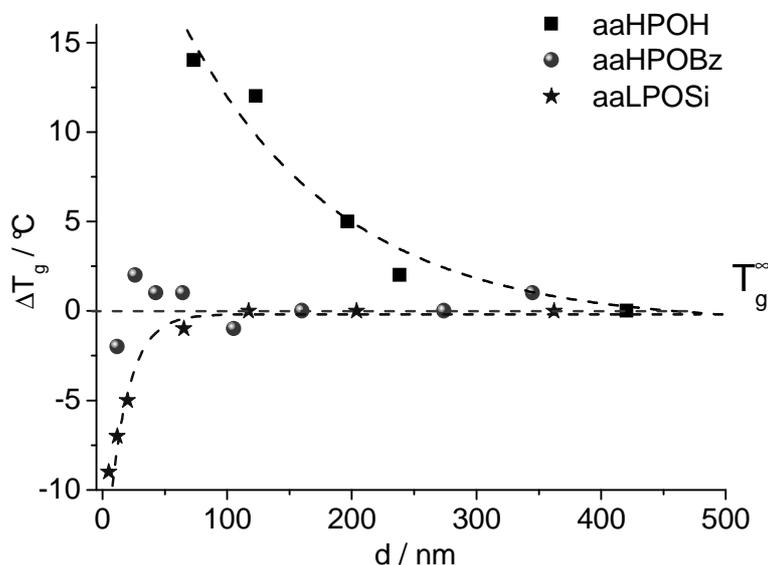
Durch sukzessive polymeranaloge Reaktionen konnte gezielt die Polarität des Makromoleküls variiert werden. Äußerst problematisch gestaltete sich allerdings die Tatsache, dass einige reaktive funktionelle Gruppen (Hydroxyl-, Amino-, Chlorgruppen) bereits bei niedrigen Temperaturen vernetzten. Ferner war die quantitative Umsetzung wegen der sterisch anspruchsvollen Topologie des Polymers überaus schwierig.

Eine ganze Reihe an unterschiedlichen Polyestern und Polystyrolderivaten mit systematisch abweichenden, funktionellen Gruppen konnte somit auf verschiedenen Synthesewegen für die Präparation in dünnen Filmen bereitgestellt werden.

Ein Vergleich der **Polystyrolarchitektur (linear, sternförmig, hochverzweigt)** zeigte, dass die Polymerarchitektur nur im untergeordneten Maße den Glasübergang in begrenzter Geometrie beeinflusst. Eine maximale Erniedrigung der Glasübergangstemperatur von 4 K (~ 10 nm) konnte für das hochverzweigte vollständig wasserstoffterminierte Polystyrol ellipsometrisch ermittelt werden, während die anderen Polymerarchitekturen geringere Abweichungen vom  $T_g$  aufwiesen.

Durch **Variation der Polarität** der Makromoleküle können gezielt Grenzflächenwechselwirkungen (attraktiv, repulsiv) zwischen Polymer und Substrat induziert werden. Adäquate aromatisch-aliphatische Polyestersysteme mit unterschiedlicher Konstitution und abgestufter Polarität wurden diesbezüglich systematisch dargestellt. Neben der Natur beeinflusst vor allem die Anzahl der funktionellen Gruppen die Glasktemperatur in begrenzter Geometrie. Im Falle von vielfältigen attraktiven Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, temperaturinduzierte Vernetzungsreaktionen) konnte eine erhöhte Glasktemperatur (max. 14 K) festgestellt werden (Abb. 5.2). Werden die attraktiven Wechselwirkungen jedoch systematisch reduziert, so nimmt die Glasübergangstemperatur in dünnen Filmen zunehmend

geringere Werte an. Für benzoylgeschützte Polyester (aaHPOBz) gleichen sich auftretende Wechselwirkungen gerade aus (keine  $T_g$ -Veränderung), während für silylierte Polyester (aaLPOSi) der  $T_g$  für den dünnsten gemessenen Film um bis zu 9 K sinkt (Abb. 5.2).



**Abbildung 5.2.** Einfluss der Polarität (Grenzflächenwechselwirkungen) auf die Glasübergangstemperatur (normalisiert bezüglich  $T_g^\infty$ ) dünner Polymerfilme.

Problematisch gestaltete sich hingegen die hohe Dichte sowie die Reaktivität der funktionellen Gruppen. Hydroxylterminierte Polyester in dünnen Filmen neigten bei einer thermischen Belastung von über 160 °C zu Vernetzungsreaktionen. Aus diesem Grund sollte die Charakterisierung von Polymeren mit reaktiven funktionellen Gruppen sehr sorgfältig durchgeführt werden (Überprüfung der Temperaturstabilität!), da dieser Aspekt zu fehlerhaften Messergebnissen führen kann.

Aufgrund der systematischen Herangehensweise sowie dem Einsatz von verschiedenen experimentellen Methoden konnte mehr Klarheit auf dem Gebiet der glasartigen Dynamik in begrenzter Geometrie dünner Polymerfilme geschaffen werden. Die in dieser Arbeit gefundenen Effekte lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Je nach Natur und Qualität der Grenzflächenwechselwirkungen zwischen Polymer und Substrat (repulsiv oder attraktiv) wird die Glastemperatur in dünnen Filmen erhöht oder erniedrigt. Ausgeprägte „Confinement“-Effekte wurden an

unterschiedlichen Polyestern festgestellt, deren Glasübergangstemperatur je nach Wechselwirkungen um bis zu 8 K steigen bzw. um 9 K fallen kann.

Die Polymerarchitektur von Polyestern als auch Polystyrolen spielte in diesem Zusammenhang keine signifikante Rolle ( $T_g$ -Abweichung innerhalb der Messgenauigkeit von  $\pm 2$  K).

Bis zu einer minimalen Schichtdicke von  $\sim 10$  nm konnten für die in der Literatur sehr kontrovers diskutierte PMMA-, PS- und P2VP-Systeme keine bzw. nur eine marginale Abweichung von der glasartigen „bulk“-Dynamik festgestellt werden.

Unter identischen präparativen und experimentellen Bedingungen konnte außerdem gezeigt werden, dass unterschiedliche Charakterisierungsmethoden (Ellipsometrie, Breitband Dielektrische Spektroskopie und Röntgenreflektometrie) vergleichbare Resultate ergeben.

Die ausgeprägten Differenzen zwischen den Ergebnissen aus der Literatur und denen in dieser Arbeit könnten ihren Ursprung in der Tatsache finden, dass präparative und experimentelle Effekte die glasartige Dynamik in begrenzter Geometrie dünner Filme beeinflussen und im ungünstigsten Fall „Confinement“-Effekte imitieren. Temperaturinduzierte Nebenreaktionen, die Qualität des Polymerfilmes und Lösungsmittelreste spielen in diesem Zusammenhang eine große Rolle.

Aus diesem Grund müssen für die akkurate Bestimmung der Glasübergangstemperatur in dünnen Polymerfilmen solche Einflussgrößen unbedingt ausgeschlossen werden.

Für noch weiterführende Arbeiten wäre es wünschenswert ultra-dünne Polymerfilme ( $< 10$  nm) zu charakterisieren. Allerdings ist dies ellipsometrisch durch verschiedene präparative und experimentelle Probleme (Qualität des Films, Entnetzung, Kopplung von  $n$  und  $d$ , geringe Sensitivität) nur begrenzt oder gar nicht möglich.

Die erhöhte Sensitivität bei der SPRE (*engl.* „Surface Plasmon Resonance Ellipsometry“) würde sich für diese Aufgabenstellung anbieten. Allerdings müssen vorher einige methodische Probleme (Temperaturstabilität des Prismas und des „Matchingöls“, Wärmeübertragung, Temperaturdetektion an der Filmoberfläche) gelöst werden, um dünne Polymerfilme darüber zu vermessen. Bisher konnten allerdings keine reproduzierbaren Messergebnisse ermittelt werden.

## 6. Experimenteller Teil

### 6.1 Geräte und Hilfsmittel

#### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Alle Messungen wurden an einem Bruker DRX 500 NMR-Spektrometer der Firma Bruker Corporation durchgeführt. Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wurden bei 500,13 MHz aufgenommen, die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren („inverse gated decoupling“, Puls  $90^\circ$ , 10 s zeitversetzt) bei 125,75 MHz. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel waren  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{DMSO-d}_6$ , wobei deren Signale zur internen Kalibrierung herangezogen wurden [ $\text{CDCl}_3$ :  $\delta(^1\text{H}) = 7,26$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 77,0$  ppm;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta(^1\text{H}) = 5,23$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 54,00$  ppm)  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta(^1\text{H}) = 7,15$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 128,62$  ppm und  $\text{DMSO-d}_6$ :  $\delta(^1\text{H}) = 2,54$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 40,45$  ppm].

#### Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molmassen und die Molekulargewichtsverteilungen (PDI) der Polymere wurden mit einem modular aufgebauten GPC-System (Knauer, Deutschland) mit UV- und Brechungsindexdetektor (WEG Dr. Bures GmbH & Co. KG, Deutschland) sowie einem Vielwinkellichtstredetektor (MALLS, Dawn<sup>®</sup>-EOS, Wyatt Technologies, USA) gemessen. Zur Separation wurden, entsprechend der auftretenden Wechselwirkungen, unterschiedliche Säulen (PL Gel 10 mm Mixed B, 300 mm x 7,5 mm, Polymer Laboratories für THF bzw. 2 Zorbax PSM Trimodal S für DMAc / LiCl als Eluent) bei einer Flussrate von 1,0 ml/min verwendet.

Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und der Säule wurde das Brechungsindexinkrement  $dn/dc$  in einem separaten Experiment mittels einer definierten Verdünnungsreihe und einem RI-Detektor ermittelt.<sup>[171]</sup> Des Weiteren wurde für alle Proben eine probenspezifische Kalibrierung der erhaltenen Messdaten durchgeführt.<sup>[171]</sup> Diese Kalibrierung ermöglicht die akkurate Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse und darüber die Molmassenverteilung.

#### Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Das thermische Abbauverhalten der Proben wurde mit der TGA Q 5000 von TA Instruments unter Stickstoffatmosphäre in HT-Platinpfännchen bei einer Heizrate von 10 K/min untersucht. Die Gerätekalibrierung in Bezug auf die Temperatur erfolgte mit

Curie-Punkt-Standards (Alumel: 163 °C, Nickel: 354 °C, Peralloy: 596 °C). Die Temperatur der maximalen Abbaugeschwindigkeit und der dazugehörige Masseverlust der jeweiligen Abbaustufe wurden aus den TGA-Spektren angegeben.

#### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen wurden an einem DSC Q1000 von TA Instruments in Aluminiumpfännchen unter Stickstoffatmosphäre temperaturmoduliert durchgeführt. Die durchschnittliche Heizrate betrug  $\pm 2$  K/min mit einer Amplitude von  $\pm 0,31$  K und einer Periode von 40 s. Die Gerätekalibrierung in Bezug auf die Temperatur erfolgte mit Indium ( $T_m = 156,6$  °C,  $\Delta H = 28,6$  J/g). Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) wurde aus dem „reversing heat flow“-Signal des 2. Aufheizens mittels Halbstufenregel bestimmt.

#### Kontaktwinkelmessungen

Das Benetzungsverhalten der Schichten wurde durch die Bestimmung des statischen Kontaktwinkels an einem aufliegenden Wassertropfen mit Hilfe des videogestützten Kontaktwinkelmessgerätes Contact Angle System–OCA 20 von Data Physics bestimmt. Anhand der Tangentenmethode wurde der Kontaktwinkel ermittelt. Als Messflüssigkeit (ca. 5  $\mu$ l Tropfenvolumen) wurde Millipore<sup>®</sup>-Wasser (Widerstand  $\geq 18,2$  M $\Omega$ cm bei 25 °C) verwendet. Die Messungen wurden unter konstanten Umgebungsbedingungen bei einer relativen Luftfeuchte von  $50 \pm 2$  % und einer Temperatur von  $23 \pm 1$  °C durchgeführt.

#### Fourier Transformations-Infrarot (FT-IR) Spektroskopie

FT-IR Studien wurden an einem Vertex 80V Spektrometer der Firma Bruker im Wellenzahlenbereich von  $500 - 4000$   $\text{cm}^{-1}$  bei 100 „Scans“ pro Messung durchgeführt. Dabei wurden die Proben mittels einer „Golden-Gate-ATR-Einheit“ untersucht.

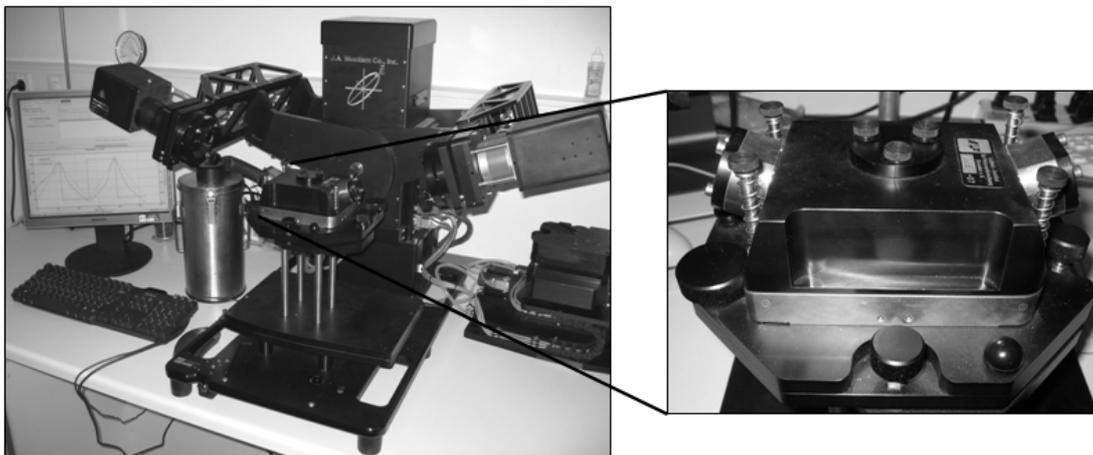
#### Rasterkraftmikroskopie (AFM)

AFM-Studien zur Untersuchung der Oberflächentopographie dünner Polymerfilme wurden im Tapping Mode<sup>®</sup> mit einem AFM (Dimension<sup>™</sup> 3100 Nanoscope IV der Firma Digital Instruments Inc. in Santa Barbara) und Cantilevern der Firma Nanosensors<sup>™</sup> (Federkonstante: 1,5 - 6,3 N/m, Resonanzfrequenz im Tapping

Mode<sup>®</sup>: 63 – 100 kHz) durchgeführt. Die Messspitze des Cantilevers bestand aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Für die Bildbearbeitung und Bestimmung der Rauigkeiten kam das Programm NanoScope 6.13R1 (Digital Instruments / Veeco) zum Einsatz. Die Messungen fanden an der Luft mit einer relativen Luftfeuchte von  $50 \pm 2 \%$  und einer Temperatur von  $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  statt.

#### Spektroskopische vis-Ellipsometrie

Ellipsometrische Messungen an dünnen Polymerschichten fanden an einem spektralen „Rotating Compensator Ellipsometer“ ( $\lambda = 371$  bis  $1679 \text{ nm}$ ) vom Typ M2000VI (J. A. Woollam Co. Inc., USA), welches nach der PCSA-Konfiguration aufgebaut ist, statt. Als Lichtquelle diente eine 50 W-QHT-Lampe. Die Auswertung der ellipsometrischen Winkel ( $\Psi$  und  $\Delta$ ) erfolgte mit der Complete EASE 3.60 Software (J. A. Woollam Co. Inc., USA).<sup>[276]</sup> Als Modell wurde ein adäquates Mehrschichtsystem angenommen, wobei die optischen Daten aus der Bibliothek der Software verwendet wurden.<sup>[276]</sup> Der wellenlängenabhängige Verlauf des Brechungsindex  $n$  wurde mit einer Cauchy-Reihe simuliert.<sup>[183]</sup> Dabei war der Absorptionskoeffizient  $k$  des Polymers im gemessenen Wellenlängenbereich 0.



**Abbildung 6.1.** *Verwendeter Aufbau der temperaturabhängigen Ellipsometrie: spektroskopische vis-Ellipsometrie (M2000VI) in Kombination mit einer Heizzelle zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften von Polymerfilmen.*

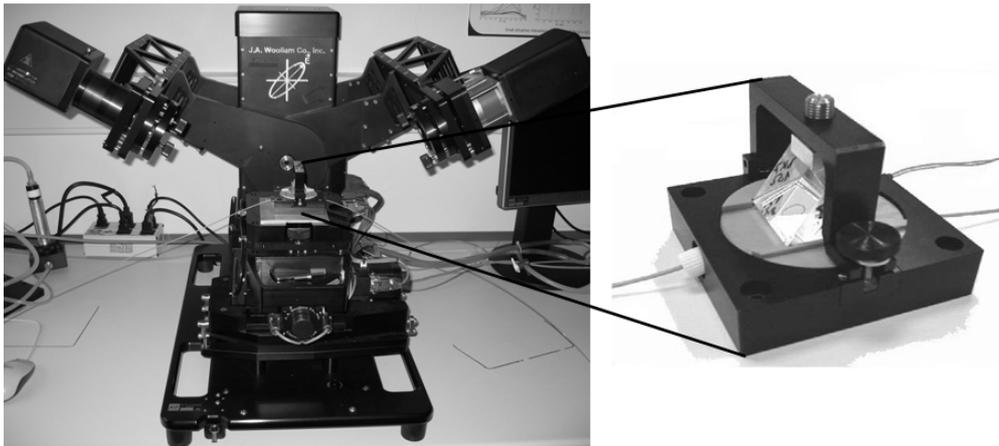
Zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften ( $T_g$ , CTE, Masseverlust) wurde eine abgeschlossene Heizzelle der Firma Instec Research Instrumentation Technology mit dem Ellipsometer kombiniert (Abb. 6.1). Von der Firma Instec wird für die Heizzelle eine Genauigkeit von ca.  $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  oberhalb Raumtemperatur bzw.

+/- 1 °C unterhalb Raumtemperatur angegeben. Was allerdings dabei nicht berücksichtigt wird, ist die tatsächliche Temperatur auf der Wafer-Oberfläche. Aus diesem Grund wurde die Temperatur auf der Substratoberfläche mittels Schmelzstandards (Sn, Pb, In, Zn) ermittelt. Bis zu einer Temperatur von 400 °C liegt die darüber ermittelte Abweichung bei < 2 K. Die Atmosphäre in der Heizzelle wurde mit einem selbst konzipierten Gaseinleitungssystem kontrolliert. Als Gas wurde Argon (Alphagaz<sup>®</sup> 2 < 0,5 ppm H<sub>2</sub>O) über Trockenrohre (Air Liquide) in die Heizzelle geleitet. Die temperaturabhängige Ausdehnung des Siliziumsubstrats konnte mit einem temperaturabhängigen Modell aus der Complete EASE-Software berücksichtigt werden.<sup>[276]</sup>

Zur Eliminierung präparativer Effekte wurden die Polymerfilme oberhalb des Glasüberganges bzw. Siedepunkts des Lösungsmittels kontinuierlich vermessen bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes. In der Regel betrug die Temperzeit > 12 h. Nach dem isothermen Regime wurden die Filme direkt vermessen ohne sie noch mal der Umgebung auszusetzen. Der Glasübergang wurde als Extremwert aus den jeweiligen zweiten Ableitungen der  $d(T)$ - und  $n(T)$ -Verläufe ermittelt. Die Auswertung erfolgte mit der Software OriginPro 8G<sup>®</sup> (OriginLab Corporation). Mit dieser Methode konnten reproduzierbare Ergebnisse innerhalb der experimentellen Messungenauigkeit von  $\pm 2$  K oder weniger erzielt werden.

#### „Surface Plasmon Resonance Ellipsometry“ (SPRE)

SPRE-Studien wurden an einem Ellipsometer vom Typ M2000VI der Firma J. A. Woollam Co. Inc. in Kombination mit einer Kretschmann - Konfiguration (EC-SPR cell) der Firma Nanofilm Technologie GmbH in Göttingen durchgeführt (Abb. 6.2). Die Zelle besteht aus zwei Injektionszuleitungen, ein Prisma aus BK7, sowie einem Peltier-Element zur Temperaturkontrolle. Für die Messungen wurde kontinuierlich reaktive Monomerlösung durch die Injektionsleitungen an der modifizierten Glasoberfläche geleitet. Dünne Glasträger (25 x 25 x 1,5 mm aus BK7) von der Firma Hellma Optik GmbH Jena wurden von der Dresdner Transferstelle für Vakuumtechnik e.V. mit 2 nm NiCr als Haftvermittler sowie 25 nm Au beschichtet. Die Modifizierung der Goldoberfläche mit ATRP-Initiatoren erfolgte gemäß der Literatur.<sup>[241]</sup>



**Abbildung 6.2.** *Verwendeter SPRE - Aufbau: Kretschmann - Konfiguration in Kombination mit einem Ellipsometer (M2000VI).*

### Imaging-Ellipsometrie

Ellipsometrische Kontrastbilder wurden mit einem EP3 Imaging-Ellipsometer von Nanofilm Technologie GmbH in Göttingen aufgenommen. Dieses Nullellipsometer arbeitet in einer PCSA-Konfiguration bei einer Laserwellenlänge von 632,8 nm. Die Messungen wurden bei einem Einfallswinkel von 65° durchgeführt.

