

**Mikrophasenseparation von
photo-vernetzbaren Blockcopolymeren
in dünnen Filmen**



Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

an der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Katharina Tietz

aus Blankenburg

Göttingen 2014

Betreuungsausschuss

- Prof. Dr. Philipp Vana Makromolekulare Chemie, Institut für Physikalische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen
- Prof. Dr. Michael Buback Technische und Makromolekulare Chemie, Institut für
Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent:

- Prof. Dr. Philipp Vana Makromolekulare Chemie, Institut für Physikalische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent:

- Prof. Dr. Michael Buback Technische und Makromolekulare Chemie, Institut für
Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

- Prof. Dr. Peter Botschwina Theoretische Chemie, Institut für Physikalische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen
- Prof. Dr. Burkhard Geil Biophysikalische Chemie, Institut für Physikalische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen
- Jun.-Prof. Dr. Ricardo Mata Computerchemie und Biochemie, Institut für Physikalische
Chemie, Georg-August-Universität Göttingen
- PD Dr. Thomas Zeuch Physikalische Chemie II, Institut für Physikalische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: **15.12.2014**

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	V
ZUSAMMENFASSUNG	VIII
ABSTRACT	X
1 EINLEITUNG	12
2 THEORIE	15
2.1 RADIKALISCHE POLYMERISATION	15
2.2 COPOLYMERISATION	17
2.3 REVERSIBEL-DEAKTIVIERENDE RADIKALISCHE POLYMERISATION	17
2.3.1 Reversibler Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer (RAFT)	19
2.4 MOLMASSENVERTEILUNGEN	24
2.5 BLOCKCOPOLYMERE	28
2.5.1 Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren	30
2.5.2 Morphologien der Mikrophasenseparation	33
2.5.3 Weitere Einflussfaktoren bei der Mikrophasenseparation	36
2.5.4 Anwendung von Blockcopolymeren	37
2.6 DYNAMISCH MECHANISCHE ANALYSE	38
2.7 RASTERKRAFTMIKROSKOPIE	39
2.7.1 Messprinzip	39
2.7.2 Betriebsmodi	41
2.7.3 Bestimmung mechanischer Eigenschaften mittels AFM	42
2.7.4 Bildanalyse mit Hilfe der Leistungsspektraldichte-Funktion	45
2.8 PHOTOCHEMISCHE VERNETZUNG	46
2.8.1 Coumarin und seine Anwendungsgebiete	47
2.8.2 Photodimerisierung und Dimerspaltung	47
3 MOTIVATION	51
4 AUSWERTUNG UND DISKUSSION	53
4.1 COPOLYMERISATION DER COUMARIN-DERIVATE	53
4.1.1 Copolymerisation von MMA mit CMA	54
4.1.2 Homopolymerisation von CMA	63
4.1.3 Copolymerisation von BA mit CA	65
4.1.4 Übersicht verwendeter makroRAFT-Agenzien	70

4.2	BLOCKCOPOLYMERISATION.....	71
4.2.1	Herstellung von P(MMA-co-CMA)-b-PBA.....	72
4.2.2	Herstellung von P(MMA-co-CMA)-b-PBMA.....	82
4.2.3	Übersicht verwendeter Blockcopolymere.....	87
4.3	THERMISCHES VERHALTEN.....	88
4.4	BESTIMMUNG DER MIKROPHASENSEPARATION DER BLOCKCOPOLYMERSYSTEME MITTELS AFM.....	93
4.4.1	Untersuchung des Blockcopolymersystems P(MMA-co-CMA)-b-PBA.....	93
4.4.2	Untersuchung des Blockcopolymersystems P(MMA-co-CMA)-b-PBMA.....	106
4.5	EINFLUSS DER TEMPERBEDINGUNGEN AUF DIE MIKROPHASENSEPARATION.....	109
4.5.1	Defektdefinition für Probe P(MMA ₉₅ -co-CMA ₉)-b-PBA ₂₂₉ [VII].....	111
4.5.2	Abhängigkeit von der Temperzeit.....	112
4.5.3	Abhängigkeit von der Tempertemperatur.....	117
4.5.4	Defektentwicklung in Abhängigkeit von der Temperzeit und Temperatur.....	118
4.5.5	Fazit.....	122
4.6	BESTIMMUNG MECHANISCHER EIGENSCHAFTEN.....	123
4.6.1	Verwendung von <i>PeakForce-QNM</i> TM bei P(MMA ₃₉₀ -co-CMA ₂₉)-b-PBA ₄₂₆	123
4.6.2	Verwendung von <i>PeakForce-QNM</i> TM bei P(MMA ₃₉₀ -co-CMA ₂₉)-b-PBA ₅₂₆	126
4.6.3	Verwendung von <i>PeakForce-QNM</i> TM bei P(MMA ₉₅ -co-CMA ₉)-b-PBA ₂₂₉	128
4.6.4	Fazit.....	133
4.7	UV-INDUZIERTER DIMERISIERUNGSREAKTION UND DIMERSPALTUNG.....	134
4.7.1	Dimerisierung der Coumarin-Einheiten des BCPs P(MMA-co-CMA)-b-PBA.....	135
4.7.2	Dimerspaltung der Coumarin-Einheiten des BCPs P(MMA-co-CMA)-b-PBA.....	141
4.8	ERMITTLUNG DES ORDNUNGS-UNORDNUNGS-ÜBERGANGS.....	145
5	FAZIT UND AUSBLICK.....	149
6	EXPERIMENTALTEIL.....	153
6.1	CHEMIKALIEN.....	153
6.2	MONOMERE.....	153
6.3	INITIATOR.....	153
6.4	RAFT-AGENZ.....	153
6.5	SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE METHODEN.....	154
6.6	DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE.....	157
6.6.1	Synthese von 7-(2-Methacryloyloxyethoxy)-4-methylcoumarin (CMA) und 7-Acryloyloxyethoxy-4-methylcoumarin (CA).....	157
6.6.2	Polymerisationen.....	159
6.6.3	Probenpräparation, Messprobleme und Kalibrierung für AFM.....	160
6.6.4	Probenpräparation für UV/Vis.....	164

6.6.5	Durchführung der DMA-Experimente.....	164
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	166
ANHANG A	177
ANHANG B	181
ANHANG C	188
DANKSAGUNG	192
LEBENS LAUF FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.	

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl das Mikrophasenverhalten von Diblockcopolymeren mit eingebauten UV-vernetzbaaren Einheiten mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) als auch deren mechanische Eigenschaften und der Einfluss der Vernetzungen auf die Selbstorganisation in Blockcopolymeren untersucht.