### Röntgenreflektometrie (XR)

Ein XRD3003 T/T Röntgenreflektometer der Firma Seifert FPM mit einer Kupferanode sowie einem monochromatischen, parallelisierten und auf 50  $\mu\text{m}$  x 2 cm kollimierten Röntgenstrahl ( $\text{Cu-K}_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ) wurde verwendet. Die Messgrößen konnten mit Hilfe der softwaregestützten Parrat-Algorithmen (WIN-REFSIM) modelliert und darüber die „Röntgendichte“, Schichtdicke und Rauigkeit des Polymerfilms bestimmt werden. In Kombination mit einer Heizzelle konnten die thermischen Eigenschaften der Polymerfilme in definierter Atmosphäre (Stickstoff) bestimmt werden. Aus den gemessenen temperaturabhängigen Schichtdickendaten wurde die Glasübergangstemperatur ermittelt.

### Breitband Dielektrische Spektroskopie (BDS)

Alle dielektrischen Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Kremer (Universität Leipzig, Institut für Experimentelle Physik) durchgeführt.

Für die dielektrischen Messungen wurde die Alpha-S-Version eines AIS Alpha High Resolution Dielectric Analyzer von der Firma Novocontrol (Technologies GmbH &

Co. KG, Germany) verwendet. Dieses Gerät ermöglicht Messungen der Impedanz beziehungsweise der komplexen dielektrischen Funktion in einem Frequenzbereich von 3 bis 10 MHz mit hinreichender Genauigkeit, um Messungen an dünnen Polymerfilmen durchzuführen. Zur Kontrolle und Regelung der Temperatur in der Messzelle diente das Quatro Cryosystem von Novocontrol, das durch einen heizbaren Stickstoffstrom Temperatureinstellungen in einem Bereich von -120 bis 500 °C mit einer Genauigkeit von unter 0,1 K ermöglicht.

## 6.2 Verwendete Chemikalien und Reagenzien

Zur Beschichtung und Reinigung von Substraten wurden ausschließlich Lösungsmittel des höchsten Reinheitsgrades („CHROMASOLV<sup>®</sup>“) verwendet. Destilliertes Wasser wurde jeweils frisch durch eine Millipore<sup>®</sup>-Anlage gereinigt (Widerstand ~ 18,2 MΩcm bei 25 °C) und unmittelbar danach verwendet.

Lösungsmittel	Anbieter
Aceton	Sigma-Aldrich
Chloroform	Sigma-Aldrich
Dichlormethan	Sigma-Aldrich
Ethanol	Sigma-Aldrich
Ethylmethyleton	Sigma-Aldrich
Methanol	Sigma-Aldrich
4-Methyl-2-pentanon	Sigma-Aldrich
Toluol	Sigma-Aldrich

Alle anderen Chemikalien und Reagenzien sind nachfolgend mit Angabe der Reinheit und der Bezugsquelle aufgelistet:

Substanz	Reinheitsgrad	Anbieter
Acetylchlorid	> 98 %	Merck
4-Acetoxy Styrene	96 %	Sigma Aldrich
Allylalkohol	≥ 99 %	Sigma Aldrich
Aluminiumoxid neutral / basisch	Typ WN3	Sigma Aldrich
Ameisensäure	98 – 100 %	Sigma Aldrich
Ammoniumhydroxidlösung, ~30 %		Acros Organics
Anisol	≥ 99,9 %	Fluka
3,5-Benzoessäure	A.C.S. reagent, ≥ 99,5 %	Sigma Aldrich
Benzol	Puriss.; über Molsieb	Fluka
Benzoylchlorid	> 99,5 %	Fluka
2,2'-Bipyridyl	ReagentPlus®, ≥ 99 %	Sigma Aldrich
4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)- valeriansäure	95 %	Lancaster
2,2-Bis(hydroxymethyl)- propansäure	> 98 %	Lancaster
Bis(2-hydroxypropyl)amin	purum, ≥ 98 %	Sigma Aldrich
2-Bromisobuttersäurebromid	98 %	Sigma Aldrich
α-Bromisobuttersäureethylester	≥ 97 %	Sigma Aldrich
n-Butylacrylat	≥ 99,5 %	Fluka
Cäsiumhydroxidmonohydrat	Purum, ≥ 95 %	Fluka
Chlorbenzol	Puriss.; absolut über Molsieb	Fluka
Chlordimethylsilan	98 %	Sigma Aldrich
Dibutylzinndiacetat	> 98 %	Fluka
N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid	90 %	Fluka
Dimethylaminopyridin	99 %	Fluka
N,N-Dimethylformamid	Puriss. ≥ 99,5 % über Molsieb	Fluka
Eisessig	99,99+ %	Sigma Aldrich
Ethylbromoisobutytrat	98 %	Sigma Aldrich
Formaldehyd	37 wt%	Sigma Aldrich
Hexamethyldisilazan	Puriss., ≥ 99,0 % (GC)	Fluka
Hexahydrophthalsäureanhydrid	purum, ≥ 95,0 %	Fluka
Isobutyrylchlorid	98 %	Sigma Aldrich
Magnesiumsulfat	≥ 97 %	Sigma Aldrich
11-Mercapto-1-undecanol	97 %	Sigma Aldrich
Natriumhydroxid	≥ 99 %	Riedel-de Haën
Natriumazid	ReagentPlus®, > 99,5 %	Sigma Aldrich
N-Isopropylacrylamid (NIPAAm)	97 %	Sigma Aldrich
Karstedts Katalysator	2 % Platin in Xylol	Sigma Aldrich
Kupfer(I)chlorid	ReagentPlus®, ≥ 99 %	Sigma Aldrich
Kupfer(II)chlorid	99.999 % „trace metals basis“	Sigma Aldrich
Lithiumaluminiumhydrid	95 %	Sigma Aldrich
Magnesiumsulfat	≥ 99,5 %	Sigma Aldrich
Natriumazid	≥ 99,5 %	Sigma Aldrich
Natriumhydroxid	puriss., p.a.	Riedel-de Haën

Natriumphenolattrihydrat	99 %	Sigma Aldrich
Platin auf Aktivkohle	10 wt% Pt	Sigma Aldrich
Pyridin	36 %	Fischer Scientific
Schwefelsäure	„extra pure“, 96 % in Wasser	Acros Organics
Tetrahydrofuran	zur Analyse, A.C.S.	Acros Organics
Tetrahydrofuran	Puriss., über Molsieb	Fluka
<i>para</i> -Toluolsulfonsäuremonohyd.	> 98 %	Merck
Tributylstannan	97 %	Sigma Aldrich
Trichlorsilan	99 %	Sigma Aldrich
Triethylamin	99,5 %	Sigma Aldrich
Tris-(2-aminoethyl)-amin	96 %	Sigma Aldrich
Tris-(2-dimethylaminoethyl)amin	≥ 98 %	ATRP solutions
Tris(2-pyridylmethyl)amin	98 + %	ATRP solutions
4-Vinylbenzylchlorid	90 %	Sigma Aldrich
Wasserstoffperoxid	30 % zur Analyse	Merck
Zinnethylhexanoat	~ 95 %	Sigma Aldrich

4-Vinylbenzylchlorid (90 %) wurde vor Gebrauch bei 70 °C vakuumdestilliert ( $8 \cdot 10^{-2}$  mbar), über neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefiltert und unter Stickstoff bei -20 °C gelagert. Styrol wurde vor Gebrauch über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefiltert, um den Inhibitor zu entfernen.

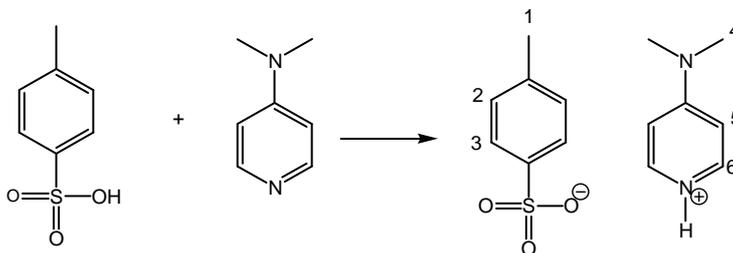
Die folgenden linearen und sternförmigen Polymere wurden kommerziell erworben und ohne Aufreinigung direkt verwendet:

Polymer	Topologie	$M_w$ [g/mol]	$M_w / M_n$	Anbieter
PS	linear	27.500	1,04	PSS Mainz
PS	linear	58.900	1,09	PSS Mainz
PS	linear	319.000	1,05	PSS Mainz
PS	linear	749.000	1,1	PSS Mainz
PS	linear	1.103.000	1,14	PSS Mainz
PS	linear	8.090.000	1,17	PSS Mainz
PS	sternförmig	41.200	1,08	PSS Mainz
PS	sternförmig	749.000	1,10	PSS Mainz
P2VP	linear	51.800	1,04	Polymer Source Inc.
PMMA	linear	350.000	1,05	Sigma-Aldrich

Der *tert.*-Butyldimethylsilyl-geschützte lineare als auch der hochverzweigte aromatisch-aliphatische Polyester (aaHPOSi, aaLPOSi) wurde von Frau Anna Khalyavina freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

### 6.3 Initiator- und Monomersynthesen

#### 4-(Dimethylamino)pyridinium-4-toluensulfonat (DPTS)<sup>[209]</sup>



Eine Lösung von 7,05 g (36,35 mmol) *para*-Toluensulfonsäure Monohydrat in 110 ml Benzol wurde über azeotrope Destillation („Dean-Stark-Apparatur“) getrocknet.<sup>[209]</sup> In einem Becherglas wurden 4,42 g (35,80 mmol) *N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) in 40 ml warmem Benzol bzw. Toluol gelöst und anschließend zügig über einen Tropftrichter zu der trockenen *para*-Toluolsulfonsäurelösung gegeben. Nach einer Stunde Rühren bei Siedetemperatur wurde der weiße DPTS-Niederschlag warm abfiltriert und gründlich mit Benzol gewaschen. Bei 45 °C wurde das farblose DPTS-Salz im Vakuum getrocknet.

Molare Masse: 294,39 g/mol

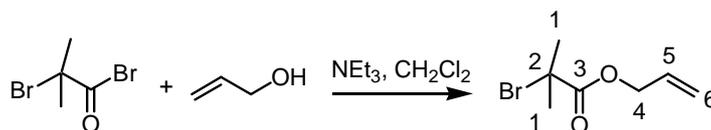
Ausbeute: 9,89 g (94 % der Theorie)

Mp: 171,5 °C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ in ppm): 2,29 (s, 3H<sub>1</sub>); 3,18 (s, 6H<sub>4</sub>); 6,97 – 6,99 (d, 2H<sub>2</sub>); 7,10 – 7,12 (d, 2H<sub>5</sub>); 7,47 – 7,49 (d, 2H<sub>3</sub>); 8,20 – 8,21 (d, 2H<sub>6</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ in ppm): 20,18; 106,39; 124,92; 127,45; 136,98; 138,52; 145,24; 156,41.

#### 2-Brom-2-methylpropionsäureallylester<sup>[277]</sup>

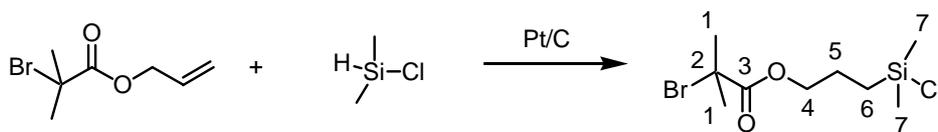


Zu einer Lösung von 8,75 g (153 mmol) des Allylalkohols und 18,02 g (179 mmol) Triethylamin in ca. 80 ml Dichlormethan wurde bei 0 °C tropfenweise 34,60 g (151 mmol) Bromisobuttersäurebromid zugegeben, sodass sich eine hellbraune Lösung bildete. Anschließend wurde für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung zweimal mit einprozentiger

Salzsäurelösung, zweimal mit fünfprozentiger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und anschließend über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Im Rotationsverdampfer wurde der restliche Allylalkohol abgetrennt und der Rückstand im Vakuum destilliert, um den Allylester als farbloses Öl zu erhalten.

Molare Masse:	207,07 g/mol
Ausbeute:	23,43 g (74 % der Theorie)
bp:	93 – 95 °C bei 8,1 mbar
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ in ppm):	1,94 (s, 6 $\text{H}_1$ ); 4,66-4,67 (d, 2 $\text{H}_4$ ); 5,26 - 5,40 (m, 2 $\text{H}_6$ ); 5,91 - 5,96 (m, 1 $\text{H}_5$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ in ppm):	30,4 ( $\text{C}_1$ ); 55,9 ( $\text{C}_2$ ); 65,8 ( $\text{C}_4$ ); 118,1 ( $\text{C}_6$ ); 130,4 ( $\text{C}_5$ ); 169,2 ( $\text{C}_3$ ).
IR ( $\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ ):	3088; 2993 ( $\text{CH}_2$ ); 2900; 1737 (CO); 1649.

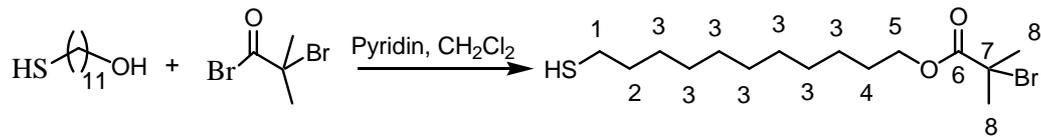
3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethyl-chlorsilan<sup>[277]</sup>



Eine Lösung bestehend aus 5 ml (30 mmol) Allylester wurden unter Argon mit 50 ml (460 mmol) Chlordimethylsilan versetzt. Nach Zugabe von 50 mg Platin auf Aktivkohle (10 % Pt) rührte das Gemisch für 17 h bei 40 °C unter Rückfluss. Der Katalysator wurde unter Argonatmosphäre abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt, um nicht umgesetztes Chlordimethylsilan zu entfernen. Das Produkt lag als blassgelbes Öl vor.

Molare Masse:	289,67 g/mol
Ausbeute:	6,98 g (73 % der Theorie)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ in ppm):	0,43 (s, 6 $\text{H}_7$ ); 0,87 - 0,90 (m, 2 $\text{H}_2$ ); 1,77 - 1,83 (m, 2 $\text{H}_5$ ); 1,94 (s, 6 $\text{H}_1$ ); 4,16 - 4,18 (t, 2 $\text{H}_4$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ in ppm):	2,5 ( $\text{C}_7$ ); 13,9 ( $\text{C}_6$ ); 21,9 und 30,5 ( $\text{C}_{1,5}$ ); 60,1 ( $\text{C}_2$ ); 66,9 ( $\text{C}_4$ ); 170,8 ( $\text{C}_3$ ).
IR ( $\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ ):	3000; 2978 ( $\text{CH}_2$ ); 1737 (CO).

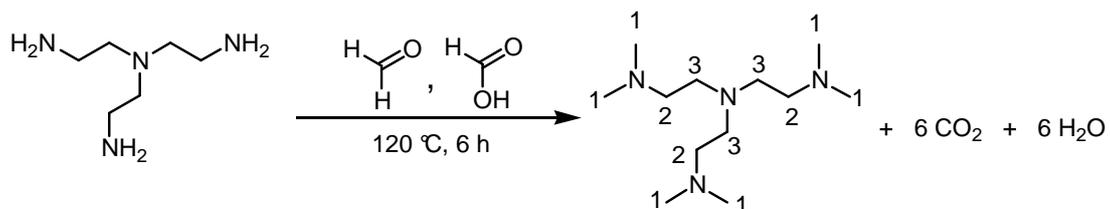
2-Brom-2-methyl-propionsäure-11-mercaptoundecylester<sup>[241]</sup>



Für den „Goldanker“ wurde ein von Jones et al. entwickelter Syntheseweg adaptiert.<sup>[241]</sup> Eine Lösung von 5,46 g (27 mmol) Mercaptoundecanol und 2,03 g (26 mmol) Pyridin wurden mit 120 ml Dichlormethan versetzt, auf 0 °C im Eisbad gekühlt und 5,58 g (27 mmol) Bromisobuttersäurebromid tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde für 1 h bei 0 °C und anschließend 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde etwas Millipore®-Wasser zu der farblosen Lösung gegeben, welche danach dreimal mit 30 ml Toluol extrahiert wurde. Dichlormethan und Toluol wurden am Rotationsverdampfer separiert und der Rückstand in Ether aufgenommen. Die Lösung wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert und schließlich mittels Vakuumdestillation gereinigt. Der Rückstand im Kolben entsprach dem Produkt und lag als farbloses Öl vor.

Molare Masse:	353,21 g/mol
Ausbeute:	2,16 g (23 % der Theorie)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm):	1,28 - 1,34 (m, 14H <sub>3</sub> ); 1,58 - 1,64 (m, 2H <sub>2</sub> ); 1,65 - 1,71 (m, 2H <sub>4</sub> ); 1,93 (s, 6H <sub>8</sub> ); 2,50 - 2,55 (m, 2H <sub>1</sub> ); 4,16 - 4,18 (t, 2H <sub>5</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm):	24,4 (C <sub>3</sub> ); 25,7 (C <sub>3</sub> ); 28,9 (C <sub>4</sub> ); 28,9 (C <sub>2</sub> ); 30,4 (C <sub>8</sub> ); 34,2 (C <sub>1</sub> ); 56,0 (C <sub>7</sub> ); 66,7 (C <sub>5</sub> ); 171,6 (C <sub>6</sub> ).
IR (ν in cm <sup>-1</sup> ):	2926; 2855 (CH <sub>2</sub> ); 1725 (CO).

Tris(2-dimethylaminoethyl)-amin (Me<sub>6</sub>TREN)<sup>[278]</sup>

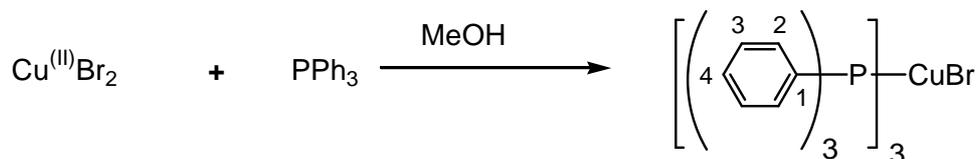


Ausgehend von Tris-(2-aminoethyl)amin (TREN) wird über die so genannte Eschweiler-Clarke-Reaktion Me<sub>6</sub>TREN synthetisch dargestellt.<sup>[278]</sup>

In einem Zweihalsrundkolben wurden 10 g (68 mmol) Tris-(2-aminoethyl)amin vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Tropfenweise wurden zu erst 56 ml Ameisensäure (85 %) und danach 47 ml Formaldehydlösung (37 %) langsam zugegeben. Bei der Zugabe von Ameisensäure wurde das Gemisch anfangs kurzzeitig sehr zähflüssig, bei weiterer Zugabe von Ameisensäure aber wieder flüssig, wobei die Lösung sich dunkelorange verfärbte. Nach Zugabe der Reagenzien wurde das Gemisch auf 120 °C erhitzt, wobei anfangs eine heftige Gasentwicklung (CO<sub>2</sub>) einsetzte. Nach 16 h unter Rückfluss wurde mit drei Tropfen konzentrierter Salzsäure angesäuert und das Gemisch am Rotationsverdampfer konzentriert. Der Rückstand wurde mit 20 %-iger NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von etwa 12 eingestellt. Die Lösung wurde danach mehrmals mit ca. 50 ml Diethylether extrahiert, um das Produkt in die organische Phase zu überführen. Der Diethylether wurde am Rotationsverdampfer separiert und der Rückstand über MgSO<sub>4</sub> sorgfältig getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels lag Me<sub>6</sub>TREN als blassgelbe Flüssigkeit vor.

Molare Masse:	230,28 g/mol
Ausbeute:	11,61 g (74 % der Theorie)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm):	2,09 (s, 18H <sub>1</sub> ); 2,23 - 2,26 (t, 6H <sub>2</sub> ); 2,47 - 2,50 (t, 6H <sub>3</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm):	46,4 (C <sub>1</sub> ); 54,1 (C <sub>3</sub> ); 58,5 (C <sub>2</sub> ).

### *Cu<sup>I</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br*



Die Synthese des Katalysators Cu<sup>I</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br wurde gemäß der Literaturvorschrift von Gujadhur et al. durchgeführt.<sup>[279]</sup> In einem Dreihalskolben wurden 100 ml Methanol unter Rückfluss erhitzt und mit 6,00 g (22,9 mmol) Triphenylphosphin versetzt. Zu dieser Lösung wurden anschließend 1,24 g (5,6 mmol) Cu<sup>II</sup>Br<sub>2</sub> portionsweise hinzugefügt, wobei das Produkt in Form eines weißen Feststoffes ausfiel. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz für weitere 15 min unter Rückfluss gerührt. Das Gemisch wurde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert, mit Ethanol und Diethylether gründlich

gewaschen und bei 45 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der Feststoff sollte unter Inertgasatmosphäre im Kühlschrank aufbewahrt werden.

Molare Masse:	230,28 g/mol
Ausbeute:	1,17 g (90 % der Theorie)
Schmelzpunkt:	~ 164 °C
$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ in ppm):	7,34 (m, 18H <sub>2</sub> ); 7,32 (m, 9H <sub>4</sub> ); 7,23 (m, 18H <sub>3</sub> ).
$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ in ppm):	133,9 (C <sub>2</sub> ); 132,9 (C <sub>1</sub> ); 129,7 (C <sub>4</sub> ); 128,5 (C <sub>3</sub> ).
IR ( $\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ ):	3046 (CH <sub>Aro.</sub> ); 2975; 1584; 1569; 1480; 1435; 1430; 1310; 1183; 1156; 1087; 1029; 996; 758; 742; 693; 518; 508.

## 6.4 Polymersynthesen

### 6.4.1 Polyester

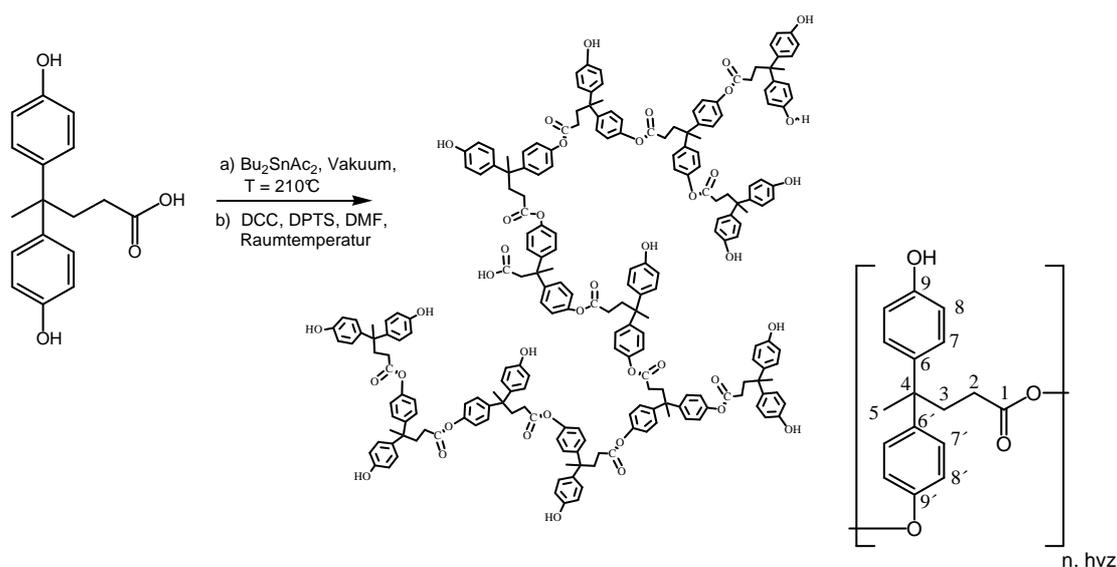
*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Schmelzpolykondensation:*

Das Monomer wird in einem 3-Halskolben, bestückt mit einem Rührer (Magnetrührer reichen je nach Viskosität der Schmelze aus), Gas / Vakuumanschluss und einem Thermometer mit ca. 1 mol% eines adäquaten Katalysators versetzt. Unter leichtem Argonstrom erhitzt man das Gemisch auf die jeweilige Reaktionstemperatur. Die Schmelzviskosität steigt im Verlauf der Reaktion stark an. Nach adäquater Zeit wird die Polymerisation im Hochvakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) fortgesetzt. Die Reaktion wird beendet, wenn keine Blasenbildung mehr zu beobachten ist bzw. wenn das Vakuum konstante Werte annimmt. Die abgekühlte Schmelze wird in THF (ohne Stabilisator) gelöst und in ca. 10fachem Überschuss Fällungsmittel gereinigt. Das Produkt wird anschließend bei 45 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Lösungsmittelpolykondensation:*

Ein Schlenkkolben bestückt mit einem Magnetrührer, Septum sowie einem Gas/Vakuumanschluss wird mit Argon gespült. Das Septum wird für kurze Zeit durch einen Pulvertrichter ersetzt, um den Kolben zu befüllen. Ein repräsentativer Ansatz sieht folgendermaßen aus:

Eine Lösung aus 32,4 mmol AB<sub>2</sub>-Monomer, 5,6 mmol DPTS und 60 ml trockenem DMF werden im Argongegenstrom vorgelegt. Mit einem Überschuss an entsprechendem Carbodiimid ( $\sim 38,9$  mmol) wird die Reaktion bei Raumtemperatur gestartet. Nach ca. 48 h wird der entstehende N-Acylharnstoff abfiltriert und vorsichtig mit wenig DMF gewaschen. Danach wird das Filtrat zügig in einem ca. 10fachem Überschuss gefällt. Das Polymer wird bei 45 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Hochverzweigte aromatisch-aliphatische Polyester (**aaHPOH**)*Schmelzpolykondensation:*

- Ansatz: 20 g (69,8 mmol) 4,4-Bis-(4'-hydroxyphenyl)valeriansäure, 190  $\mu\text{l}$  (0,7 mmol) Dibutylzinndiacetat
- Temperatur:  $\sim 185^\circ\text{C}$
1. Stufe Argon: 2 h bei  $185^\circ\text{C}$
2. Stufe Vakuum: 6 h bei  $185^\circ\text{C}$
- Aufarbeitung: Ausfällen in Wasser und Wasser / Methanol (v/v, 1:3)
- Ausbeute: 16,6 g (83 % der Theorie)

*Lösungsmittelpolykondensation:*

- Ansatz: 3,4 g (11,2 mmol) 4,4-Bis(4'-hydroxyphenyl)valeriansäure, 0,57 g (1,9 mmol) DPTS, 3,1 g (14,7 mmol) DCC, 15 ml trockenes DMF
- Temperatur: 48 h bei Raumtemperatur
- Aufarbeitung: Zweimal ausfällen in Wasser / Methanol (v/v, 1:3)
- Ausbeute: 2,7 g (80 % der Theorie)

*Charakterisierung:*

- $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 1,51 ( $3\text{H}_{5,\text{term.}}$ ), 1,56 ( $3\text{H}_{5,\text{lin.}}$ ), 1,61 ( $3\text{H}_{5,\text{dend.}}$ ); 2,28 ( $2\text{H}_2$ ); 2,34 ( $4\text{H}_{3,\text{term.}}$ ); 2,40 ( $4\text{H}_{3,\text{lin.}}$ ); 2,46 ( $4\text{H}_{3,\text{dend.}}$ ); 6,67 ( $\text{H}_8$ ); 6,98 ( $\text{H}_{8',7'}$ ); 7.19 ( $\text{H}_7$ ); 9,16 ( $\text{OH}_{\text{term.}}$ ); 9,22 ( $\text{OH}_{\text{lin.}}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 27,03 ( $\text{C}_{5,\text{dend.}}$ ); 27,22 ( $\text{C}_{5,\text{term.}}$ ); 27,43 ( $\text{C}_{5,\text{lin.}}$ ); 30,01 ( $\text{C}_{2,\text{lin.}}$ ); 30,09 ( $\text{C}_{2,\text{term.}}$ ); 35,80 ( $\text{C}_{3,\text{dend.}}$ ), 35,95 ( $\text{C}_{3,\text{lin.}}$ ); 36,18 ( $\text{C}_{3,\text{term.}}$ ); 43,98 ( $\text{C}_{4,\text{term.}}$ ); 44,46 ( $\text{C}_{4,\text{lin.}}$ ); 44,93 ( $\text{C}_{4,\text{dend.}}$ ); 114,84 ( $\text{C}_{8',\text{term.}}$ ), 115,02 ( $\text{C}_{8',\text{lin.}}$ ); 121,23 ( $\text{C}_{8,\text{lin.}}$ ); 121,43 ( $\text{C}_{8,\text{dend.}}$ ); 127,90 ( $\text{C}_{7/7',\text{term \& dend.}}$ ); 128,01 ( $\text{C}_{7/7',\text{lin.}}$ ); 138,16 ( $\text{C}_{6',\text{lin.}}$ ); 139,19 ( $\text{C}_{6',\text{term.}}$ ); 145,69 ( $\text{C}_{6,\text{dend.}}$ ); 146,73 ( $\text{C}_{6,\text{lin.}}$ ); 48,36 ( $\text{C}_9,\text{lin.}$ ); 148,56 ( $\text{C}_{9,\text{dend.}}$ ); 155,19 ( $\text{C}_{9',\text{term.}}$ ); 155,41 ( $\text{C}_{9',\text{lin.}}$ ); 171,5 - 172,2 ( $\text{C}_1$ ).

$\text{DB}_{\text{Frey}}$ :

~ 50 % (gemäß  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie)<sup>[69]</sup>

IR (v in  $\text{cm}^{-1}$ ):

3356 (OH); 3060 ( $\text{CH}_{\text{Aromat}}$ ); 2965 ( $\text{CH}_{\text{Aliph.}}$ ), 1724 (CO); 1509 (C=C); 1205; 1171 (COC); 832 ( $\text{CH}_{\text{Aromat.}}$ ).

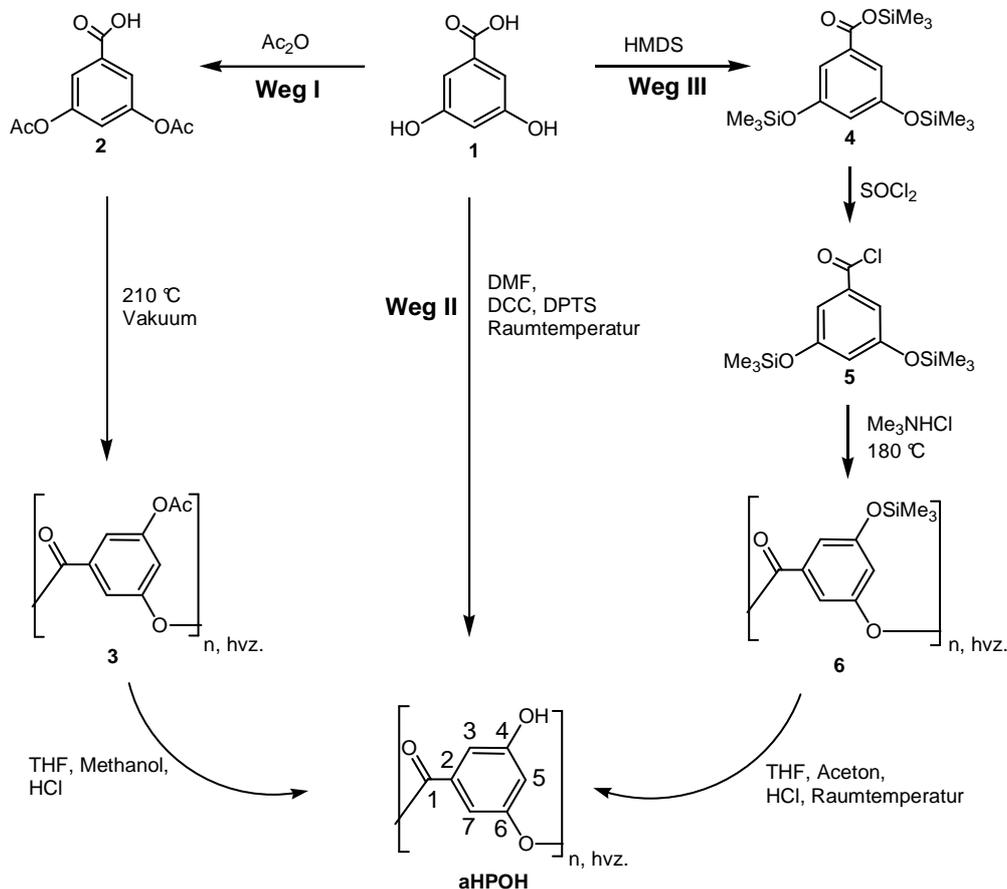
DSC:

$T_g$ : 120 °C (2 K/min, Halbstufenregel)

TGA:

$T_{\text{max.}}$ : 357 °C,  $\Delta m$ : 60 %

### Hochverzweigte aromatische Polyester (aHPOH)



*Schmelzpolykondensation (Weg I & III):*

Für die Polykondensation wurde eine Synthesevorschrift von Hawker (Weg III)<sup>[213]</sup> bzw. Turner et al. (Weg I)<sup>[215]</sup> adaptiert. Entsprechend der Vorschriften wurde 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid respektive 3,5-Bisacetoxybenzoesäure als AB<sub>2</sub>-Monomer eingesetzt.

Ansatz: *gemäß Hawker et al.*<sup>[213]</sup>: 10,5 g (65 mmol) 3,5-Bis(trimethylsiloxy)benzoylchlorid, 1 mol% Me<sub>3</sub>NHCl

1. Stufe Argon: 30 min bei 180 °C

2. Stufe Vakuum: 30 min bei 180 °C

Aufarbeitung: Ausfällen in Wasser

(Für hydroxylterminiertes aHPOH wurde das Polymer in THF gelöst und für 12 h in THF / Aceton / HCl (37 %) (6:2:1) bei Raumtemperatur gerührt)

Ausbeute: ~ 8,5 g (83 % der Theorie)

Ansatz: *gemäß Turner et al.*<sup>[215]</sup>: 20,0 g (84 mmol) 3,5-Bisacetoxybenzoesäure

1. Stufe Argon: 2 h bei 220 °C

2. Stufe Vakuum: 2 h bei 220 °C

Aufarbeitung: Ausfällen in Wasser

(Für hydroxylterminiertes aHPOH wurde das Polymer in THF gelöst und für 12 h in THF / Aceton / HCl (37 %) (6:2:1) bei Raumtemperatur gerührt)

Ausbeute: 8,5 g (43 % der Theorie)

*Lösungsmittelpolykondensation (Weg II):*

Ansatz: 4,9 g (34,4 mmol) 3,5-Bishydroxybenzoesäure, 1,7 g (5,6 mmol) DPTS, 7,1 g (32,4 mmol) DCC, 60 ml trockenes DMF<sup>[214]</sup>

Temperatur: Raumtemperatur für 48 h

Aufarbeitung: Ausfällen in 10fachem Überschuss Dichlormethan, danach in 1 %-iger wässriger HCl - Lösung fällen

Ausbeute: ~ 2,7 g (~ 55 % der Theorie)

**Charakterisierung:**

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 6,53 (m,  $1\text{H}_{5,\text{term.}}$ ); 6,9 - 7,2 (m,  $3\text{H}_{3,5,7,\text{lin \& term.}}$ ); 7,4 - 7,6 (m,  $2\text{H}_{3,7,\text{lin.}}$ ); 7,70 - 8,21 (m,  $3\text{H}_{3,5,7,\text{dend.}}$ ); 9,75 ( $\text{OH}_{\text{term.}}$ ); 10,35 ( $\text{OH}_{\text{lin.}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 107,82 - 108,11; 113,93 - 114,83; 121,24 - 122,04; 129,98 - 130,71; 151,26 - 151,76; 158,76; 162,89 - 164,40.

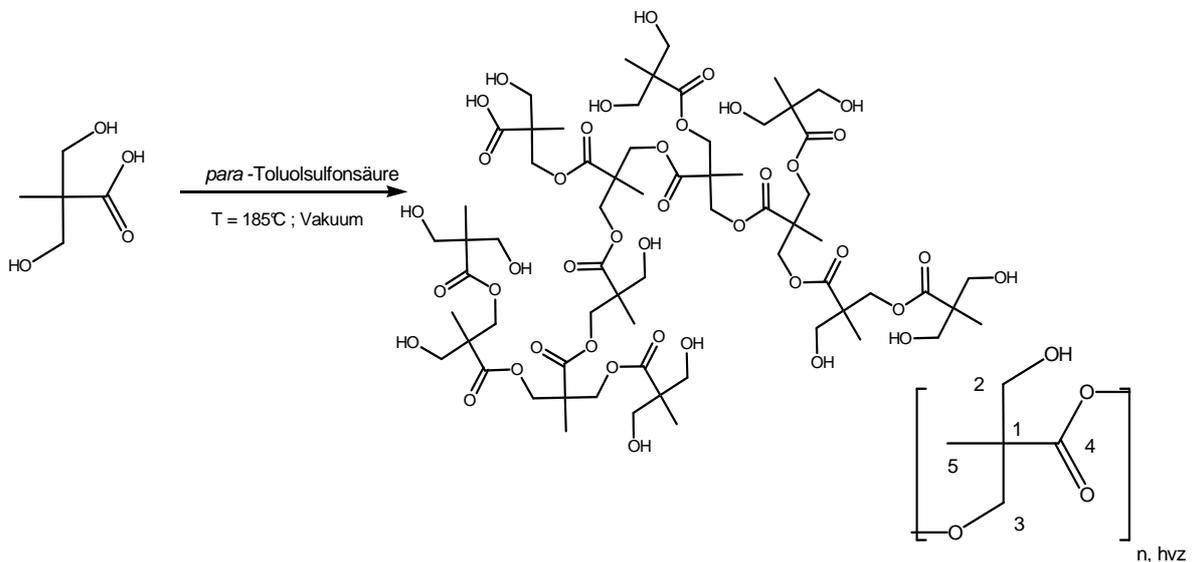
$\text{DB}_{\text{Frey}}$ : ~ 50 - 60 % ( $^1\text{H NMR}$  Spektroskopie)<sup>[44, 45]</sup>

IR ( $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420 (OH); 3087 ( $\text{CH}_{\text{Aromat}}$ ); 1743 (CO); 1599 (C=C); 1448; 1283 (OH); 1132 (COH); 1082, 997, 857 ( $\text{CH}_{\text{Aromat}}$ ).

DSC:  $T_g$ : 217 °C (2 K/min, Halbstufenregel)

TGA:  $T_{\text{max. 1}}$ : 216 °C,  $\Delta m$ : 7 %

$T_{\text{max. 2}}$ : 412 °C,  $\Delta m$ : 32 %

**Hochverzweigter aliphatischer Polyester (alHPOH)****Schmelzpolykondensation:**

Ansatz: 30,0 g (0,23 mol) 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure, 115 mg (0,60 mmol) *para*-Toluolsulfonsäuremonohydrat

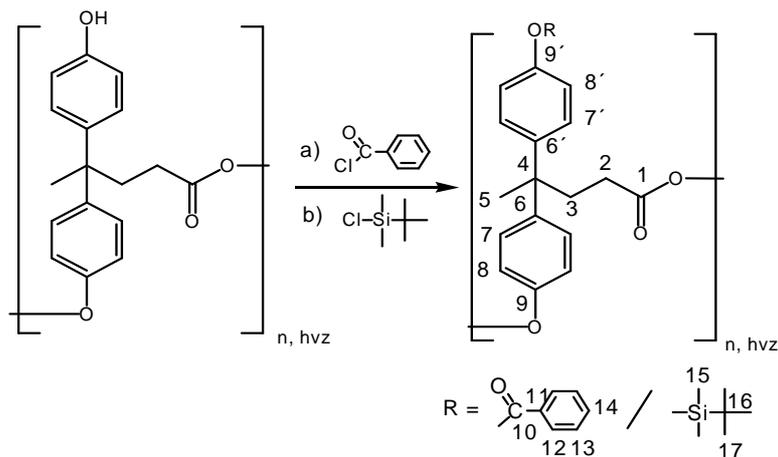
1. Stufe Argon: 90 min bei 175 - 185 °C

2. Stufe Vakuum: ~ 5 h bei 175 - 185 °C

Aufarbeitung: Ausfällen in kaltem Diethylether (Aceton / Trockeneis-Mischung)

**Charakterisierung:**

Ausbeute:	24,2 g (91 % der Theorie)
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ , $\delta$ in ppm):	1,02 (3H <sub>5,term.</sub> ); 1,08 (3H <sub>5,lin.</sub> ); 1,17 (H <sub>1,dend.</sub> ); 3,47 (m, 2H <sub>2</sub> ); 4,11 (m, 2H <sub>3</sub> ); 4,56 (m, OH <sub>term.</sub> ); 4,91 (m, OH <sub>lin.</sub> ); 12,86 (COOH).
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- $d_6$ , $\delta$ in ppm):	16,8; 16,9; 16,9; 16,9; 17,0; 17,2; 17,4 (C <sub>5</sub> ); 46,7 (C <sub>1,dend.</sub> ); 48,4 (C <sub>1,lin.</sub> ); 50,4 (C <sub>1,term.</sub> ); 63,8 (C <sub>3,term.</sub> ); 63,9 (C <sub>3,term.</sub> ); 64,0 (C <sub>3,lin.</sub> ); 64,7; 64,9; 65,2; 65,5; 65,0; 66,1 (C <sub>2</sub> ); 171,9; 172,1; 172,2 (C <sub>4,dend.</sub> ); 172,9; 172,9; 173,0; 173,1; 173,2; 173,3 (C <sub>4,lin.</sub> ); 173,9; 174,2 (C <sub>4,dend.</sub> ); 174,4 (C <sub>4,term.</sub> ); 175,3, 175,4; 176,7 (COOH).
DB <sub>Frey</sub> :	~ 43 % <sup>[43]</sup>
IR ( $\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ ):	3447 (OH); 2977 (CH), 2943, 2884 (CH); 1722 (CO); 1119 (COH).
DSC:	T <sub>g</sub> : 30 °C (2 K/min, Halbstufenregel)
TGA:	T <sub>max. 1</sub> : 180 °C, $\Delta m$ : 3 % T <sub>max. 2</sub> : 375 °C, $\Delta m$ : 96 %

**Polymeranaloge Umsetzungen an hochverzweigten Polyester<sup>[280]</sup>****a) Benzoylterminierter Polyester (aaHPOBz)**

4,0 g aaHPOH (~ 8,9 mmol OH-Gruppen) sowie 2,1 ml (~ 15,02 mmol) Triethylamin wurden in ca. 27 ml trockenem THF gelöst. Anschließend wurden 1,75 ml (~ 24 mmol) Benzoylchlorid bei 0 °C unter Inertgasatmosphäre zugetropft und für etwa 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung bei

Raumtemperatur über Nacht weitergerührt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abfiltriert und das Filtrat in Methanol gefällt, separiert und mit gesättigter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung mehrmals gewaschen. Im Trockenschrank wurde das farblose Polymer bei 45 °C getrocknet.