Die phasenseparierenden Blockcopolymerensysteme wurden mittels der *Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer* (RAFT)-Polymerisation synthetisiert, wobei Coumarin-Derivate als UV-vernetzbaare Einheiten in eine Komponente des Blockcopolymeren eingebaut wurden. Bei der zunächst durchgeführten Untersuchung der RAFT-Copolymerisation von Coumarin-Derivaten und verschiedenen Monomeren stellte sich die Kombination von Methylmethacrylat (MMA) und 7-(2-Methacryloyloxyethoxy)-4-methylcoumarin (CMA) aufgrund der Molmassenkontrolle als erfolgsversprechendste heraus. Zur Begünstigung der Mikrophasenseparation (MPS) wurde das erhaltene Copolymer (makroRAFT-Agens) mit *n*-Butylacrylat (BA) bzw. Butylmethacrylat (BMA) für die Synthese von Blockcopolymerensystemen mit Blöcken gegensätzlicher Eigenschaften polymerisiert, wobei die jeweiligen Blocklängen und Molmassen variiert wurden.

Die MPS des Blockcopolymerensystems wurde mittels AFM dargestellt, wobei die vielfältige Morphologie wie z. B. Sphären, Zylinder und perforierte Lamellen von der Zusammensetzung der BCP abhängig ist. Der für die Ausbildung der Gleichgewichtsmorphologie entscheidende Temperprozess dauert bei einer Temperatur von 160 °C mindestens 12 h. Ein weiteres Indiz für die Phasenseparation der Polymere liefern die Ergebnisse der dynamisch mechanischen Analyse (DMA), womit zwei Glasübergangstemperaturen für die jeweiligen Blockcopolymeren bestimmt wurden. Für die mittels AFM und DMA bestimmten lokalen und globalen Elastizitätsmoduln wurde eine gute Übereinstimmung festgestellt. Die Untersuchung der MPS der Blockcopolymeren mit größeren Molmassen mittels in-situ-AFM-Messungen bei Temperaturen bis zu 210 °C zeigte einen stabilen phasenseparierten Zustand des Systems. Dagegen wurde bei Blockcopolymeren mit kleineren Molmassen und gleicher Zusammensetzung ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang bei Temperaturen $T > 140$ °C festgestellt.

Die reversible Vernetzung der Blockcopolymeren erfolgt durch die UV-Bestrahlung der Coumarin-Einheiten, die daraufhin eine [2+2]-Cycloaddition eingehen. Die

erfolgreiche Dimerisierung und Dimerspaltung wurde mittels AFM und UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen, wobei bei der UV-Bestrahlung der Blockcopolymeren eine hohe Effizienz für beide Reaktionen bei einer Temperatur von 125 °C festgestellt wurde. Die Vernetzung der Blockcopolymeren führt zu einer Zunahme der Elastizitätsmoduln mit zunehmender Bestrahlungszeit. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Selbstorganisation in den Blockcopolymeren durch die Vernetzungsreaktion verhindert wird und dadurch das System in einen Nichtgleichgewichtszustand versetzt werden kann.

Abstract

The micro-phase behavior of diblock copolymers with integrated UV-crosslinkable units has been investigated by atomic force microscopy (AFM) as well as their mechanical properties. Further, the influence of crosslinkers in the self-assembly in block copolymers was studied.

The phase separating block copolymer systems were synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. One component of the block copolymers were decorated with coumarin derivatives as UV-crosslinkable units. In the first investigation of RAFT copolymerization of coumarin derivatives and various monomers, the combination of methyl methacrylate (MMA) and 7-(2-methacryloyloxyethoxy)-4-methylcoumarin (CMA) turned out to be the most successful type due to the molar mass control. To favor the micro-phase separation (MPS), the resulting copolymer (macroRAFT-agent) was copolymerized with *n*-butylacrylate (BA) or butyl methacrylate (BMA) to synthesize block copolymer systems consisting of blocks with contrarily properties and also varying block lengths and molecular weights.

The micro-phase separation of block copolymer systems was investigated by AFM. The versatile morphologies like spheres, cylinders and perforated lamellas depend on the composition of the block copolymers. The deciding annealing process for the formation of the equilibrium morphology takes at least 12 h at a temperature of 160 °C. The results of dynamic mechanical analysis (DMA) provide further indication for phase separation of the polymers whereby for the respective block copolymers two glass transition temperatures were determined. For the local and global elastic moduli, which were determined by AFM and DMA, a good agreement was found. The investigation of the MPS of the block copolymers with larger molecular weights by in situ AFM measurements at temperatures up to 210 °C showed a stable phase separated state of the system. In contrast, for the block copolymers with smaller molecular weights and same composition an order-disorder transition at temperatures $T > 140$ °C has been found.

The reversible crosslinking of the block copolymers is carried out by UV irradiation of the incorporated coumarin units that undergo a [2+2]-cycloaddition. The successful dimerization and cleavage was investigated by AFM and UV/Vis spectroscopy. The UV irradiation of the block copolymers showed a high efficiency for both reactions at a temperature of 125 °C. The crosslinking of the block

copolymers leads to an increase in the moduli of elasticity with increasing irradiation time. Additionally, it could be shown that the self-assembly is prevented in the block copolymers by the crosslinking reaction and thereby the system can be transferred in a non-equilibrium state.

1 Einleitung

Seit Beginn des 20. Jahrhunderts haben die Entwicklung und der Einsatz synthetischer Kunststoffe mit ihren vielfältigen Eigenschaften zu einer wertvollen Ergänzung herkömmlicher Werkstoffe wie Stahl, Holz, Keramik, Glas, Papier und Baumwolle geführt. Seit den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts ist die Produktion weltweit von 1,7 Mio. Tonnen Kunststoffe auf 288 Mio. Tonnen im Jahr 2012 gestiegen.¹ Kunststoffe finden heutzutage größtenteils Verwendung in der Verpackungsindustrie, im Baugewerbe sowie in der Fahrzeug- oder Elektroindustrie. Weitere wichtige Anwendungsgebiete für Kunststoffe sind Sport, Freizeit, Möbel, Haushaltsgegenstände und Medizin.¹ Die Herstellung neuartiger Kunststoffe, die ihren Vorgängern in Eigenschaften, Anwendbarkeit und Funktionalität überlegen sind, erfordert intensive Forschung und Weiterentwicklung sowohl in der Industrie als auch in der Wissenschaft.

Die radikalische Polymerisation ist die bedeutendste Methode für die großtechnische Produktion von Kunststoffen, da sich mit ihr eine Vielzahl verschiedenster Monomere in unterschiedlichsten Polymerarchitekturen herstellen lassen. Dabei sind geringe Anforderungen an die Reinheit der Monomere und Lösungsmittel gestellt und die einfache Reaktionsführung ermöglicht die schnelle und kostengünstige Herstellung von einer Vielzahl von unterschiedlichsten Polymeren.² In den 1920er Jahren legte *Staudinger* mit seinen Theorien über den Aufbau von Kunststoffen die Grundlagen für die Erforschung der radikalischen Polymerisation.³⁻⁵ Von diesem Zeitpunkt an wurden auf dem Gebiet der Polymerforschung viele wichtige Fortschritte erzielt. Aufgrund der zahlreichen Vorteile dieser Polymerisationstechnik betrug der Anteil der mittels radikalischer Polymerisation produzierten Kunststoffe im Jahr 2009 etwa 45 % der weltweiten Gesamtproduktion von Polymeren und 40 % bei synthetischem Gummi.⁶

Heutzutage werden immer höhere Anforderungen an die Kunststoffe gestellt und stetig werden neue Anwendungsgebiete wie z. B. in der Nanotechnologie oder in der Medizin erschlossen.^{7,8} Der gezielte Aufbau von Polymeren und die exakte Kontrolle der molekularen Architektur wie Zusammensetzung, Topologie und Funktionalität (siehe Abbildung 1-1) hat damit eine steigende Bedeutung erfahren.⁹ Für die Herstellung neuartiger Materialien sind genaue Kenntnisse der

Struktur-Eigenschaftsbeziehungen notwendig sowie Polymerisationsverfahren, die eine exakte Kontrolle der molekularen Architektur eines Polymers ermöglichen.

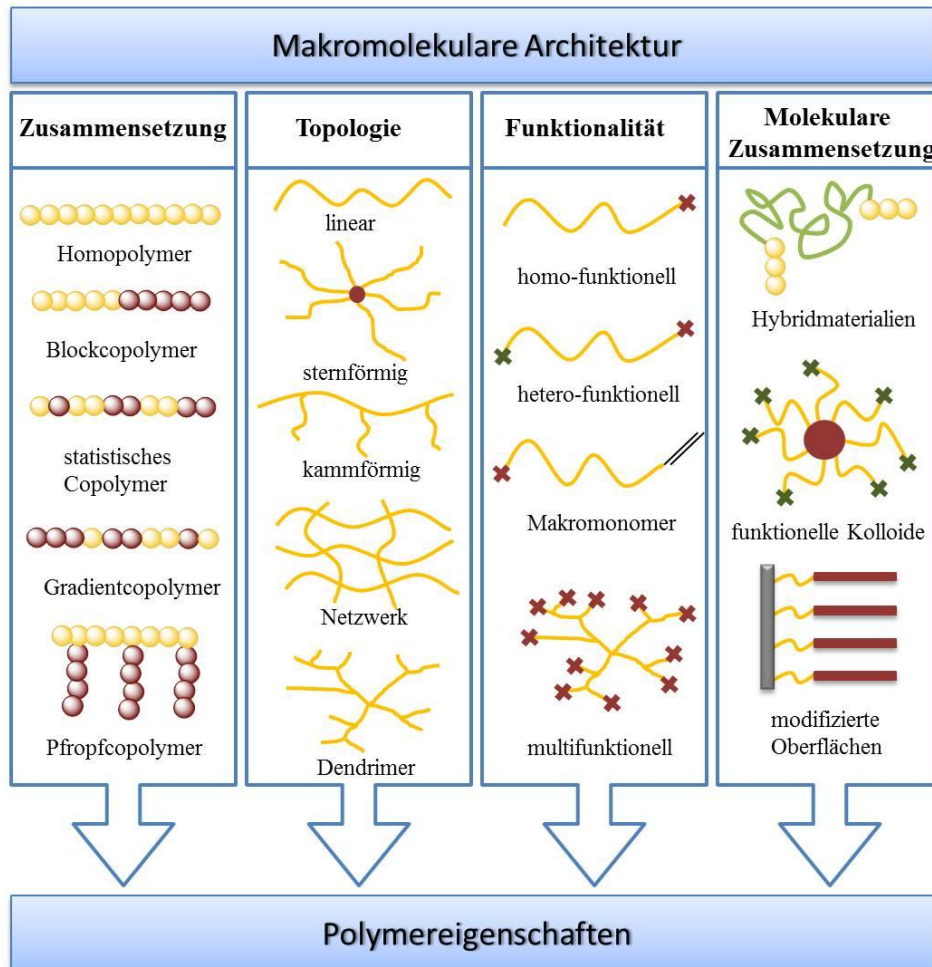


Abbildung 1-1 Mögliche Architekturen von Polymeren.

Durch die Nachteile der radikalischen Polymerisation wie z. B. ihre Unzulänglichkeit bestimmte Polymerstrukturen herzustellen, rücken kontrollierte Polymerisationstechniken wie die (an)ionische oder die reversibel-desaktivierenden radikalischen Polymerisationsmethoden (siehe Abschnitt 2.3) in den Vordergrund. *Szwarc* führte im Jahr 1956 als erster den Begriff der lebenden anionischen Polymerisation ein, wobei diese Polymerisationsmethode hohe Ansprüche an die Reaktionsbedingungen stellt.^{10,11} Im Gegensatz dazu wurden seit Mitte der 1980er Jahre eine Reihe neuer Polymerisationsverfahren wie die oben genannten reversibel-desaktivierenden radikalischen Polymerisationsmethoden (häufig auch kontrollierte Polymerisation) entwickelt, die sowohl die Vorteile der radikalischen Polymerisation als auch die Vorteile der kontrollierten Polymerisation nutzen. Eine dieser Methoden ist der Reversible Additions-

Fragmentierungs-Kettentransfer (RAFT)-Prozess.¹² Mit dieser Technik lassen sich wie bei allen kontrollierten Polymerisationsmethoden die Zusammensetzung, die Topologie, die Funktionalität der Polymere (siehe Abbildung 1-1) und bei der Synthese von Blockcopolymeren die Zahl der Blöcke, die Blocklängen und die Blocklängenverteilungen einstellen.¹³ Blockcopolymere haben in den letzten Jahren großes Interesse in der Forschung und Anwendung hervorgerufen, da sie aufgrund ihrer morphologischen Besonderheiten, die das Ergebnis von Mikrophasenseparation sind, einzigartige Eigenschaften zeigen. Dabei kommt es zur Entmischung der Blockkomponenten und geordnete, periodische Strukturen entstehen (siehe Abschnitt 2.5). Ein besonders anregendes Forschungsgebiet ist die Untersuchung der selbstanordnenden Nanostrukturierung von Blockcopolymeren in dünnen Filmen, wodurch die Blockcopolymere Anwendung in der Nanotechnik z. B. als Vorlage für den Aufbau von nanoskopischen Speichermedien finden.^{14,15} Die Blockcopolymere mit ihrer Vielzahl an unterschiedlichen Architekturen finden zahlreiche technische und medizinische Anwendungen.¹⁴ Für die Ermöglichung und Optimierung dieser und zahlreicher anderer Entwicklungen ist die Untersuchung der Blockcopolymerfilme aus der Sicht der Grundlagenforschung von großem Interesse. Die Erforschung der durch die eingeschränkte Topologie der Blockcopolymere hervorgerufenen Phänomene trägt zu einem besseren allgemeinen Verständnis der Polymere bei.