*Charakterisierung:*

Ausbeute:	~ 3,1 g (~ 78 % der Theorie)
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> , δ in ppm):	1,51 - 1,63 (3H <sub>5</sub> ); 2,33 (2H <sub>2</sub> ); 2,34 - 2,50 (2H <sub>3</sub> ); 7,50 (H <sub>8</sub> ); 7,22 (H <sub>7,7',8'</sub> ); 7,58 (H <sub>13</sub> ); 7,72 (H <sub>14</sub> ); 8,10 (H <sub>12</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> , δ in ppm):	27,0 (C <sub>5</sub> ); 29,9 (C <sub>2</sub> ); 35,7 (C <sub>3</sub> ); 44,9 (C <sub>4</sub> ); 121,4 (C <sub>8</sub> ); 121,5 (C <sub>8'</sub> ); 127,9 (C <sub>7</sub> ); 128,2 (C <sub>7''</sub> ); 128,9 (C <sub>11,13</sub> ); 129,8 (C <sub>12</sub> ); 134,0 (C <sub>14</sub> ); 145,7 (C <sub>7</sub> ); 145,9 (C <sub>6'</sub> ); 148,5 (C <sub>9</sub> ); 148,6 (C <sub>9'</sub> ); 164,5 (C <sub>10</sub> ); 171,6 (C <sub>1</sub> ).
Modifizierungsgrad:	~ 99 % (gemäß <sup>1</sup> H NMR Spektroskopie)
IR (ν in cm <sup>-1</sup> ):	3061 (C=C <sub>aro.</sub> ); 2970 - 2877 (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 1730 (C=O); 1255; 1167; 1127; 1057; 1004 (COC).
DSC:	T <sub>g</sub> : 57°C (2 K/min, Halbstufenregel)
TGA:	T <sub>max. 1</sub> : 120 °C, Δm: 1 % T <sub>max. 2</sub> : 426 °C, Δm: 81 %

*b) Silylmodifizierter Polyester (aaHPOSi)*

5,0 g aaHPOH (11,1 mmol OH-Gruppen) und 3,2 g (46,6 mmol) Imidazol wurden in 25 ml trockenem DMF gelöst. Danach setzt man die Reaktionsmischung unter Argon und gibt 5,7 g (37,3 mmol) *tert.*-Butyldimethylsilylchlorid langsam bei 0 °C hinzu. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für ca. 48 h gerührt. Danach wurde das Polymer in Methanol gefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 45 °C getrocknet.

*Charakterisierung:*

Ausbeute:	~2,8 g (55 % der Theorie)
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> , δ in ppm):	0,19 (6H <sub>15</sub> ); 0,97 (9H <sub>17</sub> ); 1,60 (3H <sub>5,term.</sub> ); 1,63 (3H <sub>5,lin.</sub> ); 1,65 (3H <sub>5,dend.</sub> ); 2,33 (2H <sub>2</sub> ); 2,50 (2H <sub>3</sub> ); 6,74 (H <sub>8</sub> ); 6,96 (H <sub>8</sub> ); 7,05 (H <sub>7</sub> ); 7,19 (H <sub>7</sub> ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 4,4 ( $\text{C}_{10}$ ); 18,1 ( $\text{C}_{11}$ ); 25,6 ( $\text{C}_{12}$ ); 27,8 ( $\text{C}_{5,\text{lin.}}$  &  $5,\text{dend.}$ ); 27,9 ( $\text{C}_{5,\text{term.}}$ ); 30,6 ( $\text{C}_{2,\text{dend.}}$ ); 30,4 ( $\text{C}_{2,\text{lin.}}$ ); 30,5 ( $\text{C}_{2,\text{term.}}$ ); 36,3 ( $\text{C}_{3,\text{dend.}}$ ); 36,6 ( $\text{C}_{3,\text{term.}}$ ); 44,6 ( $\text{C}_{4,\text{term.}}$ ); 44,9 ( $\text{C}_{4,\text{lin.}}$ ); 45,3 ( $\text{C}_{4,\text{dend.}}$ ); 119,4 ( $\text{C}_{8',\text{term.}}$ ); 119,5 ( $\text{C}_{8',\text{lin.}}$ ); 120,9 ( $\text{C}_{8,\text{lin.}}$ ); 121,1 ( $\text{C}_{8,\text{dend.}}$ ); 128,2; 128,2 ( $\text{C}_{7,7'}$ ); 140,5 ( $\text{C}_{6',\text{lin.}}$ ); 141,4 ( $\text{C}_{6',\text{term.}}$ ); 145,5 ( $\text{C}_{6,\text{dend.}}$ ); 146,4 ( $\text{C}_{6,\text{lin.}}$ ); 148,7 ( $\text{C}_{9,\text{lin.}}$ ); 148,8 ( $\text{C}_{9,\text{dend.}}$ ); 153,7 ( $\text{C}_{9',\text{lin.}}$ ); 172,1 - 172,1 ( $\text{C}_{1,\text{dend.}}$ ); 172,2 - 172,3 ( $\text{C}_{1,\text{lin.}}$ ); 172,4 - 172,4 ( $\text{C}_{1,\text{term.}}$ ).

Modifizierungsgrad: > 99 % (gemäß  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie)

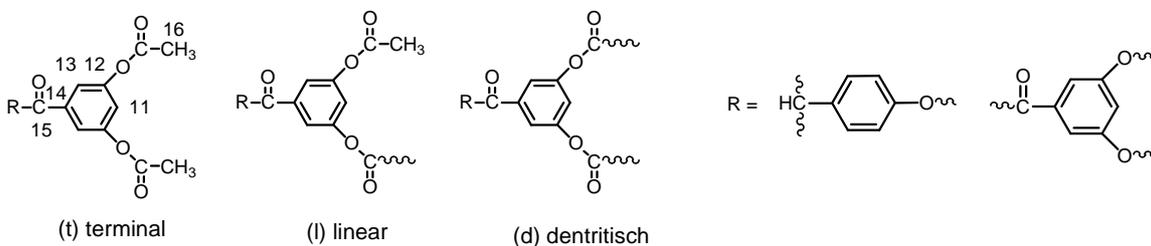
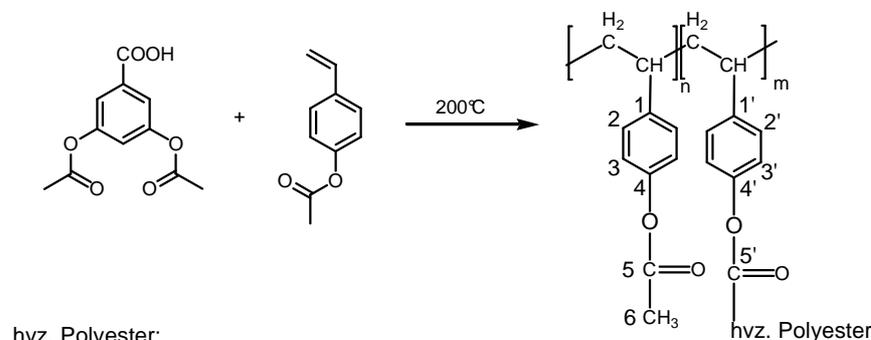
IR (v in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3039 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{aro}}$ ); 2954 - 2856 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1754 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1606; 1505 (Aro); 1250; 1206; 1169; 1125 (COC).

DSC:  $T_g$ : 97°C (2 K/min, Halbstufenregel)

TGA:  $T_{\text{max. 1}}$ : 232 °C,  $\Delta m$ : 2 %

$T_{\text{max. 2}}$ : 420 °C,  $\Delta m$ : 91 %

### Dendronisiertes Polyacetoxystyrol (**Dendrigraft**)<sup>[227]</sup>



Das dendronisierte Polyacetoxystyrol mit hochverzweigten aromatischen Polyestergruppen wurde nach dem von Lam et al. veröffentlichten Reaktionsweg synthetisiert.<sup>[227]</sup>

Ansatz: 4,0 g (16,8 mmol) 3,5-Diacetoxybenzoesäure, 0,55 g (3,4 mmol)  
4-Acetoxystyrol

1. Stufe Argon: 1,5 h bei ~ 200 °C

2. Stufe Vakuum: 2 h bei ~ 200 °C

Aufarbeitung: In Methanol ausfällen

Ausbeute: 1,7 g (41 % der Theorie)

**Charakterisierung:**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 1,39 ( $\text{CH}_2$ ); 1,76 ( $\text{CH}$ ); 2,31 ( $3\text{H}_6$ ); 6,43-6,54 ( $\text{H}_2$ );  
6,79 - 6,83 ( $\text{H}_3$ ); 7,24 ( $\text{H}_{11,\text{term.}}$ ); 7,38 ( $\text{H}_{11,\text{lin.}}$ ); 7,54  
( $\text{H}_{11,\text{dend.}}$ ); 7,82 ( $\text{H}_{13,\text{term.}}$ ); 7,88 - 7,96 ( $\text{H}_{13,\text{lin.}}$ ).

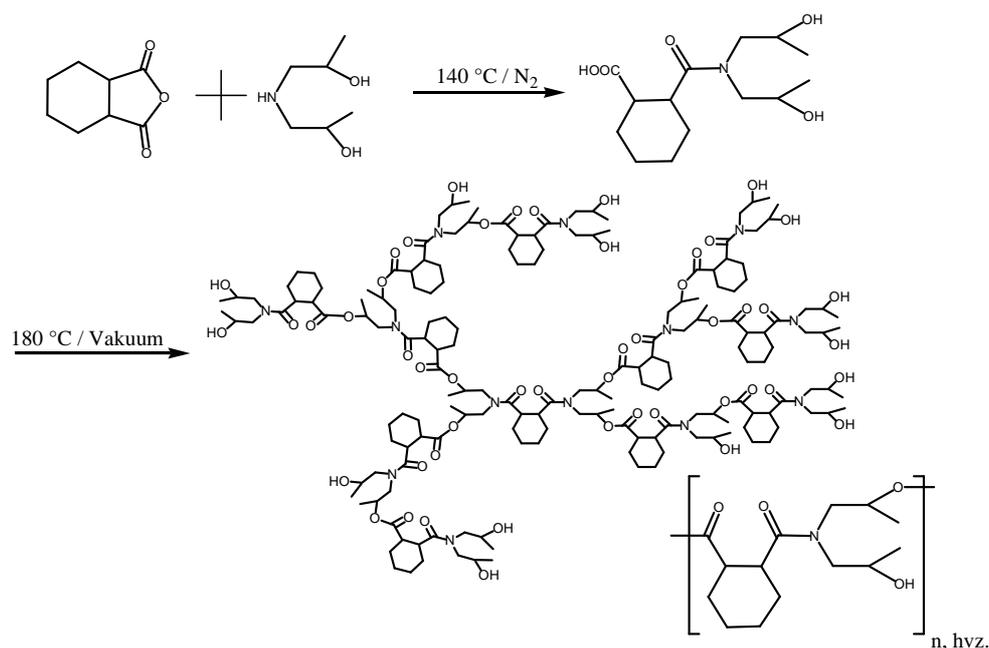
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 21,1 ( $\text{C}_6$ ); 20,9 ( $\text{C}_{16}$ ); 42,5 - 45,7 ( $\text{CH}_2$ ); 39,9 ( $\text{CH}$ );  
120,0 - 121,18 ( $\text{C}_{3,11,13}$ ); 128,3 ( $\text{C}_2$ ); 130,7 ( $\text{C}_{14,\text{term.}}$ );  
130,9 ( $\text{C}_{14,\text{lin.}}$ ); 131,1 ( $\text{C}_{14,\text{dend.}}$ ); 142,2 ( $\text{C}_1$ ); 148,6  
( $\text{C}_4$ ); 151,1 ( $\text{C}_{12}$ ); 162,0; 168,6 ( $\text{C}_{16}$ ); 169,1 ( $\text{C}_5$ ).

IR ( $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3400 (OH schwach); 3061 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{aro}}$ ); 2935 ( $\text{CH}_2$ ,  
 $\text{CH}_3$ ); 1739 (CO); 1276; 1172; 1124; 1080 (COC).

DSC:  $T_g$ : 123 °C (2 K/min, Halbstufenregel)

TGA:  $T_{\text{max. 1}}$ : 253 °C,  $\Delta m$ : 2 %

$T_{\text{max. 2}}$ : 394 °C,  $\Delta m$ : 45 %

**Hochverzweigtes Polyesteramid (HPAOH)**

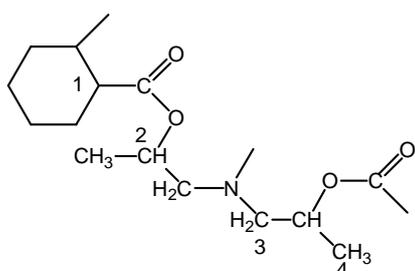
Für die Darstellung von Polyesteramiden auf der Basis von Bis(2-hydroxypropyl)amin und Hexahydrophthalsäureanhydrid wurden zwei unterschiedliche Synthesewege verfolgt (in Schmelze<sup>[220, 221, 228]</sup> und in verdünnter Lösung<sup>[222]</sup>).

Nach Fang et al. wurde Bis(2-hydroxypropyl)amin (11,5 g, 74,4 mol) in 40 ml trockenem Xylol in einem 3-Halskolben, bestückt mit einem Magnetrührer, Tropftrichter und einer Dean-Stark-Apparatur gelöst. Danach wurde eine Lösung aus 11,6 g (86,8 mmol) *cis*-Hexahydrophthalsäureanhydrid gelöst in 40 ml trockenem Xylol langsam hinzugegeben. Die Temperatur erhöht sich durch die exotherme Reaktion. Bei 65 °C wurde die Reaktionsmischung für ca. 3 h gerührt. Danach wurde die Temperatur des Gemisches auf 140 °C erhöht und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein weiteres Wasser am Wasserabscheider kondensiert. Im Laufe der Reaktion steigt die Viskosität erheblich an und Durchmischung wird schwieriger. Aus diesem Grund bietet es sich an kleinere Mengen an, Xylol nach Bedarf zuzusetzen. Nach der vollständigen Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Xylol vollständig im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in THF aufgenommen und in Diethylether gefällt, separiert und im Vakuum bei 45 °C getrocknet.

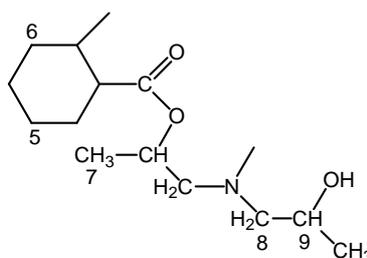
### Charakterisierung:

Ausbeute:

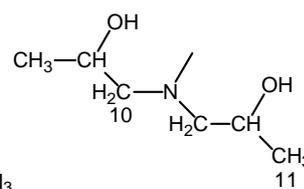
19,9 g (85 % der Theorie)



terminal



linear



dendritisch

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 1,0 - 1,4 (3H<sub>11</sub>); 1,8 (3H<sub>4</sub>); 2,0 (3H<sub>7</sub>); 2,6 (2H<sub>5</sub>); 2,8 (2H<sub>6</sub>); 3,0 (2H<sub>10</sub>); 3,2 (2H<sub>8</sub>); 3,9 (H<sub>9</sub>); 4,1 (H<sub>2</sub>); 5,1 (H<sub>1</sub>).

DB: ~ 49 %<sup>[222]</sup>

IR (ν in cm<sup>-1</sup>): 3500-2500 (OH); 2933 (CH<sub>Cyc.</sub>); 1781 (CO<sub>Amid</sub>); 1722 (CO<sub>Amid</sub>); 1728 (CO<sub>Ester</sub>); 1378 - 1383 (CN); 1253 (CH<sub>Cyc.</sub>); 731 (CO<sub>Amid</sub>).

DSC: T<sub>g</sub>: 123 °C (2 K/min, Halbstufenregel)

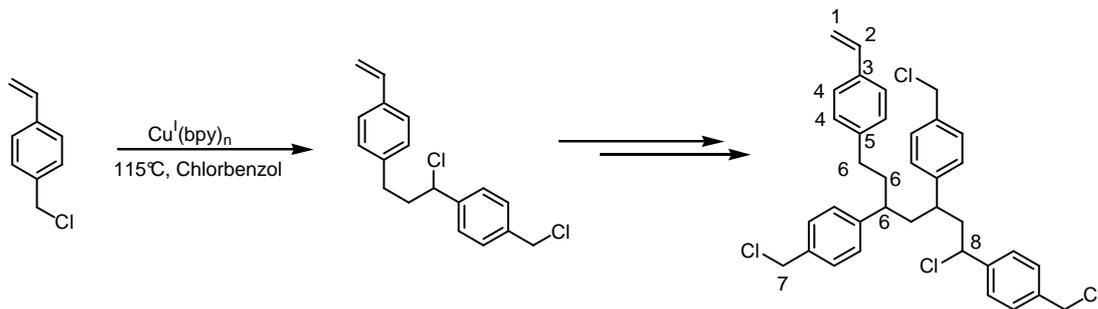
TGA:  $T_{\max. 1}$ : 161 °C,  $\Delta m$ : 5 %  
 $T_{\max. 2}$ : 325 °C,  $\Delta m$ : 90 %

#### 6.4.2 Polystyrolerivate

Einige, der in diesem Kapitel beschriebenen Polystyrolsysteme, sind von Frau Ulrike Georgi im Rahmen ihrer Diplomarbeit mit dem Titel „Synthese hochverzweigter Polystyrolerivate und deren Charakterisierung mittels temperaturabhängiger spektroskopischer *vis*-Ellipsometrie“ ausführlich diskutiert worden.<sup>[229]</sup> Aus diesem Grund werden an dieser Stelle nur die arbeitsrelevanten und noch nicht diskutierten Syntheseschritte beschrieben.

#### Hochverzweigtes Poly(4-vinylbenzylchlorid) (P(4-VBC))

##### Klassische ATRP



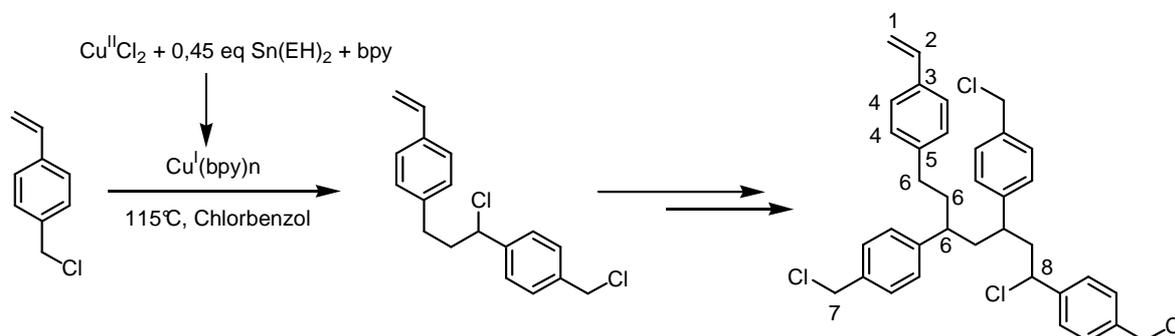
Die Synthese von P(4-VBC) wurde nach einer Synthesevorschrift von Fréchet et al. durchgeführt.<sup>[29]</sup> Dabei wurden die experimentellen Bedingungen systematisch variiert (*Kap. 4.1.2*). Ein repräsentativer Polymerisationsansatz wurde wie folgt durchgeführt: In einem 25 ml-Schlenkkolben mit Silikonseptum und Magnetrührer wurden 3 ml (21,3 mmol, 3,25 g) 4-Vinylbenzylchlorid (4-VBC), 665 mg (4,3 mmol) Bipyridin und 8 ml Chlorbenzol vorgelegt. Die Lösung wurde dreimal sorgfältig entgast (*engl. „freeze-pump-thaw cycles“*) und unter Stickstoff gesetzt. 211 mg (2,1 mmol)  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$  wurden hinzugefügt und es wurde wiederum dreimal sorgfältig entgast. Eine homogene dunkelbraune Reaktionsmischung entstand, die versiegelt und in einem vorgeheiztem Ölbad auf  $115^\circ\text{C}$  erwärmt wurde. Nach entsprechender Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung mit flüssigem Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt, in 20 ml THF aufgenommen und etwa 15 bis 30 min an der Luft gerührt (bis der dunkelbraune Aktivator-Komplex oxidiert war (blau-grüner

Niederschlag)). Die Reaktionslösung wurde über neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefiltert, um den Aktivator zu separieren. Die gelbe Polymerlösung wurde zweimal in Methanol gefällt und im Vakuum bei  $45\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet, um einen farblosen Feststoff zu erhalten.