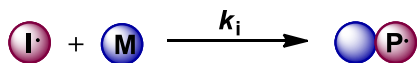
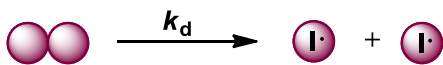
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden phasenseparierte Diblockcopolymere mit eingebauten photo-vernetzbaaren Einheiten mittels RAFT-Polymerisation hergestellt. Im Laufe der folgenden Kapitel werden die Blockcopolymere durch die Untersuchung der Topographie und der mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Außerdem wird gezeigt, wie die Vernetzung die Selbstorganisation in Blockcopolymeren und deren mechanische Eigenschaften beeinflusst.

2 Theorie

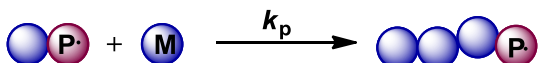
2.1 Radikalische Polymerisation

Die radikalische Polymerisation ist aufgrund ihrer Vielseitigkeit eines der wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Polymerwerkstoffen. Nahezu 50 % der großtechnisch produzierten Polymere werden auf diesem Wege hergestellt.² Der große Vorteil dieser Reaktion liegt in ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen. Die radikalische Polymerisation unterteilt sich in die vier Hauptreaktionsschritte Initiierung und Startreaktion, Propagation, Kettentransfer und Terminierung (Schema 2-1). Hierbei steht der Geschwindigkeitskoeffizient k_d für die Zerfallsreaktion, k_p für die Propagation, k_{tr} für die Transferreaktion und k_t für die Terminierung.

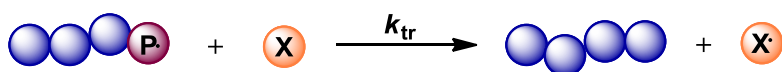
1) Initiierung und Startreaktion



2) Propagation

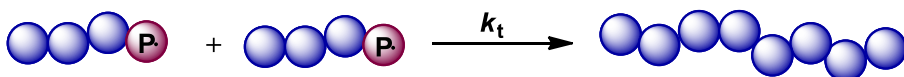


3) Kettentransfer

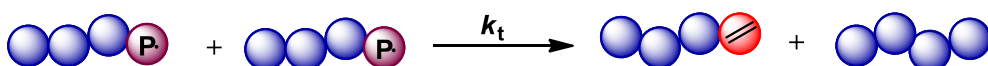


4) Terminierung

Rekombination



Disproportionierung



Schema 2-1 Reaktionsschema der radikalischen Polymerisation.

Bei der Initiierung oder dem Kettenstart wird zuerst das Initiatorradikal thermisch, elektrochemisch oder photochemisch in zwei Initiatorradikale homolytisch gespalten. Danach kann das Initiatorradikal an die Kohlenstoff-Doppelbindung des Monomers addieren, wobei die Radikalfunktion erhalten bleibt.

Bei der Propagation oder dem Kettenwachstum lagern sich Monomereinheiten an das Initiatorradikal an, wobei Oligomer- und Polymerketten entstehen. Bei der Terminierung oder dem Kettenabbruch kommt es zur Verringerung der Gesamtzahl der Radikale, da sie Rekombinations- und Disproportionierungsreaktionen eingehen können. Bei der Rekombination bilden beide Kettenradikale untereinander eine σ -Bindung aus und eine Polymerkette entsteht. Bei der Disproportionierung wird ein Wasserstoffatom von einem Kettenradikal auf das zweite übertragen, sodass sich zwei Polymerketten bilden. Dabei verfügt eine Polymerkette über eine polymerisierbare Doppelbindung und die zweite Polymerkette ist, wie bei der Rekombination, ein sog. totes Polymer. Der Kettenabbruch ist ein diffusionskontrollierter Schritt, bei dem sich die Radikale in räumlicher Nähe zueinander befinden müssen.

Neben dem Kettenwachstum und -abbruch kann es auch zu einem Kettentransfer kommen, bei dem die Radikalfunktion auf ein Molekül X (siehe Schema 2-1) übertragen werden kann. Dabei kann das Molekül X ein Monomer, Polymer, Lösungsmittel oder ein Kettentransferagens (engl.: *chain transfer agent*, CTA) darstellen. Im Gegensatz zur Kettenabbruchsreaktion wird die Reaktion jedoch nicht komplett beendet. Die Übertragung auf die Polymerketten findet nicht nur an den Kettenenden statt. Das Polymer kann auch entlang der wachsenden Kette angegriffen werden, wodurch es zur Bildung von Verzweigungen kommt. Diese Übertragungsreaktion kann intra- (sog. *backbiting*) und intermolekular erfolgen.¹⁶ Die Übertragungsreaktion hat keinen Einfluss auf die Wachstums- oder Abbruchgeschwindigkeit. Der größte Vorteil bei der Nutzung eines Übertragungsreagenz liegt in der Kontrolle der Molmassen und somit der Kontrolle über Materialeigenschaften.¹⁷

Zur Steigerung der Kontrolle über die Molmasse, Dispersität, Endgruppenfunktionalisierung und Polymerarchitektur kam es in den späten 1990er Jahren zu einem großen Forschungsinteresse im Bereich der reversibel-desaktivierenden radikalischen Polymerisationstechniken (RDRP), auf die in Abschnitt 2.3 eingegangen wird.

2.2 Copolymerisation

Copolymerisation nennt man die gemeinsame Polymerisation von zwei oder mehr chemisch verschiedenen Monomeren. Der Mechanismus der Copolymerisation ist dem der Homopolymerisation sehr ähnlich, aber durch die unterschiedlichen Reaktivitäten der Monomere untereinander können verschiedene Typen von Copolymeren entstehen (siehe Abbildung 2-1). Das statistische Copolymer besteht

aus einer zufälligen Verteilung der beiden Monomere A und B im Copolymer, wohingegen sich das alternierende Copolymer aus einer regelmäßigen Anordnung der Monomere entlang der Kette zusammensetzt. Das Gradienten-copolymer ähnelt dem statistischen Copolymer, wobei sich der Anteil eines Monomers im

Verlauf der Kette verändert. Blockcopolymeren bestehen aus längeren Sequenzen eines Monomers in der Kette (siehe Abschnitt 2.5). Bei den Pfropfcopolymeren werden Blöcke eines Monomers B auf das Rückgrat eines Monomers A aufgepfropft.

Ein Vorteil der Copolymerisation besteht in der Einbringung der Polyeigenschaften der beteiligten Monomere in das Copolymer. Dabei kann bereits ein geringer eingebauter Anteil ausreichen, um eine gewünschte Eigenschaft zu erreichen, wie beispielsweise beim Einbau von Isopren in Polyisobutylen zur Ermöglichung der Vulkanisation zum Butylkautschuk.¹⁸ In der vorliegenden Arbeit wird ein geringer Monomeranteil von Coumarin in das Copolymer eingebaut, um eine Vernetzung des Polymers zu ermöglichen.

statistische Copolymeren

-A-A-B-A-B-B-B-A-

alternierende Copolymeren

-A-B-A-B-A-B-A-B-

Gradienten-copolymeren

-A-A-A-B-A-B-A-A-B-B-B-

Blockcopolymeren

-A-A-A-A-A-B-B-B-B-

Pfropfcopolymeren

-A-A-A-A-A-A-A-A-
 | |
 B B
 | |
 B B
 | |
 B B

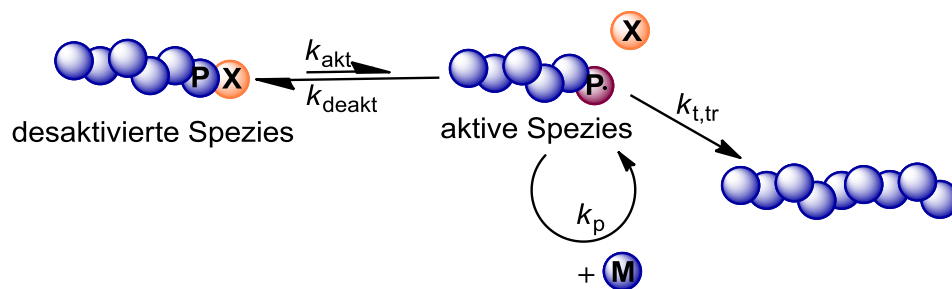
Abbildung 2-1 Verschiedene Typen von Copolymeren bestehend aus dem Monomer A und B.

2.3 Reversibel-Desaktivierende Radikalische Polymerisation

In der Literatur existieren unterschiedliche Bezeichnungen für Polymerisationstechniken, die ein einheitliches Polymer liefern. Die IUPAC definierte im Jahr 2009 den Begriff reversibel-desaktivierende radikalische

Polymerisation (engl.: *reversible-deactivation radical polymerization*, RDRP) zum Oberbegriff dieser Techniken, die vorher bekannt waren als z. B. lebende oder kontrollierte Polymerisationen.¹⁹ Szwarc führte im Jahr 1956 als erster den Begriff *lebende Polymerisation* für anionische Polymerisationen ein.^{10,11,20} Der große Vorteil bei der (an)ionischen Polymerisation ist die Darstellung einheitlicher Polymere mit vorbestimmten Molmassen und niedrigen Dispersitäten ohne das Auftreten irreversibler Abbruchreaktionen. Des Weiteren finden keine Übertragungsreaktionen statt (Voraussetzung hierfür ist das Fehlen von Verunreinigungen).

Die wichtigsten Vertreter der RDRP sind vor allem die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP),²¹⁻²⁴ die Atom-Transfer radikalische Polymerisation (ATRP)^{9,25,26} und die Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer (RAFT)- Polymerisation^{27,28}. Der RDRP-Technik liegt das Prinzip zugrunde, die propagierenden Ketten durch Zugabe eines Reagenz reversibel zu deaktivieren. Die Deaktivierung kann dabei durch eine *reversible Terminierung* (NMP und ATRP) oder durch einen *reversiblen Kettentransfer* (RAFT) erreicht werden. Das zugegebene Reagenz lagert sich reversible an die Radikalspezies an, wodurch eine desaktivierte Spezies entsteht, die keine weiteren Monomere addieren kann. Somit liegt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen einer aktiven (freie Radikale) und einer desaktivierten Spezies vor (Schema 2-2).



Schema 2-2 Dynamisches Gleichgewicht des RDRP-Prinzips.

Bei der ATRP und der NMP liegt das dynamische Gleichgewicht immer auf der Seite der desaktivierten Spezies, wodurch die Anzahl der propagationsfähigen Radikale in der Polymerisation stark reduziert wird. Abbruch- und Übertragungsreaktionen werden hierbei nicht vollständig unterdrückt, aber durch die niedrige Radikalkonzentration finden diese Reaktionen nur selten statt. Der abweichende Mechanismus der RAFT-Polymerisation wird in Abschnitt 2.3.1 näher erläutert.

Die RDRP verbindet die Vorteile einer konventionellen radikalischen Polymerisation (wie z. B. schnelle und einfache Reaktionsführung) mit den Vorteilen einer kontrollierten Polymerisation (wie z. B. Einfluss auf Dispersität). Bei den RDRP-Techniken bleibt das aktivierbare Zentrum an den Ketten nach Abbruch der Polymerisation oder nach vollständigem Verbrauch des Monomers erhalten. Somit können bestimmte funktionelle Gruppen in die Polymere eingebaut werden oder es können weitere Polymerisationen an den Ketten durchgeführt werden. Insgesamt ermöglicht die RDRP die Herstellung von Polymeren mit engen Molmassenverteilungen und eine Vielzahl komplexer Polymerstrukturen wie z. B. Blockcopolymere.^{29,30}

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich mit der RAFT-Polymerisation gearbeitet wurde, wird diese Polymerisationstechnik sehr ausführlich im folgenden Abschnitt besprochen.