### Charakterisierung:

Ausbeute:	1,9 g (60 % der Theorie)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ in ppm):	6,5 - 7,5 ( $\text{H}_4$ ); 6,73 ( $\text{H}_2$ ); 5,71 ( $\text{H}_1$ ); 5,21 ( $\text{H}_1$ ); 4,82 ( $\text{H}_8$ ); 4,58 ( $2\text{H}_{7,8}$ ); 3,1 - 1,5 ( $\text{H}_6$ ).
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , $\delta$ in ppm):	6,3 - 7,4 ( $\text{H}_4$ ); 5,63 ( $\text{H}_2$ ); 5,09 ( $\text{H}_2$ ); 4,90 - 4,35 ( $\text{H}_{6,\text{term.}} \& \text{lin.}$ ); 4,20 ( $\text{H}_{5,\text{lin.}}$ ); 4,06 ( $\text{H}_{5,\text{term.}}$ ); 3,3 - 1,0 ( $\text{H}_6$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ in ppm):	145 ( $\text{C}_3$ ); 135 ( $\text{C}_5$ ); 130 - 125 ( $\text{C}_4$ ); 63,5 - 60 ( $\text{C}_8$ ); 47,5 - 45,5 ( $\text{C}_7$ ); 42,7; 41,1 ( $\text{C}_6$ ); 40,4; 38,3; 33,2; 32,8 ( $\text{C}_5$ ).
$\text{DB}_{\text{Frey}}$ :	$\sim 42 - 50\%$ (gemäß $^1\text{H NMR}$ Spektroskopie) <sup>[232]</sup>
IR ( $\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ ):	3015 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{aro}}$ ); 2923 - 2856 ( $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ ); 1613; 1511 ( $\text{Aro.}$ ); 1906; 1796; 1726; 1664; 819; 674 ( $\text{Cl}$ ).
DSC:	$T_g$ : $83\text{ }^\circ\text{C}$ (2 K/min, Halbstufenregel)
TGA:	$T_{\text{max. 1}}$ : $255\text{ }^\circ\text{C}$ , $\Delta m$ : 23 % $T_{\text{max. 2}}$ : $485\text{ }^\circ\text{C}$ , $\Delta m$ : 70 %

### AGET-ATRP



Die experimentellen Bedingungen für die Darstellung von P(4-VBC) mittels AGET-ATRP wurden systematisch optimiert (Kap. 4.2.1). Ein repräsentativer Polymerisationsansatz wurde wie folgt durchgeführt: In einem 25 ml-Schlenkkolben mit Silikonseptum und Magnetrührer wurden 3 ml (21,3 mmol, 3,25 g) 4-VBC, 284 mg (2,1 mmol)  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ , 665 mg (4,3 mmol) bpy und 8 ml Chlorbenzol vorgelegt.

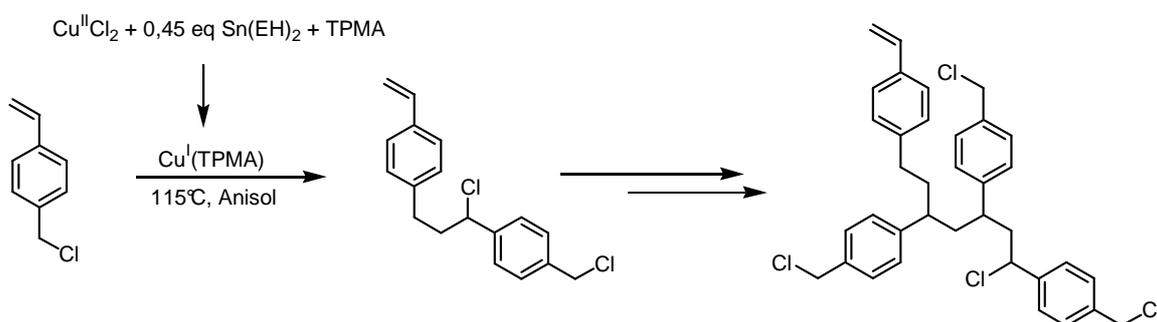
Die Lösung wurde ca. 20 min mit Stickstoff gespült. 0,32 ml Zinnethylhexanoat ( $\text{Sn}(\text{EH})_2$ ) wurden durch das Septum hinzugegeben. Die Lösung wurde gerührt bis eine homogene dunkelbraune Lösung entstand. Danach wurde die Polymerisation bei 115 °C gestartet. Zum Beenden der Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit flüssigem Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 20 ml THF verdünnt und etwa 30 min an der Luft gerührt. Der dunkelbraune Aktivatorkomplex oxidierte dabei und fiel als blau-grüner Niederschlag aus. Danach wurde die Reaktionslösung über neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefiltert und zweimal in Methanol / HCl (v/v, 100:1) gefällt, um das Polymer aufzureinigen. Zum Trocknen wurde der rosafarbene Feststoff in den Vakuumtrockenschrank bei 45 °C gelegt.

#### Charakterisierung:

Ausbeute: ~ 2,3 g (70 % der Theorie)

Weitere Analyseergebnisse analog „Klassische ATRP“

#### ARGET ATRP



Ein repräsentativer Polymerisationsansatz für die Polymerisation von P(4-VBC) unter ARGET-ATRP Bedingungen lautet wie folgt: In einem 50 ml-Schlenkkolben wurden 10 ml (10,83 g, 71 mmol) 4-VBC, 1 mg ( $7 \cdot 10^{-6}$  mol)  $\text{CuCl}_2$ , 4 mg ( $1,4 \cdot 10^{-5}$  mol) TPMA, 20 ml Anisol vorgelegt und mit einem Silikonseptum versiegelt. Mit einer Spritze wurden 0,5 ml (615 mg, 1,5 mmol) Zinnethylhexanoat ( $\text{Sn}(\text{EH})_2$ ) durch das Septum hinzugegeben. Die Reaktion wurde im vorgeheizten Ölbad bei 90 °C gestartet. An dieser Stelle sei zu erwähnen, dass die Reaktion durch Gelierung („Gel-Thrommsdorff-Effekt“) außer Kontrolle geraten kann und eventuell explodiert!

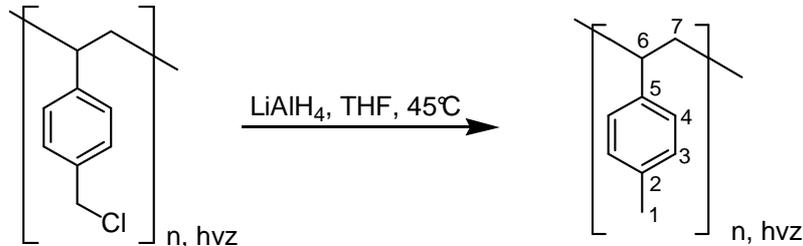
#### Charakterisierung:

Ausbeute: ~ 3,1 g (29 % der Theorie)

Andere Analyseergebnisse siehe Kapitel „klassische ATRP“

### Polymeranaloge Umsetzungen

#### Hydrogenierung mittels $\text{LiAlH}_4$

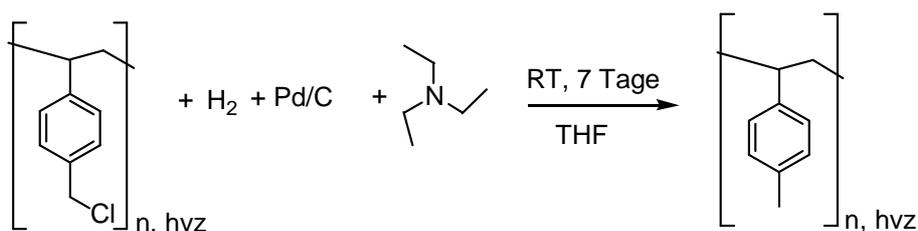


1,0 g P(4-VBC) ( $M_n$ : 2400 g/mol; ~ 6,5 mmol Chloridendgruppen) wurden in 20 ml trockenem THF gelöst. In einem Schlenkcolben mit Magnetrührer wurden 373 mg (9,8 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 3 ml trockenem THF unter Stickstoff dispergiert. Der Kolben wurde mit einem Septum verschlossen, durch welches die Polymerlösung mit einer Spritze im Stickstoffstrom langsam hinzutropft wurde. Der Kolben wurde versiegelt und die Reaktion 7 Tage bei 45 °C gerührt. Der Reaktion sabbruch erfolgte durch vorsichtige, sukzessive Hydrolyse (1. 0,4 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2. 0,4 ml 15 %ige NaOH-Lösung; 3. 0,8 ml Wasser) des überschüssigen  $\text{LiAlH}_4$  unter starkem Rühren und Eiskühlung. Die Reaktionslösung wurde vom Feststoff separiert, das Filtrat am Rotationsverdampfer konzentriert, in Methanol gefällt und im Vakuum bei 45 °C getrocknet.

#### Charakterisierung:

Ausbeute:	0,7 g (~ 70 % der Theorie)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ in ppm):	7,2 – 6,6 ( $\text{H}_{3,4}$ ); 6,71, 5,69 & 5,19 (fokale Gruppe); 2,62 ( $\text{H}_6$ ); 2,33 ( $3\text{H}_1$ ); 1,92 ( $2\text{H}_7$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ in ppm):	143 – 135 ( $\text{C}_{2,5}$ ); 130 – 125 ( $\text{C}_{3,4}$ ); 48 - 32 ( $\text{C}_{6,7}$ ); 21,0 ( $\text{C}_1$ ).
Modifizierungsgrad:	~ 99 %; (gemäß $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie) <sup>[232]</sup>
DSC:	$T_g$ : ~ 28 °C (2 K/min, Halbstufenregel)
TGA:	$T_{\text{max. 1}}$ : 220 °C, $\Delta m$ : 6 %
	$T_{\text{max. 2}}$ : 413 °C, $\Delta m$ : 87 %

### Palladiumkatalysierte Hydrogenierung

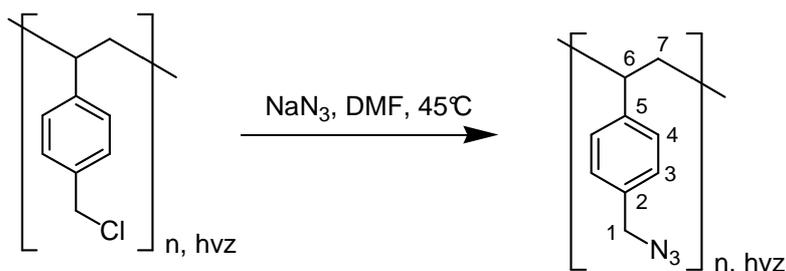


In einem Autoklaven wurden 305 mg (2,0 mmol) hochverzweigtes PVBC, 200 mg Pd auf Aktivkohle und 20 ml THF vorgelegt. Anschließend wurden 0,34 ml (2,4 mmol) Triethylamin langsam zugetropft. Der Reaktor wurde geschlossen und mit Wasserstoff mehrmals gespült und anschließend mit einem Wasserstoffdruck von ca. 3 bar befüllt. Bei Raumtemperatur lässt man die Suspension mehrere Tage reagieren. Diverse Proben wurden gezogen, um den Verlauf der Reaktion mittels NMR Spektroskopie zu verfolgen. Nach 7 Tagen wurde die Reaktion vollständig abgebrochen.

#### Charakterisierung:

Ausbeute:	245 mg (~ 81 % der Theorie)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ in ppm):	7,2 – 6,6 ( $\text{H}_{3,4}$ ); 6,71, 5,69 & 5,19 (fokale Gruppe); 4,57 (unreagierte Chlormethylengruppen (- $\text{CHCl}$ -)); 2,62 ( $\text{H}_6$ ); 2,33 ( $3\text{H}_1$ ); 1,92 ( $2\text{H}_7$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ in ppm):	143 – 135 ( $\text{C}_{2,5}$ ); 130 – 125 ( $\text{C}_{3,4}$ ); 63 - 60 (unreagierte Chlormethylengruppen (- $\text{CHCl}$ -)); 48 - 32 ( $\text{C}_{6,7}$ ); 21,0 ( $\text{C}_1$ ).
Modifizierungsgrad:	(- $\text{CH}_2\text{Cl}$ -): 90 %; (- $\text{CHCl}$ -): 70 % (gemäß $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie)

#### Umsetzung mit Natriumazid (**P(4-VBN<sub>3</sub>)**)



In einem Rundkolben mit Magnetrührer versiegelt mit Silikonseptum wurden 1,0 g P(4-VBC) (~ 6,5 mmol Chloridgruppen) und 845 mg (13,1 mmol)  $\text{NaN}_3$  in 10 ml DMF

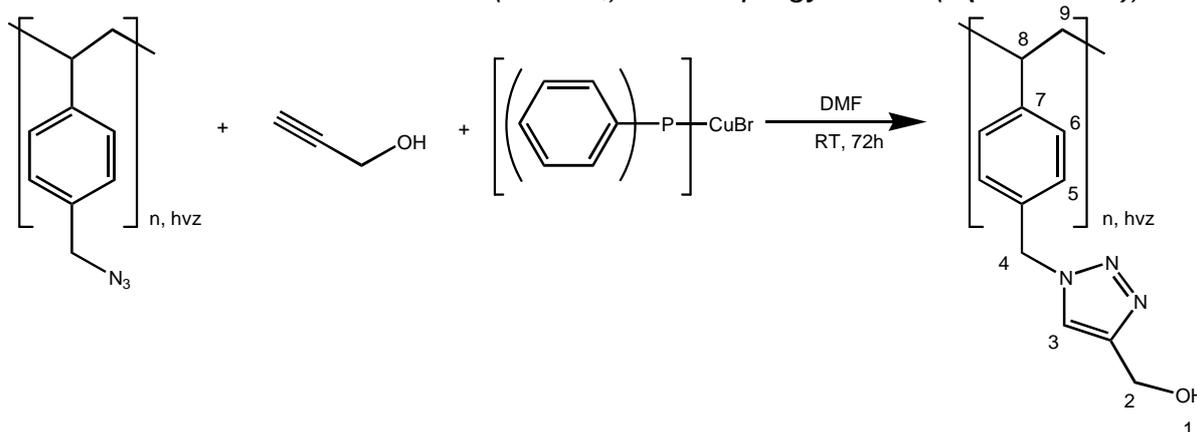
gelöst, unter Stickstoff gesetzt und bei 45 °C drei Tage gerührt. Der entstandene farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mit THF gründlich gewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer konzentriert und in einer Methanol-Wasser-Mischung (v/v, 1:1) gefällt, abgesaugt und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Das Produkt [P(4-VBN<sub>3</sub>)] sollte direkt weiterverarbeitet werden, da das Material zur Aggregation und Vernetzung neigt!

### Charakterisierung:

Ausbeute:	~ 0,9 g (90 % der Theorie)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> in δ ppm):	7,5 - 6,5 (H <sub>3, 4</sub> ); 6,72, 5,69 & 5,18 (fokale Gruppe); 4,5 - 3,8 (H <sub>1</sub> ); 3,0 - 1,3 (H <sub>6, 7</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm):	145 - 132 (C <sub>2, 5</sub> ); 130 - 125 (C <sub>3, 4</sub> ); 65,2 & 63,7 (sek. C <sub>1</sub> ); 54,3 (prim. C <sub>1</sub> ); 48 - 39 (C <sub>6</sub> ); 38,5 - 32,0 (C <sub>7</sub> ).
Modifizierungsgrad:	≥ 99 % (gemäß <sup>1</sup> H-NMR Spektroskopie)
IR (ν in cm <sup>-1</sup> ):	3314; 3002 (C=C <sub>aro</sub> ); 2924; 2857 (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ); 2478; 2095 (Azid); 1908; 1612; 1511 (Aro.); 1445; 1421; 1340; 1244; 1206; 1114; 1019; 965; 877; 820; 665; 636; 558.

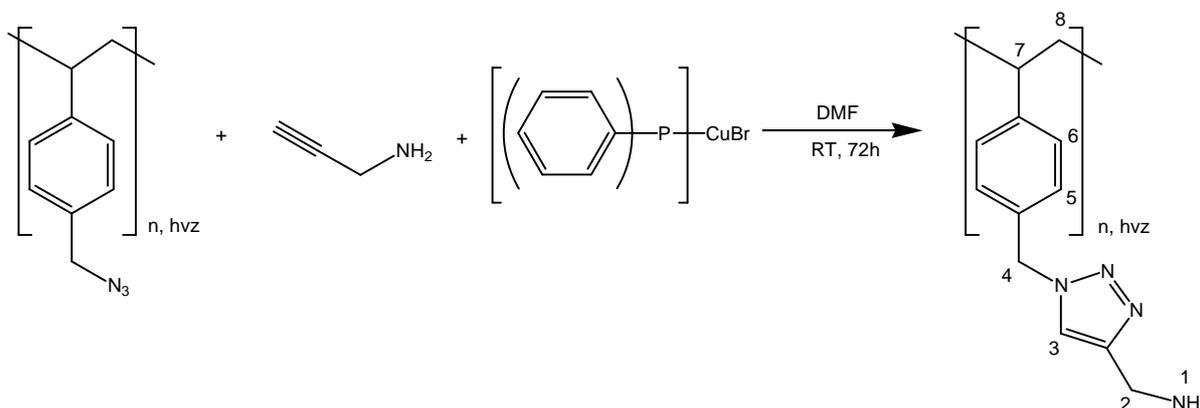
### Click-Reaktion auf der Basis von P(4-VBN<sub>3</sub>) und Propargylalkohol (P(4-VBCOH))



In einem 50 ml-Rundkolben wurden 0,30 g (1,9 mmol) azidterminiertes hochverzweigtes Polymer (P(4-VBN<sub>3</sub>)), 0,16 g (2,9 mmol) Propargylalkohol und 0,06 g (0,26 mmol) Cu<sup>I</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br vorgelegt und anschließend in 25 ml DMF gelöst. Der Ansatz wurde ca. 72 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung im Vakuum konzentriert und in Acetonitril ausgefällt, abfiltriert und mit Acetonitril gründlich gewaschen. Anschließend wurde das dunkelbraune Rohprodukt im Vakuumtrockenschrank bei 45 °C getrocknet.

**Charakterisierung:**

Ausbeute:	0,27 g (90 % der Theorie)
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ , $\delta$ in ppm):	8,1 und 7,9 ( $\text{H}_3$ ); 7,8 – 6,4 ( $\text{H}_{5,6}$ ); 6,71, 5,70 & 5,21 (fokale Gruppe); 5,67 ( $\text{H}_3$ ); 5,53 ( $2\text{H}_4$ ); 5,14 ( $\text{H}_1$ ); 4,49 ( $\text{H}_2$ ); 3,0 – 1,3 ( $\text{H}_{8,9}$ ).
Modifizierungsgrad:	> 80 % (gemäß $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie)
IR ( $\nu$ in $\text{cm}^{-1}$ ):	3293 (OH); 3010 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{aro.}}$ ); 2925; 2859 ( $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ ); 2480; 2087 (restliches Azid); 1908; 1655; 1511 (Aro.); 1445; 1421; 1340; 1240; 1112; 1015 (CO); 815.

**Click-Reaktion auf der Basis von P(4-VBN<sub>3</sub>) und Propargylamin (P(4-VBCNH<sub>2</sub>))**

Die Reaktion mit Propargylamin wurde analog zur Reaktion mit Propargylalkohol durchgeführt. Dafür wurden 0,16 g (2,9 mmol) Propargylamin unter gleichen Reaktionsbedingungen und gleichen Mengen an P(4-VBN<sub>3</sub>) sowie Cu<sup>I</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Br zur Reaktion bei Raumtemperatur angesetzt. Nach ca. 72 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen. Nach dem Einengen der Reaktionsmischung im Vakuum wurde das Polymer in Acetonitril ausgefällt, abfiltriert und mit Acetonitril gründlich gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt im Vakuumtrockenschrank bei 45 °C getrocknet. Das Produkt neigt zur Vernetzung und war deshalb nach der Aufreinigung nicht mehr löslich. Aus diesem Grund konnte dieses Produkt nur über FT-IR Spektroskopie charakterisiert werden.

**Charakterisierung:**

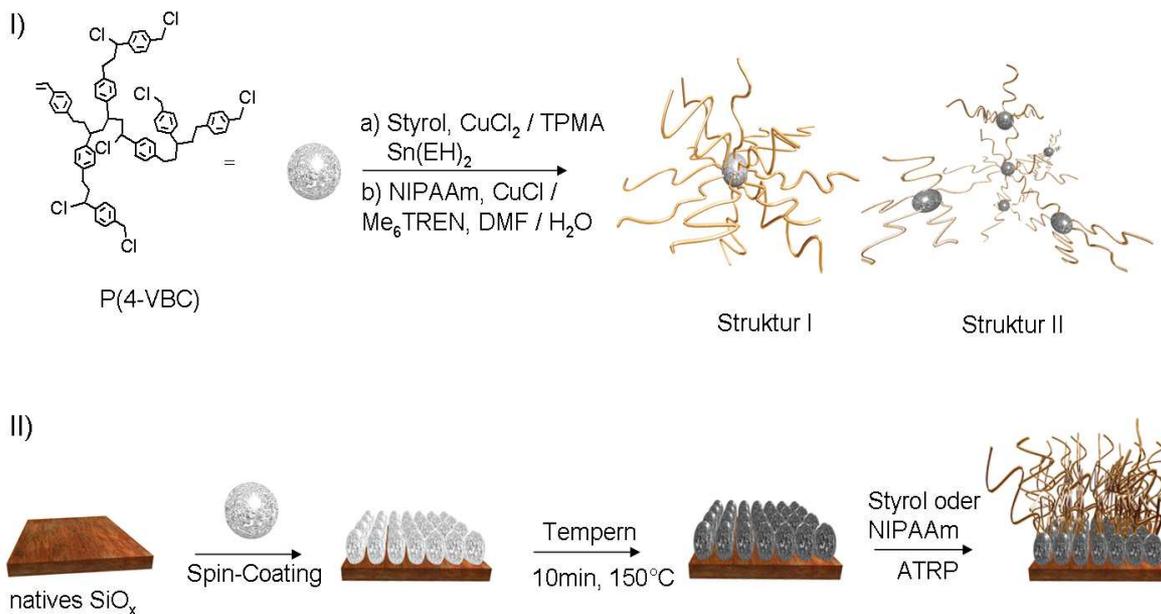
Ausbeute:	0,24 g (80 % der Theorie)
-----------	---------------------------



TGA:

b)  $T_g$ : ~ 108 °C (2 K/min, Halbstufenregel)a)  $T_{max 1}$ : 293 °C,  $\Delta m$ : 25 % $T_{max 2}$ : 432 °C,  $\Delta m$ : 51 %b)  $T_{max 1}$ : 306 °C,  $\Delta m$ : 23 % $T_{max 2}$ : 433 °C,  $\Delta m$ : 52 %

### Hypersterne auf der Basis von 4-VBC



#### I.a) Hyperstern mit linearen Polystyrolarmen

In einem 2-Halskolben wurden 50 mg P(4-VBC) ( $M_n = 2400$  g/mol; ~ 3,3 mmol Chloridengruppen) in 15 ml Styrol (ohne Stabilisator) gelöst und dazu 4 mg ( $0,014 \times 10^{-3}$  mmol) TPMA, 1 mg ( $7,44 \times 10^{-3}$  mmol)  $\text{CuCl}_2$  sowie 20 ml Anisol gegeben. Für 30 min wurde mit Argon gespült, danach wurden 1,2 ml (3,7 mmol)  $\text{Sn}(\text{EH})_2$  über das Septum hinzugegeben. Der Kolben wurde versiegelt und die Reaktion bei 90 °C im Ölbad gestartet. Nach gegebener Reaktionszeit wurden Proben entnommen, in Methanol ausgefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 45 °C getrocknet.