2.3.1 Reversibler Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer (RAFT)

Der Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer (RAFT)-Prozess wurde im Jahr 1998 von der *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO)* vorgestellt.¹² Moad *et al.* haben seitdem in vier ausführlichen Reviews die Entwicklungen und Vorzüge der RAFT-Polymerisation durch die zahlreichen, unterschiedlich forschenden Arbeitsgruppen zusammengefasst.^{28,31-33} Die RAFT-Polymerisation ist in Bezug auf einsetzbare Monomere und Reaktionsbedingungen eine der vielseitigsten Techniken der RDRP.^{31,32,34-36} Durch die sehr hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen erlaubt die RAFT-Polymerisation die Herstellung hochfunktionalisierter Materialien.³⁷ Weiterhin können Polymere mit komplexen Strukturen wie zum Beispiel Block-, Stern- und Pfropfpolymere erzeugt werden.^{27,29,38-40} Die RAFT-Polymerisation ist in Dispersions- oder Emulsionspolymerisation, in Substanz, in superkritischen Lösungsmitteln oder auch in wässrigen Lösungen durchführbar.⁴¹⁻⁴⁵

Die Kontrollagenzien in der RAFT-Polymerisation sind in der Regel Reagenzien aus der Gruppe der Thiocarbonylthio-Verbindungen. Die allgemeine Struktur wird in der Abbildung 2-2 gezeigt. Dabei kennzeichnet R die Abgangsgruppe und Z die stabilisierende Gruppe.^{46,47}

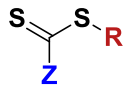
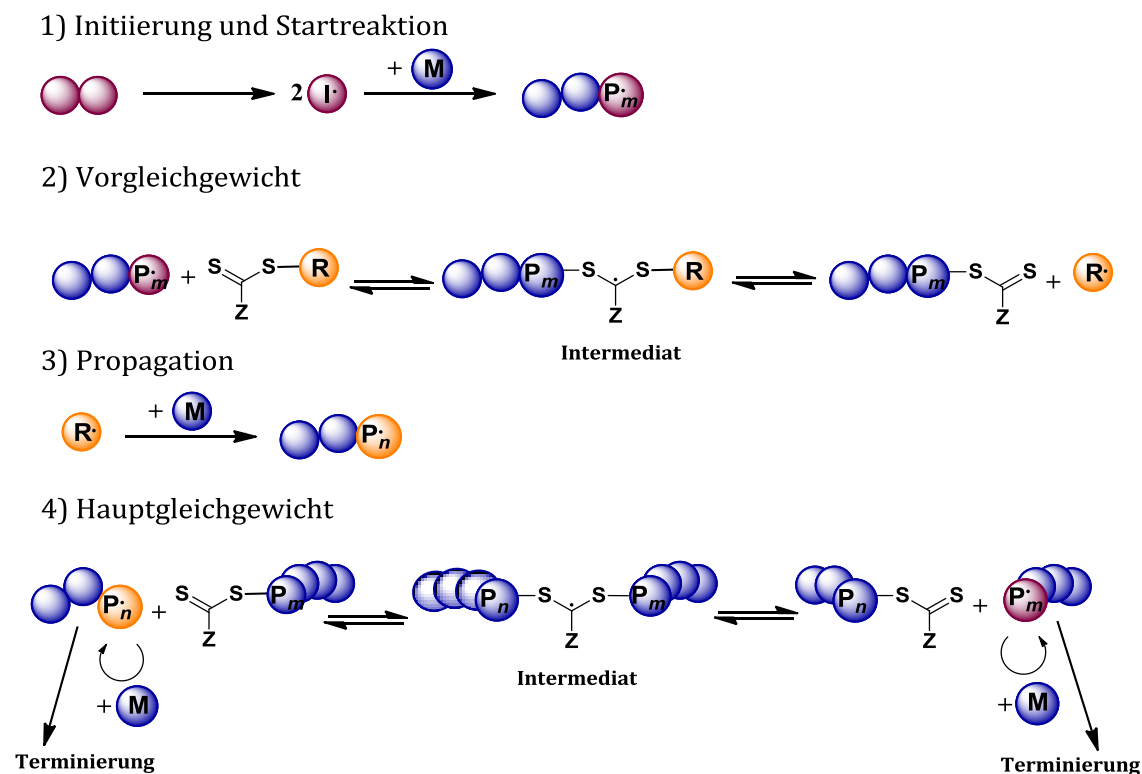


Abbildung 2-2 Allgemeine Strukturformel des RAFT-Agens.

Der Ablauf der RAFT-Polymerisation entspricht in den grundlegenden Reaktionsschritten dem einer konventionellen radikalischen Polymerisation (Initiierung, Wachstum, Terminierung). Allerdings wird dem Polymerisationssystem noch das oben beschriebene RAFT-Agens hinzugegeben. In Schema 2-3 sind die elementaren Reaktionsschritte des allgemein akzeptierten Mechanismus der RAFT-Polymerisation dargestellt.



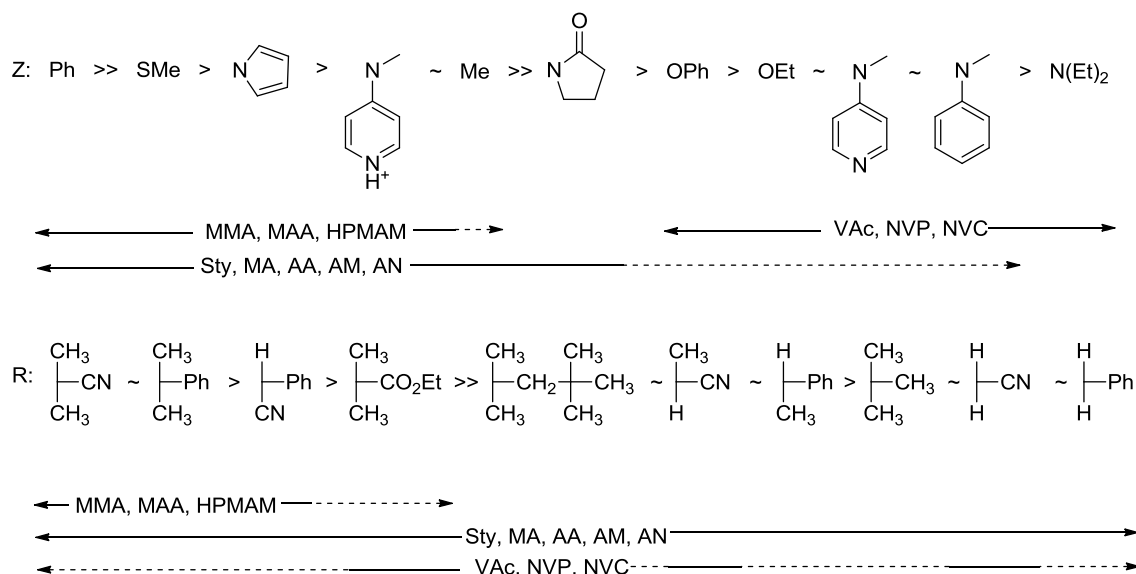
Schema 2-3 Der allgemeine Mechanismus der RAFT-Polymerisation.