#### Charakterisierung:

Ausbeute: 0,9 g

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  in ppm): 7,3 - 6,40 ( $\text{H}_{\text{arom.}}$ ); 6,71, 5,70 & 5,21 (fokale Gruppe); 4,75 - 4,30 (unreagierte  $\text{CH}_2\text{Cl}$ - &  $-\text{CHCl}$ -); 2,5 - 1,45 ( $\text{H}_{\text{ali.}}$ ).

### *I.b) Hyperstern mit linearen PNIPAAm-Armen*

In einem Zweihalskolben wurden 10,0 g (88 mmol) NIPAAm in ca. 43 ml eines DMF- $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisches (v/v; 9:1) gelöst. Dazu wurden 0,19 g (0,88 mmol)  $\text{Me}_6\text{TREN}$  gegeben und gerührt bis eine homogene Lösung entstanden ist. Dann wurde die farblose Lösung dreimal sorgfältig entgast und 0,125 g (0,88 mmol)  $\text{CuBr}$  hinzugegeben. Anschließend wurde die entstandene dunkelgrüne Lösung nochmals entgast. 40 mg ( $M_n$ : 5300 g/mol;  $\sim 0,33$  mmol Chloridgruppen) des P(4-VBC) gelöst in 0,15 ml DMF wurden über ein Septum zugetropft und die Reaktion bei Raumtemperatur gestartet. Während der Reaktion wurden zeitlich versetzt Proben entnommen, am Rotationsverdampfer eingeeengt und im Vakuum bei 45 °C getrocknet. Wegen der Vernetzung des erhaltenen Polymers konnte das Produkt allein über FT-IR Spektroskopie charakterisiert werden.

#### *Charakterisierung:*

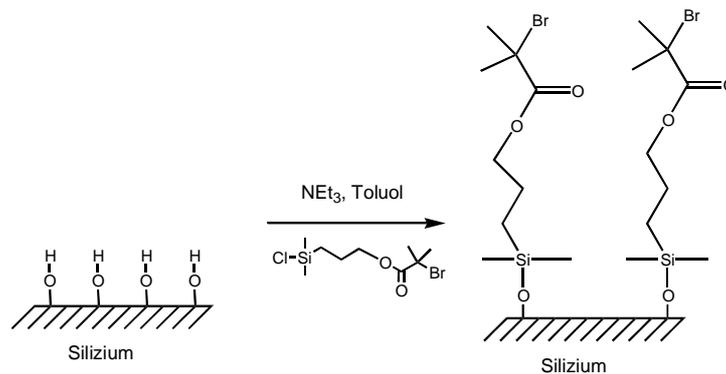
Ausbeute:  $\sim 0,7$  g  
IR ( $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 2970; 2932; 2875 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1656; 1619; 1547;  
1547; 1511.

### *II. Pfropfen von immobilisiertem P(4-VBC)*

Frisch gereinigte Siliziumwafer wurden mit P(4-VBC) beschichtet ( $d \sim 60$  nm) und bei 150 °C für 10 min unter Argonatmosphäre thermisch immobilisiert. Das beschichtete Substrat wurde danach gründlich mit entsprechendem Lösungsmittel im Ultraschallbad extrahiert, um nicht angebundenes P(4-VBC) zu separieren. Entsprechend der Polymerisationsvorschrift *I.a* bzw. *I.b* wurden die Substrate modifiziert und ellipsometrisch charakterisiert.

### 6.4.3 Polymerbürsten

Die Synthese der Polymerbürsten (PMMA, PNIPAAm) sowohl auf Siliziumwafern als auch auf Goldoberflächen wurde gemäß dem von Jones bzw. Masci beschriebenen Verfahren durchgeführt.<sup>[242, 289]</sup> Die nach *Kapitel 6.5* gereinigten Substrate wurden mit geeigneten bifunktionellen Ankergruppen ((3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlor-silan für Si/SiO<sub>x</sub>, bzw. 2-Brom-2-methyl-propionsäure-11-mercaptoundecylester für Goldoberflächen) modifiziert. In *Abbildung 6.3* ist die Modifizierung von Si/SiO<sub>x</sub> mittels (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlor-silan) schematisch dargestellt:



**Abbildung 6.3.** Funktionalisierung der Si/SiO<sub>x</sub>-Substrate mittels (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlor-silan.

Die ellipsometrische Bestimmung der funktionalisierten Wafer ergab eine Initiatorschichtdicke von etwa 2 nm.

#### PNIPAAm-Bürsten:

Die modifizierten Substrate wurden danach folgendermaßen umgesetzt: 10 g (88 mmol) *N*-Isopropylacrylamid und 0,19 g (0,9 mmol) Me<sub>6</sub>TREN wurden in 22 ml Millipore®-Wasser und 22 ml DMF gelöst. Danach wurde das Gemisch sorgfältig mehrmals entgast und unter Stickstoffgegenstrom 0,125 g (0,9 mmol) CuBr zugegeben. Das Gemisch wurde nochmals entgast. Nach Ende der gewünschten Reaktionszeit wurden die Substrate ausgiebig gereinigt. Dazu wurden sie zuerst in einem DMF/Wasser-Gemisch (v:v, 1:1) fünf Minuten im Ultraschall und danach noch jeweils mit DMF, Wasser und Methanol gewaschen. Unterschiedlich dicke PNIPAAm-Bürsten (bis zu 130 nm) mit einer Pfropfdichte von ca. 0,5 Ketten/cm<sup>2</sup> konnten auf diese Weise dargestellt werden.

Alternativ zu dem hier vorgestellten Verfahren mit Kupfer/Me<sub>6</sub>TREN wurden auch andere Ligandensysteme z.B. PMDETA gemäß der Literatur verwendet.<sup>[243]</sup>

### PMMA-Bürsten

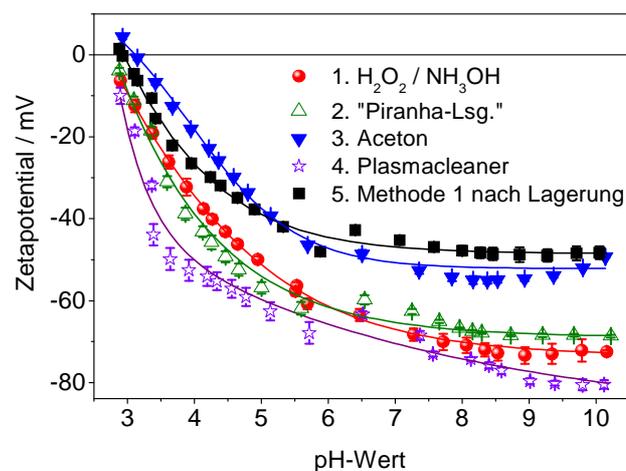
PMMA-Bürsten wurden mittels  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{PMDETA}$  als Katalysatorkomplex gemäß der Literatur durchgeführt.<sup>[49]</sup> Definierte PMMA-Bürsten in unterschiedlichen Schichtdicken sowie einer Pfropfdichte von ca.  $0,6 \text{ Ketten}/\text{cm}^2$  konnten auf diese Weise hergestellt werden.

## 6.5 Substratreinigung & Schichtpräparation

Die hochpolierten, p-dotierten Siliziumwafer (Orientierung 100) mit einer nativen Siliziumoxidschicht ( $\sim 2 \text{ nm}$ ) wurden von dem Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (IHM) der Technischen Universität Dresden käuflich erworben.

### Reinigung von Siliziumsubstraten

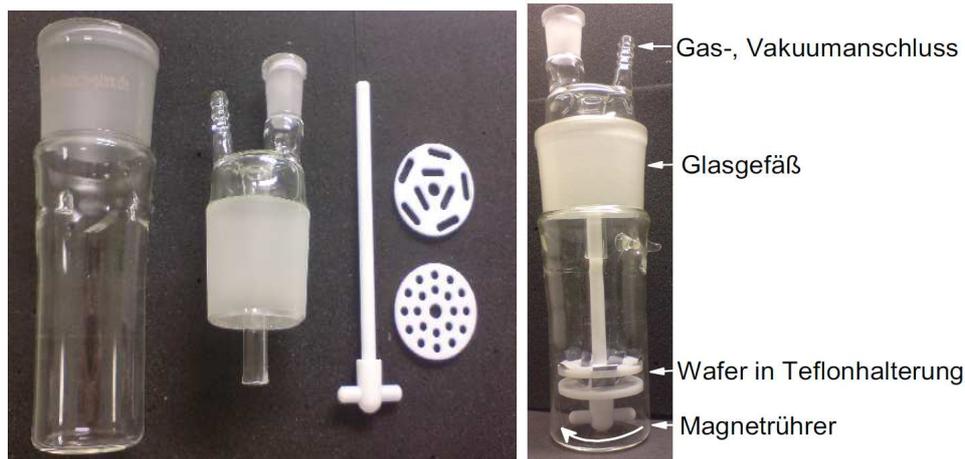
Um alle Verunreinigungen auf der Substratoberfläche zu entfernen, wurden die Substrate unmittelbar vor der Verwendung gereinigt. Unterschiedliche Reinigungsmethoden haben sich in Abhängigkeit von der Substratart etabliert.<sup>[281]</sup> Um die effektivste Reinigungsmethode (homogene Oberfläche sowie möglichst viele Silanolgruppen) zu ermitteln, wurden unterschiedliche Methoden an nativen Siliziumsubstraten durchgeführt. Zur Quantifizierung wurde mittels Strömungspotenzialmessungen das elektrische Potenzial der Oberfläche sowie mittels AFM die Qualität der Oberfläche bestimmt (Abb 6.4).



**Abbildung 6.4.** Zetapotenzial vs. pH-Wert für unterschiedlich gereinigte  $\text{Si}/\text{SiO}_x$ -Substrate.

Wegen der Silanolgruppen liegt der isoelektrische Punkt (IEP) von Si/SiO<sub>x</sub>-Substraten erwartungsgemäß im sauren Bereich (pH 2,6 - 3,1). Alle Messkurven zeigen einen für saure Oberflächengruppen charakteristischen Kurvenverlauf. Die Lage des Plateaus sowie der IEP geben Aufschluss über die Art und Konzentration der funktionellen Gruppen an der Oberfläche. Die Reinigungsmethoden **1**, **2** und **4** liefern die besten Ergebnisse. AFM-Aufnahmen zeigten allerdings, dass durch die energischen Präparationsbedingungen mittels Prozedur **2** („Piranha-Lsg.“: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (v/v, 1:1) und **4** (Plasmacleaner unter Luftatmosphäre) Inhomogenitäten (Löcher) in die Oberfläche eingebracht wurden. Reinigungsmethode **1** liefert hingegen eine sehr homogene Oberfläche (rms < 0,5 nm) und dementsprechend die besten Ergebnisse. Des Weiteren wurde die Lagerung in Millipore® - Wasser nach der Reinigung mittels Prozedur **1** untersucht. Nach einer Lagerung von 8 Tagen konnten bereits optisch Verunreinigungen auf der Oberfläche festgestellt werden, die mittels Zetapotenzialmessungen verifiziert wurden.

Dementsprechend wurde folgende Reinigungsprozedur für alle Substrate durchgeführt: Die Wafer wurden in einem speziell entwickelten „Teflonkarussell“ (Abb. 6.5) zuerst für 10 min mit Ultraschall (25 °C) in Dichlormethan sowie Aceton von groben Verunreinigungen, wie z.B. Staubpartikeln oder Fetten, befreit. Anschließend wurden die Wafer für 20 min in einer Reinigungslösung, bestehend aus H<sub>2</sub>O (Millipore®-Wasser), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %), NH<sub>4</sub>OH (28 - 30 %) im Volumenverhältnis 100/20/1 bei 95 °C gereinigt. Dabei wird eine homogene Oxidschicht sowie eine Vielzahl an Silanolgruppen auf der Oberfläche erzeugt. Die Substrate wurden danach sorgfältig mit Millipore®-Wasser abgespült. Die gereinigten, hydrophilen Siliziumwafer weisen nach der Reinigung einen statischen Wasserkontaktwinkel von < 5° auf und eine Rauigkeit (rms-Wert gemäß AFM) von < 0,5 nm bei einer repräsentativen Fläche von 25 μm<sup>2</sup>. Wegen der Reaktivität der Silanolgruppen wurden die Substrate unmittelbar danach verwendet.



**Abbildung 6.5.** Reaktionsgefäß für die Reinigung sowie Modifizierung von Substraten in definierter Atmosphäre.

### Goldbeschichtung

Für die Goldbeschichtung von Siliziumsubstraten wurde eine 2 bis 3 nm dünne Chromschicht als Haftvermittler auf die Siliziumsubstrate gesputtert und darauf eine optisch dichte Goldschicht (99,9 %, SAXONIA Edelmetalle GmbH, Germany) von etwa 80 nm. Ein statischer Wasserkontaktwinkel von  $75^\circ$  und eine Rauigkeit (rms-Wert gemäß AFM) von  $< 1,5$  nm bei einer repräsentativen Fläche von  $25 \mu\text{m}^2$  verifiziert die erfolgreiche Modifizierung.

### Hydrophobisierung mittels HMDS

Die Hydrophobisierung von nativen Siliziumwafern mittels Hexamethyldisilazan (HMDS) wurde gemäß der Literatur durchgeführt.<sup>[282]</sup> Die erfolgreiche Modifizierung wurde durch den erhöhten Wasserkontaktwinkel von  $90^\circ$  verifiziert. Eine Rauigkeit (rms) von  $< 0,5$  nm wurde mittels AFM bestimmt.

### Hydrophobisierung mittels Teflon® AF1600

Eine teflonartige Oberfläche wurde mit Teflon® AF1600 (Poly(4,5-difluor-2,2-bis(trifluormethyl)-1,3-dioxole-co-tetrafluor-ethylen)) von DuPont realisiert. Dazu wurden gereinigte Siliziumwafer aus einer Lösung bestehend aus AF1600 gelöst und in einem perfluorinierten Lösungsmittel (FC-75) beschichtet. Eine Schichtdicke von 2 nm sowie ein statischer Wasserkontaktwinkel von  $122^\circ$  wurden ermittelt. Die Rauigkeit (rms- Wert gemäß AFM) für diese Oberflächen betrug weniger als 0,5 nm.

*Beschichtung der Substrate mit spezifischen Polymeren*

Die Präparation von dünnen Polymerschichten wurde mittels spin-coating bei moderaten Umdrehungszahlen von 3000 U/min (30 s) durchgeführt. Vor der Verwendung wurden adäquate Polymerlösungen hergestellt und mit einem Teflonfilter (Porengröße = 0,2 µm) gefiltert. Die Filtration erfolgte unmittelbar vor der Schichtpräparation direkt auf das Substrat. Die Schichtdicke hängt dabei direkt von der Viskosität (~ Konzentration) der Lösung sowie der Rotationsgeschwindigkeit des Spin-Coaters ab.<sup>[283]</sup>

Folgende Lösungsmittel mit dem höchsten Reinheitsgrad (Chromasolv<sup>®</sup> Plus) von Sigma-Aldrich) wurden verwendet:

<b>Probe</b>	<b>Lösungsmittel</b>
lin. PS	Toluol
stern. PS	Toluol
aaHPOBz	Toluol
PMMA	Toluol
hvz. PS	Chloroform
aaHPOH	4-Methyl-2-pentanon
aaHPOSi	4-Methyl-2-pentanon
aaLPOSi	4-Methyl-2-pentanon
aHPOH	Ethylmethylketon
P2VP	Ethanol
aIHPOH	Ethanol

## 7. Abkürzungsverzeichnis

aaHPOH	Hvz. aromatisch-aliphatischer Polyester
aaHPOBz	Hvz. aromatisch-aliphatischer Polyester mit Benzoylgruppen
aaHPOSi	Hvz. aromatisch-aliphatischer Polyester mit TBDMS-Gruppen
aHPOH	Hvz. aromatischer Polyester
alHPOH	Hvz. aliphatischer Polyester
AFM	Rasterkraftmikroskopie („Atomic Force Microscopy“)
AGET	“Acitvators Generated by Electron Transfer“
$A_n, B_n$	Cauchy-Parameter
ARGET	“Activators Regenerated by Electron Transfer“
ATRP	“Atom Transfer Radical Polymerization“
BDS	Breitband Dielektrische Spektroskopie
bp	Boiling point (Siedetemperatur)
bpy	2,2'-Bipyridin
BzCl	Benzoylchlorid
CCD	“Charge-coupled Device“
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (“Differential Scanning Calorimetry“)
d	Dublett bzw. Schichtdicke
DB	Verzweigungsgrad („Degree of Branching“)
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO- $d_6$	Deuteriertes Dimethylsulfoxid
DPTS	4-(Dimethylamino)pyridinium-4-toluolsulfonat
EbriB	Ethyl- $\alpha$ -bromisobutyrat
FT-IR	Fourier-Transformation Infrarot (Spektroskopie)
GPC	Gelpermeationschromatographie
HMDS	Hexamethyldisilazan
HPAOH	Hvz. Polyesteramid
hvz.	Hochverzweigt
k	Extinktionskoeffizient
m	Masse
M	Molmasse

MeOH	Methanol
Me <sub>6</sub> TREN	Tris[2-(dimethylamino)-ethyl]amin
M <sub>n</sub>	Zahlenmittlere Molmasse
MSE	Quadratischer Fehler („Mean Square Error“)
M <sub>w</sub>	Gewichtsmittlere Molmasse
n	Brechungsindex
N	Komplexer Brechungsindex
NMR	Kernmagnetresonanzspektroskopie („Nuclear Magnetic Resonance“)
PDI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	Polydispersitätsindex
PNIPAAm	Poly- <i>N</i> -Isopropylacrylamid
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PS	Lineares Polystyrol
P(4-VBC)	Hvz. Polystyrol / Poly(4-vinylbenzylchlorid)
P(4-VBN <sub>3</sub> )	Hvz. Polystyrol mit Azidengruppen
P(4-VBNR <sub>2</sub> )	Hvz. Polystyrol mit Aminoendgruppen
P(4-VBCNH <sub>2</sub> )	Hvz. PS mit Aminoendgruppen über „Click-Reaktion“
P(4-VBOAc)	Hvz. Polystyrol mit Acetatendgruppen
P(4-VBOBz)	Hvz. Polystyrol mit Benzoatendgruppen
P(4-VBOH)	Hvz. Polystyrol mit Hydroxylendgruppen
P(4-VBCOH)	Hvz. PS mit Hydroxyendgruppen über „Click-Reaktion“
P(4-VBPh)	Hvz. Polystyrol mit Phenolatendgruppen
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
q	Quartett
R <sub>EE</sub>	Durchschnittlicher Kettenendenabstand („end to end distance“)
R <sub>g</sub>	Trägheitsradius („radius of gyration“)
RI	Brechungsindex („Refractive Index“)
rms	AFM-Rauigkeit („Root Mean Square Error“)
R <sub>M</sub>	Molrefraktion
s	Singulett
t	Triplet / Zeit
T	Temperatur
tan Ψ	Amplitudenverhältnis (Ellipsometrie)
TBDMSCI	<i>Tert.</i> -Butyldimethylsilylchlorid

---

$T_g$	Glasübergangstemperatur
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
TPMA	Tris[(2-pyridyl)methyl]amin
$T_\alpha$	$\alpha$ -Relaxationstemperatur
U/min	Umdrehungen pro Minute
UV/Vis	Ultraviolett / visuell, Wellenlängenbereich ca. 200 – 800 nm
XR	Röntgenreflektometrie
4-VBC	4-Vinylbenzylchlorid
$\Delta$	Relative Phasenverschiebung (Ellipsometrie)
$\lambda$	Wellenlänge
$\rho$	Dichte
$\delta$	Chemische Verschiebung (NMR Spektroskopie)