Am Anfang der Polymerisation entstehen durch den Zerfall eines Initiatorradikals Radikale, die durch Addition an Monomermoleküle wachsende Polymerketten starten (Initiierung/Startreaktion). Diese Makroradikale addieren schnell an die reaktive Kohlenstoff-Schwefel-Bindung der Thiocarbonylthio-Funktion des RAFT-Agens (Vorgleichgewicht) und es entsteht ein intermediäres RAFT-Radikal. Die Z-Gruppe des RAFT-Agens soll zum einen die Reaktivität der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung für den Radikalangriff erhöhen und zum anderen das entstandene RAFT-

Radikal stabilisieren. Bei einer zu starken Stabilisierung kann es sein, dass es zu einer Retardierung der Reaktion kommt, da die Fragmentierung der R-Gruppe verzögert passiert.

Das RAFT-Intermediat kann nun die Rückreaktion der Addition eingehen oder es kann die Abgangsgruppe R abgespalten werden und ein makroRAFT-Agens (makromolekulares RAFT-Agens) bleibt zurück. Die R-Gruppe kann dann durch Reaktion mit weiteren Monomermolekülen die Polymerisation reinitiiert und eine neue propagierende Kette starten, die wiederum an ein RAFT-Agens addiert. Um diese Reaktionsbedingungen zu erreichen, muss die R-Gruppe sowohl eine gute Abgangsgruppe im Vergleich zur Polymerkette sein, als auch das eingesetzte Monomer gut reinitiiert werden können. Die Fragmentierung der R-Gruppe läuft umso schneller ab, desto stabiler das durch die Fragmentierung gebildete Radikal ist. Darum eignen sich als R-Gruppe besonders elektrophile oder über große Substituenten verfügbare Verbindungen.⁴⁸ Damit die R-Gruppe schnell an das Monomer addiert und eine gute Initiierung neuer Ketten gegeben ist, sollte die R-Gruppe passend zum verwendeten Monomer gewählt werden. Ansonsten steigt die Wahrscheinlichkeit für Abbruchreaktionen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Effektivität des RAFT-Agens von der Übertragungskonstante abhängig ist, die wiederum durch die Wahl der R- und Z-Gruppe bestimmt wird sowie der Wahl des Monomers.^{12,38} Weiterhin ist die Substanzklassenwahl des RAFT-Agens entscheidend, wobei man zwischen Dithioester, Xanthaten (auch als MADIX- *Macromolecular Design via the Interchange of Xanthate* bezeichnet), Dithiocarbamaten und Trithiocarbonaten unterscheidet.^{28,32,49-52} Zur Planung einer RAFT-Polymerisation ist die Wahl des passenden RAFT-Agens von entscheidender Bedeutung. Eine Übersicht über geeignete RAFT-Agenzien für unterschiedliche Monomere veröffentlichten Moad *et. al* (Schema 2-4).^{27,48}



Schema 2-4 Überblick passender RAFT-Gruppen für verschiedene Monomere.²⁷

Sobald das ursprüngliche RAFT-Agens durch die Reinitiiierung der R-Gruppen aufgebraucht ist, ist das Vorgleichgewicht überwunden. In dem Hauptgleichgewicht reagiert das makroRAFT-Agens. Hierbei findet ein schneller Austausch von wachsenden Ketten und solchen, die an ein RAFT-Agens gebunden sind, statt. Dieser Mechanismus führt zu einer Angleichung der Wachstumswahrscheinlichkeit aller Ketten, wodurch eine enge Molmassenverteilung entsteht.²⁷ Daraus ergibt sich, dass der Anstieg des Zahlenmittels der Molmasse direkt proportional zum Umsatz ist.

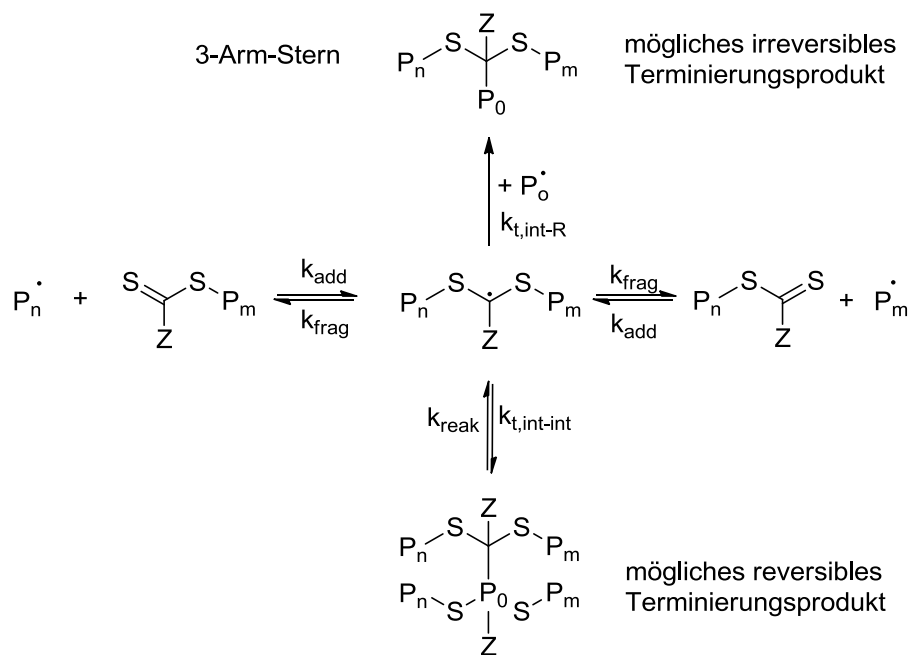
Am Ende der Polymerisation besitzt eine große Mehrheit der Makromoleküle die Thiocarbonylthio-Gruppe am einen und die R-Gruppe am anderen Ende der Kette. Die Polymerketten mit den RAFT-Endgruppen werden als lebende Ketten bezeichnet, wohingegen die Ketten, die durch Terminierung entstehen, tote Ketten genannt werden. Das Verhältnis von lebenden zu toten Polymerketten kann durch das Verhältnis der Konzentration des RAFT-Agens zur Konzentration der durch den Initiatorzerfall initiierenden Radikale gesteuert werden.³¹ Die lebenden Polymerketten können als makroRAFT-Agenzien in weiteren Polymerisationen reaktiviert werden, wodurch unter anderem die Herstellung von Blockcopolymeren ermöglicht wird.²⁷

Die Kinetik der RAFT-Polymerisation gleicht im Idealfall der einer konventionellen radikalischen Polymerisation und die Konzentration der propagierenden Radikale wird nicht verändert. Somit laufen Kettenwachstum und Kettenabbruch in der