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] G. Reiter, *Physical Review Letters* **1992**, 68, 75.
- [2] R. Seemann, S. Herminghaus, C. Neto, S. Schlagowski, D. Podzimek, R. Konrad, H. Mantz, K. Jacobs, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2005**, 17, S267.
- [3] R. Seemann, K. Jacobs, K. Landfester, S. Herminghaus, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2006**, 44, 2968.
- [4] N. A. Vanaerle, M. Barmantlo, R. W. J. Hollering, *Journal of Applied Physics* **1993**, 74, 3111.
- [5] B. W. Rowe, B. D. Freeman, D. R. Paul, *Polymer* **2009**, 50, 5565.
- [6] D. L. Shi, Y. Guo, Z. Y. Dong, J. Lian, W. Wang, G. Liu, L. M. Wang, R. C. Ewing, *Advanced Materials* **2008**, 20, 1405.
- [7] D. L. Shi, Y. Guo, Z. Y. Dong, J. Lian, W. Wang, G. K. Liu, L. M. Wang, R. C. Ewing, *Advanced Materials* **2007**, 19, 4033.
- [8] H. G. Elias, *Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [9] J. M. Fréchet, D. A. Tomalia, *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, John Wiley & Sons, Ltd, **2001**.
- [10] K. Inoue, *Progress in Polymer Science* **2000**, 25, 453.
- [11] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vogtle, *Synthesis-Stuttgart* **1978**, 155.
- [12] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons*, WILEY-VCH, **2001**.
- [13] D. A. Tomalia, J. M. Fréchet, *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 217.
- [14] D. A. Tomalia, *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 294.
- [15] J. M. Fréchet, C.J.Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638.
- [16] A. Sunder, R. Mülhaupt, R. Haag, H. Frey, *Advanced Materials* **2000**, 12, 235.
- [17] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chemical Reviews* **1999**, 99, 1665.
- [18] O. W. Webster, Y. H. Kim, *Polym. Prepr.* **1988**, 29, 310.
- [19] O. W. Webster, Y. H. Kim, *Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4592.
- [20] C. Gao, D. Yan, *Progress in Polymer Science* **2004**, 29, 183.
- [21] M. Jikei, M. Kakimoto, *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, 1233.
- [22] P. J. Flory, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74, 2718.
- [23] B. Voit, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2005**, 43, 2679.
- [24] A. Carlmark, C. Hawker, A. Hult, M. Malkoch, *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 352.
- [25] P. Bharathi, J. S. Moore, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 3391.
- [26] W. Radke, G. Litvinenko, A. H. E. Muller, *Macromolecules* **1998**, 31, 239.
- [27] D. Holter, A. Burgath, H. Frey, *Acta Polymerica* **1997**, 48, 30.
- [28] R. Hanselmann, D. Holter, H. Frey, *Macromolecules* **1998**, 31, 3790.
- [29] J. M. Fréchet, M. Henmi, I. Gitsov, S. Aoshima, M. R. Leduc, R. B. Grubbs, *Science* **1995**, 269, 1080.
- [30] B. Voit, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2000**, 38, 2505.
- [31] D. Wilms, S.-E. Stiriba, H. Frey, *Accounts of chemical research* **2010**, 43, 129.
- [32] B. Voit, D. Beyerlein, K.-J. Eichhorn, K. Grundke, D. Schmaljohann, T. Loontjens, *Chemical Engineering & Technology* **2002**, 25, 704.
- [33] B. Voit, *Comptes Rendus Chimie* **2003**, 6, 821.
- [34] M. G. McKee, S. Unal, G. L. Wilkes, T. E. Long, *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 507.

- [35] E. Malmstrom, A. Hult, *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, C37, 555.
- [36] B. Voit, A. Lederer, *Chemical Reviews* **2009**, 109, 5924.
- [37] D. Wilms, S. E. Stiriba, H. Frey, *Accounts of Chemical Research* **2010**, 43, 129.
- [38] H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Advanced Materials* **1998**, 10, 279.
- [39] M. Jikei, M. A. Kakimoto, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2004**, 42, 1293.
- [40] A. Hult, M. Johansson, E. Malmstrom, *Branched Polymers II* **1999**, 143, 1.
- [41] H. Kricheldorf, *Handbook of Polymer Synthesis, Part A*, Marcel Dekker, Inc., **1992**.
- [42] H. R. Kricheldorf, Q. Z. Zang, G. Schwarz, *Polymer* **1982**, 23, 1821.
- [43] U. Ziemer, Doktorarbeit, TU Dresden **2003**.
- [44] D. Schmaljohann, J. G. Barratt, H. Komber, B. I. Voit, *Macromolecules* **2000**, 33, 6284.
- [45] D. Schmaljohann, H. Komber, J. G. Barratt, D. Appelhans, B. I. Voit, *Macromolecules* **2003**, 36, 97.
- [46] C. J. Hawker, R. Lee, J. M. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4583.
- [47] Y. H. Kim, O. W. Webster, *Macromolecules* **1992**, 25, 5561.
- [48] D. Y. Yan, A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, 30, 7024.
- [49] R. C. Advincula, W. J. Brittain, C. K. C., R. J., *Polymer Brushes*, Wiley-VCH, **2004**.
- [50] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schuwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H. A. Klok, *Chemical Reviews* **2009**, 109, 5437.
- [51] B. Zhao, W. J. Brittain, *Progress in Polymer Science* **2000**, 25, 677.
- [52] O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, 31, 592.
- [53] O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, 31, 602.
- [54] K. Fujiki, M. Sakamoto, A. Yoshida, H. Maruyama, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **1999**, 37, 2121.
- [55] V. V. Tsukruk, *Progress in Polymer Science* **1997**, 22, 247.
- [56] P. Brandani, P. Stroeve, *Macromolecules* **2003**, 36, 9502.
- [57] I. Luzinov, D. Julthongpiput, H. Malz, J. Pionteck, V. V. Tsukruk, *Macromolecules* **2000**, 33, 1043.
- [58] S. Minko, S. Patil, V. Datsyuk, F. Simon, K.-J. Eichhorn, M. Motornov, D. Usov, I. Tokarev, M. Stamm, *Langmuir* **2002**, 18, 289.
- [59] J. Rühle, N. Knoll, *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews* **2002**, C42, 91.
- [60] A. C. Balazs, S. S. Chern, G. T. Pickett, E. B. Zhulina, C. Singh, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1997**, 214, 43.
- [61] B. Radhakrishnan, R. Ranjan, W. J. Brittain, *Soft Matter* **2006**, 2, 386.
- [62] J. Pyun, K. Matyjaszewski, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 3436.
- [63] J. Pyun, S. J. Jia, T. Kowalewski, G. D. Patterson, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, 36, 5094.
- [64] S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chemical Society Reviews* **2004**, 33, 14.
- [65] W. J. Brittain, S. Minko, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2007**, 45, 3505.
- [66] F. Zhou, W. T. S. Huck, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, 3815.
- [67] M. E. Rogers, T. E. Long, *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*, Wiley-Interscience a John Wiley&Sons, Inc., Publication, **2003**.

- [68] K. L. Wooley, C. J. Hawker, R. Lee, J. M. Fréchet, *Polymer Journal* **1994**, *26*, 187.
- [69] D. Schmaljohann, H. Komber, B. I. Voit, *Acta Polymerica* **1999**, *50*, 196.
- [70] E. Malmstrom, M. Johansson, A. Hult, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1698.
- [71] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 4482.
- [72] K. Matyjaszewski, J. H. Xia, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 2921.
- [73] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2006**, *254*, 155.
- [74] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- [75] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5614.
- [76] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, **2002**.
- [77] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. H. Xia, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 674.
- [78] K. Matyjaszewski, in *ACS Symposium Series 1023*, American Chemical Society, Washington DC, **2009**.
- [79] <http://www.chem.cmu.edu/groups/maty>.
- [80] K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler, *Macromolecular Engineering, Vol. 1*, Wiley-VCH, **2007**.
- [81] K. Matyjaszewski, S. Coca, S. G. Gaynor, M. L. Wei, B. E. Woodworth, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7348.
- [82] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6877.
- [83] J. M. Yu, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6090.
- [84] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4139.
- [85] W. X. Wang, Z. H. Dong, P. Xia, D. Y. Yan, Q. Zhang, *Macromolecular Rapid Communications* **1998**, *19*, 647.
- [86] A. de Vries, B. Klumperman, D. de Wet-Roos, R. D. Sanderson, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202*, 1645.
- [87] K. Min, H. F. Gao, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3825.
- [88] K. Min, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 982.
- [89] K. Min, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 594.
- [90] K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, H. Dong, J. Huang, W. Jakubowski, Y. Kwak, R. Nicolay, W. Tang, J. A. Yoon, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7795.
- [91] W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 39.
- [92] D. Baskaran, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202*, 1569.
- [93] P. F. W. Simon, W. Radke, A. H. E. Müller, *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, *18*, 865.
- [94] C. J. Hawker, J. M. Fréchet, R. B. Grubbs, J. Dao, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 10763.
- [95] M. W. Weimer, J. M. J. Fréchet, I. Gitsov, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **1998**, *36*, 955.
- [96] S. Carter, S. Rimmer, A. Sturdy, M. Webb, *Macromolecular Bioscience* **2005**, *5*, 373.
- [97] <http://de.wikipedia.org>.

- [98] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, in *Wiley, New York*, 4th ed. **1999**.
- [99] M. F. Ashby, A. L. Greer, *Scripta Materialia* **2006**, *54*, 321.
- [100] A. Serghei, Doktorarbeit, Universität Leipzig **2006**.
- [101] S. A. Baeurle, A. Hotta, A. A. Gusev, *Polymer* **2006**, *47*, 6243.
- [102] S. Torquato, *Nature* **2000**, *405*, 521.
- [103] B. Wunderlich, *Thermochimica Acta* **2006**, *446*, 128.
- [104] M. H. Cohen, D. Turnbull, *Journal of Chemical Physics* **1959**, *31*, 1164.
- [105] G. Adam, J. Gibbs, *Journal of Polymer Physics* **1965**, *46*.
- [106] G. Strobl, *The Physics of Polymers (third edition)*, Springer, **2007**.
- [107] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, *Israel Journal of Chemistry* **1995**, *35*, 21.
- [108] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory, *Europhysics Letters* **1994**, *27*, 59.
- [109] L. Petychakis, G. Floudas, G. Fleischer, *Europhysics Letters* **1997**, *40*, 685.
- [110] A. Schonhals, H. Goering, C. Schick, B. Frick, R. Zorn, *European Physical Journal E* **2003**, *12*, 173.
- [111] M. Arndt, R. Stannarius, W. Gorbatschow, F. Kremer, *Physical Review E* **1996**, *54*, 5377.
- [112] Y. Grohens, M. Brogly, C. Labbe, M. O. David, J. Schultz, *Langmuir* **1998**, *14*, 2929.
- [113] M. Wübbenhorst, C. A. Murray, J. R. Dutcher, *European Physical Journal E* **2003**, *12*, S109.
- [114] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, *94*, 167.
- [115] A. Serghei, F. Kremer, *Physical Review Letters* **2003**, *91*.
- [116] K. Fukao, Y. Miyamoto, *Physical Review E* **2001**, *6401*.
- [117] S. Kawana, R. A. L. Jones, *Physical Review E* **2001**, *6302*.
- [118] C. B. Roth, J. R. Dutcher, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *584*, 13.
- [119] W. E. Wallace, J. H. Vanzanten, W. L. Wu, *Physical Review E* **1995**, *52*, R3329.
- [120] T. Miyazaki, R. Inoue, K. Nishida, T. Kanaya, *European Physical Journal-Special Topics* **2007**, *141*, 203.
- [121] K. Fukao, H. Koizumi, *Physical Review E* **2008**, *77*.
- [122] A. Serghei, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 1415.
- [123] A. Serghei, Y. Mikhailova, K.-J. Eichhorn, B. Voit, F. Kremer, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2006**, *44*, 3006.
- [124] H. Huth, A. A. Minakov, A. Serghei, F. Kremer, C. Schick, *European Physical Journal-Special Topics* **2007**, *141*, 153.
- [125] O. Kahle, U. Wielsch, H. Metzner, J. Bauer, C. Uhlig, C. Zawatzki, *Thin Solid Films* **1998**, *313*, 803.
- [126] K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, C. Murray, C. Gigault, J. R. Dutcher, *Physical Review E* **2001**, *6303*.
- [127] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory, *Faraday Discussions* **1994**, *219*.
- [128] M. Campoy-Quiles, M. Sims, P. G. Etchegoin, D. D. C. Bradley, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7673.
- [129] M. Erber, K.-J. Eichhorn, B. Voit, *Polymeric Materials: Science and Engineering* **2008**, *99*, 69.
- [130] F. Kremer, A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Heidelberg, **2003**.
- [131] G. B. McKenna, *European Physical Journal-Special Topics* **2007**, *141*, 291.
- [132] A. Serghei, M. Tress, F. Kremer, *Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*.

- [133] M. Alcoutlabi, G. B. McKenna, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2005**, *17*, R461.
- [134] J. A. Forrest, K. DalnokiVeress, J. R. Dutcher, *Physical Review E* **1997**, *56*, 5705.
- [135] S. Ge, Y. Pu, W. Zhang, M. Rafailovich, J. Sokolov, C. Buenviaje, R. Buckmaster, R. M. Overney, *Physical Review Letters* **2000**, *85*, 2340.
- [136] C. J. Ellison, M. K. Mundra, J. M. Torkelson, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1767.
- [137] V. Lupascu, H. Huth, C. Schick, M. Wubbenhorst, *Thermochimica Acta* **2005**, *432*, 222.
- [138] A. Serghei, H. Huth, C. Schick, F. Kremer, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3636.
- [139] Y. Grohens, L. Hamon, G. Reiter, A. Soldera, Y. Holl, *European Physical Journal E* **2002**, *8*, 217.
- [140] A. Serghei, F. Kremer, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 810.
- [141] C. B. Roth, J. R. Dutcher, *European Physical Journal E* **2003**, *12*, S103.
- [142] J. S. Sharp, J. A. Forrest, *Physical Review E* **2003**, *67*.
- [143] D. S. Fryer, P. F. Nealey, J. J. de Pablo, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6439.
- [144] K. Fukao, S. Uno, Y. Miyamoto, A. Hoshino, H. Miyaji, *Physical Review E* **2001**, *6405*.
- [145] M. Y. Efremov, E. A. Olson, M. Zhang, Z. Zhang, L. H. Allen, *Physical Review Letters* **2003**, *91*.
- [146] R. Zorn, M. Monkenbusch, D. Richter, A. Alegria, J. Colmenero, B. Farago, *Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*.
- [147] G. Reiter, P. G. de Gennes, *European Physical Journal E* **2001**, *6*, 25.
- [148] A. Serghei, H. Huth, M. Schellenberger, C. Schick, F. Kremer, *Physical Review E* **2005**, *71*.
- [149] S. A. Reinsberg, X. H. Qiu, M. Wilhelm, H. W. Spiess, M. D. Ediger, *Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 7299.
- [150] G. B. DeMaggio, W. E. Frieze, D. W. Gidley, M. Zhu, H. A. Hristov, A. F. Yee, *Physical Review Letters* **1997**, *78*, 1524.
- [151] K. Fukao, Y. Miyamoto, *Physical Review E* **2000**, *61*, 1743.
- [152] J. H. Kim, J. Jang, W. C. Zin, *Langmuir* **2001**, *17*, 2703.
- [153] C. J. Ellison, J. M. Torkelson, *Nature Materials* **2003**, *2*, 695.
- [154] C. J. Ellison, S. D. Kim, D. B. Hall, J. M. Torkelson, *European Physical Journal E* **2002**, *8*, 155.
- [155] K. DalnokiVeress, J. A. Forrest, P. G. de Gennes, J. R. Dutcher, *Journal De Physique Iv* **2000**, *10*, 221.
- [156] K. L. Ngai, *European Physical Journal E* **2002**, *8*, 225.
- [157] M. H. Cohen, G. S. Grest, *Physical Review B* **1979**, *20*, 1077.
- [158] T. G. Fox, P. J. Flory, *Journal of Polymer Science* **1954**, *14*, 315.
- [159] D. Long, F. Lequeux, *European Physical Journal E* **2001**, *4*, 371.
- [160] K.-F. Arndt, G. Müller, *Polymercharakterisierung*, **1996**.
- [161] S. Podzimek, T. Vlcek, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *82*, 454.
- [162] S. Podzimek, T. Vlcek, C. Johann, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *81*, 1588.
- [163] A. Gray-Weale, R. G. Gilbert, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 3914.
- [164] A. A. Gray-Weale, R. A. Cave, R. G. Gilbert, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2708.
- [165] H. Ihre, A. Hult, E. Soderlind, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 6388.

- [166] A. Burgath, A. Sunder, I. Neuner, R. Mülhaupt, H. Frey, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201, 792.
- [167] E. Zagar, M. Zigon, *Journal of Chromatography A* **2004**, 1034, 77.
- [168] E. Zagar, M. Huskic, J. Grdadolnik, M. Zigon, A. Zupancic-Valant, *Macromolecules* **2005**, 38, 3933.
- [169] W. Burchard, *Branched Polymers II* **1999**, 143, 113.
- [170] T. Huber, F. Bohme, H. Komber, J. Kronek, J. Luston, D. Voigt, B. Voit, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, 200, 126.
- [171] A. Lederer, S. Boye, *LC\*GC Ausgabe in deutscher Sprache* **2008**.
- [172] P. J. Wyatt, *Analytica Chimica Acta* **1993**, 272, 1.
- [173] S. Podzimek, *American Laboratory* **2002**, 34, 38.
- [174] F. Kremer, W. Richtering, *Progress in Colloid and Polymer Science, Vol. 132*, **2006**.
- [175] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters* **1986**, 56, 930.
- [176] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. B. Elings, *Surface Science* **1993**, 290, L688.
- [177] J. Tamayo, R. Garcia, *Langmuir* **1996**, 12, 4430.
- [178] P. K. Hansma, J. P. Cleveland, M. Radmacher, D. A. Walters, P. E. Hillner, M. Bezanilla, M. Fritz, D. Vie, H. G. Hansma, C. B. Prater, J. Massie, L. Fukunaga, J. Gurley, V. Elings, *Applied Physics Letters* **1994**, 64, 1738.
- [179] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, **1977**.
- [180] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, Wiley, **2007**.
- [181] H. G. Tompkins, E. A. Irene, *Handbook of ellipsometry*, Springer-Verlag, **2005**.
- [182] [www.tcd.ie/Physics/Surfaces](http://www.tcd.ie/Physics/Surfaces).
- [183] *Guide to using WVASE32, Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis*, J. A. Woollam Co., Inc.
- [184] O. Kahle, Doktorarbeit, Technische Universität Cottbus **2002**.
- [185] S. Reichelt, Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, **2008**.
- [186] J. H. Kim, J. Jang, W. C. Zin, *Langmuir* **2000**, 16, 4064.
- [187] H. Arwin, M. Poksinski, K. Johansen, *Applied Optics* **2004**, 43, 3028.
- [188] H. Arwin, M. Poksinski, K. Johansen, *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science* **2008**, 205, 817.
- [189] M. Poksinski, H. Arwin, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2003**, 94, 247.
- [190] M. Poksinski, H. Arwin, *Thin Solid Films* **2004**, 455-56, 716.
- [191] M. Poksinski, H. Arwin, *Optics Letters* **2007**, 32, 1308.
- [192] M. Poksinski, H. Dzuho, H. Arwin, *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, 150, B536.
- [193] A. Nabok, A. Tsargorodskaya, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 8993.
- [194] T. Basova, A. Tsargorodskaya, A. Nabok, A. K. Hassan, A. G. Gurek, G. Gumus, V. Ahsen, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **2009**, 29, 814.
- [195] A. V. Nabok, A. Tsargorodskaya, A. K. Hassan, N. F. Starodub, *Applied Surface Science* **2005**, 246, 381.
- [196] K. Johansen, H. Arwin, I. Lundstrom, B. Liedberg, *Review of Scientific Instruments* **2000**, 71, 3530.
- [197] W. Knoll, *MRS Bulletin* **1991**, XVI,7.
- [198] R. B. M. Schasfoort, A. J. Tudos, *Handbook of Surface Plasmon Resonance*, RSC Publishing, **2008**.
- [199] L. Nénot, P. Crose, *Characterisation of surfaces by grazing x-ray reflection*.

- Application to the study of polishing some silicate glasses, Vol. 15(3), Revue de Physique Appliquee, 1980.*
- [200] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*, John Wiley & Sons, **2001**.
- [201] E. Chason, *In-Situ Real-Time Characterisation of Thin Films*, John Wiley & Sons, **2000**.
- [202] D. C. Meyer, P. Paufler, *X-ray Characterization of Nanolayers, Vol. X*, American Scientific Publishers, **2004**.
- [203] E. Gutmann, D. C. Meyer, A. A. Levin, P. Paufler, *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **2005**, *81*, 249.
- [204] B. Voit, A. Lederer, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5924.
- [205] C. J. Hawker, P. Kambouris, F. Chu, *35th IUPAC International Symposium on Macromolecules* **1993**, *1*, 2717.
- [206] F. Schallausky, M. Erber, H. Komber, A. Lederer, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 2331.
- [207] D. Schmaljohann, Doktorarbeit, TU München **1998**.
- [208] E. Pavlova, Doktorarbeit, TU Dresden **2006**.
- [209] J. S. Moore, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1990**, *23*, 65.
- [210] M. Eigner, H. Komber, B. Voit, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202*, 245.
- [211] A. Khalyavina, F. Schallausky, H. Komber, M. AlSamman, W. Radke, A. Lederer, *submitted in Macromolecules* **2010**, DOI: 10.1021/ma100037n.
- [212] S. R. Turner, F. Walter, B. I. Voit, T. H. Mourey, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1611.
- [213] C. J. Hawker, R. Lee, J. M. Fréchet, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 4583.
- [214] M. Erber, S. Boye, T. Hartmann, B. I. Voit, A. Lederer, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 5158.
- [215] S. R. Turner, B. Voit, T. H. Mourey, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4617.
- [216] K. Grundke, M. Azizi, A. Ziemer, S. Michel, D. Pleul, F. Simon, B. Voit, M. Kreitschmann, P. Kierkus, *Surface Coatings International Part B-Coatings Transactions* **2005**, *88*, 101.
- [217] A. Ziemer, M. Azizi, D. Pleul, F. Simon, S. Michel, M. Kreitschmann, P. Kierkus, B. Voit, K. Grundke, *Langmuir* **2004**, *20*, 8096.
- [218] [www.perstorppolyols.com](http://www.perstorppolyols.com).
- [219] <http://www.dsm.com>.
- [220] D. Muscat, R. A. T. M. van Benthem, R. Green, P. E. Froehling, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2001**, *221*, U383.
- [221] R. A. van Benthem, N. Meijerink, E. Gelade, C. G. de Koster, D. Muscat, P. E. Froehling, P. H. M. Hendriks, C. J. A. A. Vermeulen, T. J. G. Zwartkruis, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3559.
- [222] K. J. Fang, Z. G. Xu, X. Jiang, X. Zhang, S. H. Fu, *Polymer Bulletin* **2008**, *60*, 533.
- [223] M. Erber, A. Khalyavina, K. J. Eichhorn, B. I. Voit, *Polymer* **2010**, *51*, 129.
- [224] J. C. Giddings, F. J. Yang, M. N. Myers, *Analytical Chemistry* **1976**, *48*, 1126.
- [225] J. C. Giddings, F. J. Yang, M. N. Myers, *Science* **1976**, *193*, 1244.
- [226] F. Schallausky, Doktorarbeit, TU Dresden **2007**.
- [227] D. Lam, S. Little, J. Rutherford, L. J. Twyman, X. W. Zheng, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1584.
- [228] P. Froehling, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 3110.

- [229] U. Georgi, Diplomarbeit, TU Dresden **2009**.
- [230] U. Georgi, M. Erber, J. Stadermann, A. Abulikemu, H. Komber, B. Voit, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, DOI: 10.1002/pola.23995.
- [231] K. Matyjaszewski, H. C. Dong, W. Jakubowski, J. Pietrasik, A. Kusumo, *Langmuir* **2007**, *23*, 4528.
- [232] H. Komber, U. Georgi, B. Voit, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8307.
- [233] V. Coessens, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Rapid Communications* **1999**, *20*, 66.
- [234] Becker H., Beckert R., Domschke G. et al., *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, **2000**.
- [235] S. S. Wang, B. F. Gisin, D. P. Winter, R. Makofske, I. D. Kulesha, C. Tzougraki, J. Meienhofer, *Journal of Organic Chemistry* **1977**, *42*, 1286.
- [236] W. H. Kruizinga, B. Strijtveen, R. M. Kellogg, *Journal of Organic Chemistry* **1981**, *46*, 4321.
- [237] B. Voit, *New Journal of Chemistry* **2007**, *31*, 1139.
- [238] K. Matyjaszewski, J. Pyun, S. G. Gaynor, *Macromolecular Rapid Communications* **1998**, *19*, 665.
- [239] S. G. Gaynor, S. Edelman, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1079.
- [240] X. Zhang, Y. M. Chen, A. J. Gong, C. F. Chen, F. Xi, *Polymer International* **1999**, *48*, 896.
- [241] D. M. Jones, A. A. Brown, W. T. S. Huck, *Langmuir* **2002**, *18*, 1265.
- [242] H. Mori, D. C. Seng, M. F. Zhang, A. H. E. Muller, *Langmuir* **2002**, *18*, 3682.
- [243] G. Masci, L. Giacomelli, V. Crescenzi, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 559.
- [244] S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5608.
- [245] S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, M. Matsumoto, T. Fukuda, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5602.
- [246] S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6077.
- [247] W. J. Brittain, Minko, S., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 3505.
- [248] M. L. Bruening, W. X. Huang, G. L. Baker, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2001**, *221*, U432.
- [249] W. X. Huang, G. L. Baker, M. L. Bruening, *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 1510.
- [250] W. X. Huang, M. L. Bruening, G. L. Baker, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2001**, *222*, U374.
- [251] W. X. Huang, M. L. Bruening, G. L. Baker, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2001**, *221*, U410.
- [252] S. Burkert, E. Bittrich, M. Kuntzsch, M. Müller, K.-J. Eichhorn, C. Bellmann, P. Uhlmann, M. Stamm, *Langmuir* **2010**, *26*, 1786.
- [253] E. Herold, P. Uhlmann, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2008**, 236.
- [254] T. L. Sun, G. J. Wang, L. Feng, B. Q. Liu, Y. M. Ma, L. Jiang, D. B. Zhu, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 357.
- [255] Q. He, A. Kuller, M. Grunze, J. B. Li, *Langmuir* **2007**, *23*, 3981.
- [256] P. Beines, Doktorarbeit, Johannes-Gutenberg Universität Mainz **2007**.
- [257] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Ewall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 321.

- [258] R. R. Shah, D. Merreceyes, M. Husemann, I. Rees, N. L. Abbott, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **2000**, *33*, 597.
- [259] M. Erber, U. Georgi, A. Khalyavina, K.-J. Eichhorn, B. Voit, *Polymer* **2010**, *51*, 129.
- [260] A. Serghei, L. Hartmann, F. Kremer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, *353*, 4330.
- [261] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, in *Wiley, New York*, 4th ed., **1999**.
- [262] J. H. vanZanten, W. E. Wallace, W. L. Wu, *Physical Review E* **1996**, *53*, R2053.
- [263] L. G. Parratt, *Physical Review* **1954**, *95*, 359.
- [264] K. Terao, J. W. Mays, *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 1623.
- [265] R. Seemann, K. Jacobs, R. Blossey, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2001**, *13*, 4915.
- [266] K. Jacobs, R. Seemann, G. Schatz, S. Herminghaus, *Langmuir* **1998**, *14*, 4961.
- [267] K. Jacobs, S. Herminghaus, R. Seemann, in *Thin liquid films*, **2008**.
- [268] R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jacobs, *Physical Review Letters* **2001**, *86*, 5534.
- [269] A. Serghei, Y. Mikhailova, H. Huth, C. Schick, K. J. Eichhorn, B. Voit, F. Kremer, *European Physical Journal E* **2005**, *17*, 199.
- [270] K. Odriscoll, R. A. Sanayei, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4479.
- [271] H. Kim, A. Ruhm, L. B. Lurio, J. K. Basu, J. Lal, D. Lumma, S. G. J. Mochrie, S. K. Sinha, *Physical Review Letters* **2003**, *90*.
- [272] R. Brdicka, *Grundlagen der physikalischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1958**.
- [273] S. Reichelt, U. Gohs, F. Simon, S. Fleischmann, K.-J. Eichhorn, B. Voit, *Langmuir* **2008**, *24*, 9392.
- [274] Y. Mikhaylova, G. Adam, L. Häussler, K.-J. Eichhorn, B. Voit, *Journal of Molecular Structure* **2006**, *788*, 80.
- [275] M. Erber, A. Khalyavina, K.-J. Eichhorn, B. Voit, *Polymer* **2010**, *51*, 129.
- [276] *Complete EASE™ Software Manual Version 3.18*, J.A. Woollam Co., Inc., **2007**.
- [277] A. Ramakrishnan, R. Dhamodharan, J. Rühle, *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, *23*, 612.
- [278] Ciampoli.M, N. Nardi, *Inorganic Chemistry* **1966**, *5*, 41.
- [279] R. Gujadhur, D. Venkataraman, J. T. Kintigh, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 4791.
- [280] S. Reichelt, Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, **2008**.
- [281] W. Kern, *Handbook of Semiconductor wafer cleaning technology*, Noyes Publications, **1993**.
- [282] O. Prucker, S. Christian, H. Bock, J. Rühle, C. W. Frank, W. Knoll, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, *199*, 1435.
- [283] D. Meyerhofer, *Journal of Applied Physics* **1978**, *49*, 3993.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei der Bearbeitung der vorliegenden Promotionsarbeit in vielfältiger Weise unterstützt haben:

Einen sehr großen Dank gebührt Frau Prof. Dr. Brigitte Voit für die wissenschaftliche Betreuung und die überaus herzliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis. Durch die vielseitigen Entfaltungsmöglichkeiten im Rahmen meiner Promotion konnte ich die Wissenschaft in sehr lebendiger und interessanter Weise kennenlernen.

Besonderer Dank gilt Dr. Klaus-Jochen Eichhorn für die Bereitstellung der anspruchsvollen und interessanten Promotionsthematik, seine stetige wissenschaftliche und private Hilfsbereitschaft, sowie die sehr intensiven und konstruktiven Diskussionen.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Friedrich Kremer von der Universität Leipzig, vor allem Dr. Anatoli Serghei, Martin Treß und Emmanuel U. Mapesa, sei für die dielektrischen Messungen und die Sensibilisierung bezüglich der akkuraten Charakterisierung von nanoskaligen Polymerfilmen gedankt.

Ein besonderes Erlebnis war das DAAD-Kooperationsprojekt mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Angels Serra aus Tarragona (Spanien). Für die „mütterliche“ Aufnahme in ihren Arbeitskreis bin ich ihr sehr dankbar. Ferner möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen spanischen Kollegen, David Foix und Mireia Morell, für die schöne Zeit weit über den wissenschaftlichen Bereich hinaus bedanken.

Für das große Engagement und die unvergleichliche Arbeitsatmosphäre während ihrer Diplom-, Bachelor- und Studienarbeiten sei vor allem Ulrike Georgi, Mahebubaimu Abulikemu, Josef Brandt und Tobias Hartmann gedankt.

Ein besonderes Anliegen ist es mir, mich bei meinen Kollegen aus der Abteilung Analytik für das sehr herzliche und kollegiale Arbeitsklima zu bedanken. Namentlich sind an dieser Stelle zu erwähnen: R. Schulze für die technische Einführung in die „Welt der Ellipsometrie“; Dr. H. Komber für die akkuraten NMR Studien; P. Treppe für die GPC-Analysen sowie Dr. A. Lederer und vor allem S. Boye für die vielfältigen Diskussionen und Unterstützung bei chromatographischen

Herausforderungen; J. Müller für das große Engagement sich der temperaturabhängigen Röntgenreflektometrie zu widmen; A. Khlayavina als hervorragende Labornachbarin, K. Arnhold und L. Häußler für zahlreiche thermische Analysen (DSC, TGA); G. Adam für die FT-IR Spektroskopie, und nicht zuletzt E. Schierz als sehr fleißige und aufgeschlossene Laborantin.

In guter Erinnerung werden mir die zahlreichen fruchtbaren Diskurse während der Kaffeepausen in der Abteilung Analytik bleiben, die nicht nur den Arbeitsalltag erleichterten sondern auch bei vielfältigen Problemstellungen halfen.

Für die akkurate und kritische Durchsicht dieser Arbeit gebührt U. Georgi, M. Heuken, J. Ruske, S. Boye und Dr. J. Hegewald ein besonderer Dank.

Vielfältige unterstützende Worte, weit über den Arbeitsalltag hinaus kamen von meinen Freunden und Kollegen am Institut: S. Boye, A. Khalyavina, M. Malanin, E. Schierz, U. Georgi, J. Stadermann, S. Rudzinski, M. Heuken, Dr. S. Reichelt, Dr. A. Lederer, sowie den Mitgliedern des „Instituts für Profifußball“ (Dr. J. Hegewald, A. Gödel, T. Villmow, S. Pegel, Dr. J. Roth, Dr. F. Zhirong, Dr. R. Tischer und Dr. J. Pionteck).

Für die vielfältige finanzielle Unterstützung während meiner Promotionszeit bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Gemeinschaftsprojekt (El 317/4-1)), dem Verein zur Förderung des IPF, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) sowie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh).

Sehr dankbar bin ich Pater Josef vom Dominikaner Kloster in Mainz für den seelischen und überaus freundschaftlichen Beistand vor allem in den schwierigen Zeiten.

Nicht zu vergessen ist meine Familie, die mich in den vielen Jahren nicht nur finanziell unterstützten, sondern immer wieder zum Studium ermutigten. Meiner Freundin J. Ruske möchte ich für ihr Verständnis, ihre Geduld und vor allem unsere liebevolle Beziehung danken.

*Vielen Dank für die wertvollen Erfahrungen und die unvergessliche Zeit !*

## Publikationsliste

### Beiträge in Zeitschriften:

“An easy strategy for the synthesis of well-defined aliphatic-aromatic hyperbranched polyesters” F. Schallausky, M. Erber, H. Komber, A. Lederer *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 22, 2331 - 2338.

“Characterization of thin polymer films on solid substrates by temperature dependent spectroscopic vis-ellipsometry (T-ellipsometry)” M. Erber, K.-J. Eichhorn, B. Voit *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2008**, 99, 69.

“A convenient room temperature polycondensation toward hyperbranched AB(2)-type all-aromatic polyesters with phenol terminal groups” M. Erber, S. Boye, T. Hartmann, B. Voit, A. Lederer *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 19, 5158 - 5168.

“Variations in the glass transition temperature of polyester with special architectures confined in thin films” M. Erber, A. Khalyavina, K.-J. Eichhorn, B. Voit *Polymer* **2010**, 51, 129 - 135.

“New hyperbranched polyester modified DGEBA thermosets with improved chemical reworkability” D. Foix, M. Erber, B. Voit, A. Lederer, X. Ramis, A. Mantecón, A. Serra *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 445 - 452.

“New epoxy thermosets modified with hyperbranched poly(ester-amide) of different molecular weight” M. Morell, M. Erber, X. Ramis, F. Ferrando, B. Voit, A. Serra *Eur. Polym. J.* **2010**, 46, 1498-1509.

“Polystyrene with different architectures: Study of their glassy dynamic in confined geometry of ultra-thin films” M. Erber, U. Georgi, J. Müller, K.-J. Eichhorn, B. Voit *Eur. Polym. J.* **2010** eingereicht.

“Functionalized block copolymers for the preparation of patterned and functional surfaces” J. Stadermann, M. Erber, H. Komber, B. Voit *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2010**, 51, 336.

“Glassy dynamics and glass transition in thin polymer layers of PMMA deposited on different substrates” M. Erber, M. Treß, E. Mapesa, A. Serghei, K.-J. Eichhorn, B. Voit, F. Kremer *Macromolecules* **2010** Doi:10.1016.

“New approaches to hyperbranched poly(4-chloromethylstyrene) and introduction of various functional end groups by polymer-analogous reactions” U. Georgi, M. Erber, J. Stadermann, M. Abulikemu, H. Komber, B. Voit *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 2224-2235.

“In-situ monitoring of the growth of poly(N-isopropyl-acrylamide) (PNIPAAm) brushes by means of total internal reflection ellipsometry (TIRE)” M. Erber, J. Stadermann, R. Schulze, K.-J. Eichhorn, B. Voit *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2010**.

“Photo-patternable films of block copolymers prepared through double-click reaction” J. Stadermann, M. Erber, H. Komber, J. Brandt, K.-J. Eichhorn, M. Bönsch, M. Mertig, B. Voit *Macromolecules* **2010**, 43, 3136-3140.

“Variations in the glassy dynamics of functionalized polyesters confined in thin films” M. Erber, K.-J. Eichhorn, B. Voit *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2010**.

“Glassy dynamics in nanometer thin layers of polystyrene” E.U. Mapesa, M. Erber, K.-J. Eichhorn, A. Serghei, B. Voit and F. Kremer *Eur. Phys. J. ST* **2010** akzeptiert.

“Molecular weight dependence of the glassy dynamics and glass transition in thin layers of polystyrene” M. Treß, M. Erber, E. U. Mapesa, H. Huth, A. Serghei, C. Schick, K.-J. Eichhorn, B. Voit, F. Kremer *Macromolecules* **2010** eingereicht.

#### **Co-Betreute wissenschaftliche Arbeiten:**

„Synthese und Charakterisierung von Polyestern in Lösung“ *Studienarbeit* von T. Hartmann, eingereicht am **09.07.2007**.

“Synthese hochverzweigter Polystyrolerivate und deren Charakterisierung mittels temperaturabhängiger spektroskopischer vis-Ellipsometrie“ *Diplomarbeit* von U. Georgi, eingereicht am **27.02.2009**.

“Synthese von definierten hochverzweigten Polystyrolderivaten mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen“ *Bachelorarbeit* von M. Abulikemu, eingereicht am **15.09.2009**.

„Synthese von schaltbaren PNIPAAm-Bürsten auf festen Oberflächen mittels ATRP bei Raumtemperatur und deren Charakterisierung“ *Bachelorarbeit* von J. Brandt, eingereicht am **15.09.2009**.

### **Vorträge:**

“Characterization of thin polymer films on solid substrates by temperature-dependent spectroscopic vis-ellipsometry (T-ellipsometry)” M. Erber, K.-J. Eichhorn, B. Voit *Fall 2008 ACS National Meeting & Exposition* in Philadelphia, USA vom **17.08 - 21.08.2008**.

“Molecular dynamics of thin polymer films investigated by temperature dependent spectroscopic vis-ellipsometry (T-ellipsometry)” M. Erber, K.-J. Eichhorn, B. Voit *LOT-Oriel Ellipsometrie Seminar* in Darmstadt am **21.10.2008**; eingeladen.

“Determination of the molecular dynamics in ultra-thin polymer films” M. Erber, K.-J. Eichhorn, B. Voit *5<sup>th</sup> Workshop Ellipsometry* in Zweibrücken vom **02.03. – 04.03.2009**.

“Characterization of the molecular dynamic in thin polymer films in dependence on their macromolecular structure” M. Erber, U. Georgi, K.-J. Eichhorn, B. Voit m. Treß, F. Kremer *8<sup>th</sup> International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME)* in Dresden vom **04.10. – 07.10.2009**.

“Characterization of the glassy dynamic in ultra-thin polymer films” M. Erber *IPF Kolloquium* in Dresden am **03.12.2009**.

“Variations in the glassy dynamics of functionalized polyesters confined in thin films” M. Erber, K.-J. Eichhorn, B. Voit *Spring 2010 239<sup>th</sup> ACS National Meeting & Exposition* in San Francisco, USA vom **21.03. – 25.03.2010**.

**Poster:**

“Characterization of thin polymer films on solid substrates by temperature-dependent spectroscopic vis-ellipsometry (T-ellipsometry)” M. Erber, K.-J. Eichhorn, B. Voit *Analytica* in München vom **01.04. - 04.04.2008.**

“Characterization of thin polymer films on solid substrates by temperature-dependent spectroscopic vis-ellipsometry (T-ellipsometry)” M. Erber, K.-J. Eichhorn, B. Voit *International Polymer Seminar* in Gliwice, Polen am **26.06.2008.**

“Determination of the molecular dynamics in thin polymer films using temperature dependent spectroscopic vis-ellipsometry (T-ellipsometry)” M. Erber, K.-J. Eichhorn, B. Voit *1<sup>st</sup> European School of Ellipsometry* in Ostuni, Italien vom **21.09. - 26.09. 2008.**

“Determination of the molecular dynamic in ultra thin polymer films” M. Erber, K.-J. Eichhorn, B. Voit, *8. IPF-Kolloquium: Multifunktionale Polymermaterialien* in Dresden vom **12.11. - 13.11.2008.**

“Study of the molecular dynamics in thin polymer films with different molecular architecture” M. Erber, U. Georgi, H. Komber, K.-J. Eichhorn, A. Serghei, F. Kremer, B. Voit, *Frontiers in Polymer Science, International Symposium Celebrating the 50<sup>th</sup> Anniversary of the Journal Polymer* in Mainz vom **07.06. – 09.06.2009.**

“In-situ monitoring of the growth of poly(N-isopropyl-acrylamide) (PNIPAAm) brushes by surface initiated room temperature ATRP” M. Erber, J. Stadermann, R. Schulze, J. Brandt, K.-J. Eichhorn, B. Voit, *8<sup>th</sup> International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME)* in Dresden vom **04.10. – 07.10.2009.**

“In-situ monitoring of the growth of poly(N-isopropyl-acrylamide) (PNIPAAm) brushes by means of total internal reflection ellipsometry (TIRE)” M. Erber, J. Stadermann, R. Schulze, K.-J. Eichhorn, B. Voit, *239<sup>th</sup> ACS-Meeting, Spring 2010 National Meeting & Exposition* in San Francisco, USA vom **21.03. – 25.03.2010.**

## Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe, die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von November 2006 – März 2010 am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. unter der wissenschaftlichen Betreuung von Frau Prof. Dr. Brigitte Voit angefertigt.

Bislang haben keine weiteren Promotionsverfahren stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 17. Juli 2008 in vollem Umfang an.

Dresden, den 31.03.2010

Handwritten signature of Michael Ehrlich in black ink.