RAFT-Polymerisation mit der gleichen Geschwindigkeit wie in der konventionellen radikalischen Polymerisation ab. Für das ideale Verhalten der RAFT-Polymerisation wäre es erforderlich, dass die R-Gruppe dieselbe Reaktivität wie ein propagierendes Makroradikal aufweist. Da dies nur in Näherung zutrifft, müssen einige Betrachtungen bezüglich des RAFT-Vorgleichgewichts und dem Einfluss der R-Gruppe gemacht werden. Die Initialisierung beschreibt den Verbrauch des RAFT-Agens mit der ursprünglichen Abgangsgruppe.⁵³ Während der Initialisierung wird die ursprüngliche Abgangsgruppe R durch propagierende Radikale ersetzt. Wenn die Abgangsgruppe R schlechter stabilisiert wird als das propagierende Radikal, besteht eine größere Wahrscheinlichkeit, dass das RAFT-Intermediat zurück in das ursprüngliche RAFT-Agens und das propagierende Radikal zerfällt. Daraus folgt, dass während der Initialisierung nicht alle Ketten gleichmäßig wachsen und bei niedrigem Umsatz das Zahlenmittel der Molmasse der Polymerketten über dem aufgrund der RAFT-Polymerisation erwarteten Wert liegt. Dieses Verhalten wird als Hybridverhalten bezeichnet.

Wenn der Geschwindigkeitskoeffizient für die Propagation der Abgangsgruppe groß ist, dann kann ein schneller Übergang zum Hauptgleichgewicht stattfinden.⁵³ Es muss darauf geachtet werden, dass das aus der Abgangsgruppe entstehende Radikal genügend reaktiv für eine Reinitiierung ist. Ist dies nicht der Fall, kann es aufgrund von Terminierungsreaktionen zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit und zu einer langen Induktion in der Anfangsphase der Polymerisation kommen.⁵⁴

Neben der Möglichkeit einer RAFT-bedingten Induktion gibt es einen weiteren beobachteten Effekt, der eine Verzögerung bei der Polymerisation aufweisen kann. Dieser Effekt wird als Retardierung bezeichnet. Dabei nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit mit zunehmender RAFT-Agens-Konzentration ab.⁵⁵ Schema 2-5 zeigt zwei unterschiedliche Mechanismen, die zur Retardierung führen können.



Schema 2-5 Darstellung der Reaktionen, die zum Effekt der Retardierung führen können.⁵⁶

Der erste Fall beschreibt die reversible Terminierungsreaktion zweier RAFT-Intermediate.⁵⁷⁻⁵⁹ Im zweiten Fall kann das RAFT-Intermediat in einer irreversiblen Terminierungsreaktion mit einem weiteren Polymerradikal reagieren, wobei ein 3-Arm-Stern gebildet wird.⁵⁹⁻⁶² Durch die irreversible Terminierung wird die Radikalkonzentration kleiner, was wiederum die Retardierung verursacht. Bei der RAFT-Polymerisation konnten aber bis heute keine 3-Arm-Sterne nachgewiesen werden, wodurch es zur Annahme eines dritten Falls kam. Dabei reagiert der entstandene 3-Arm-Stern mit einem propagierenden Radikal, es entsteht wieder das RAFT-Intermediat und eine tote Kette.^{63,64}

2.4 Molmassenverteilungen

Synthetische Polymere besitzen im Gegensatz zu biologischen Systemen keine einheitlichen Molmassen. Zur Beschreibung der Molmassenverteilung werden verschiedene charakteristische Kenngrößen verwendet. Eine wichtige Kenngröße ist das Zahlenmittel der Molmasse \bar{M}_n , das aus dem Stoffmengenanteil der Moleküle x_i der Kettenlänge i und der Molmasse der Moleküle M_i mit der Kettenlänge i berechnet wird. Die Berechnung von \bar{M}_n wird in Gleichung (1) dargestellt.

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (1)$$

Dabei kann der Stoffmengenanteil auch über die Zahl der Moleküle N_i der Kettenlänge i ausgedrückt werden. Das Gewichtsmittel der Molmasse \bar{M}_w stellt eine weitere wichtige Kenngröße dar. Die Berechnung erfolgt aus dem Gewichtsmittel der Moleküle w_i mit der Kettenlänge i und der Molmasse M_i mit der Kettenlänge i und wird in Gleichung (2) dargestellt.

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (2)$$

Je ähnlicher die Molmassen der einzelnen Polymerketten sind, desto näher liegen die Werte für \bar{M}_n und \bar{M}_w beieinander. Der Quotient aus Gewichts- und Zahlenmittel einer Molmassenverteilung ist ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung und wird mit der Kenngröße Dispersität \mathcal{D} gekennzeichnet (siehe Gleichung (3))

$$\mathcal{D} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (3)$$

Biologische Makromoleküle, die eine einheitliche Kettenlänge besitzen, haben einen Dispersitätswert von $\mathcal{D} = 1$. Je größer der Dispersitätswert wird, desto breiter wird die Molmassenverteilung.

Die Dispersität kann auch mit dem mittleren Polymerisationsgrad \bar{P}_n ausgedrückt werden, wenn sich die Molmassenverteilung einer Poisson-Verteilung nähert, wie z. B. bei der RDRP.

$$\mathcal{D} = 1 + \frac{1}{\bar{P}_n} \quad (4)$$

Der Polymerisationsgrad beschreibt die Kettenlänge in Monomereinheiten (siehe Gleichung (5)).

$$\bar{P}_n = \frac{X \cdot [M]_0}{[I]_0} \quad (5)$$

Dabei stellt X den Monomerumsatz, $[I]_0$ und $[M]_0$ die Anfangskonzentration des Initiators und des Monomers dar.

Die Terminierungsart hat einen großen Einfluss auf den resultierenden Dispersitätswert. Bei einer radikalischen Polymerisation unter stationären Bedingungen wird im Fall einer Terminierung der Radikale über Kombination eine Dispersität von 1,5 und bei einer Terminierung über Disproportionierung eine Dispersität von 2 erwartet.^{65,66} Die Monomer- und Initiatorkonzentration sowie die Temperatur sind aber bei einer radikalischen Polymerisation nur näherungsweise konstant, wodurch ein Dispersitätswert von $\mathcal{D} > 1,5$ erwartet wird. Der Vorteil der RDRP liegt in der guten Molmassenkontrolle, wodurch eine niedrige Dispersität ($\mathcal{D} < 1,5$) erwartet wird. Die Polydispersität ist somit ein Gütekriterium für die Polymerisationskontrolle.⁶⁵ Bei einer typischen RAFT-Polymerisation werden Dispersitäten zwischen 1,1 und 1,2 erwartet.¹²

Für die ideale, kontrollierte RAFT-Polymerisation ist eine Berechnung der theoretischen Molmasse nach Gleichung (6) möglich:³¹

$$\bar{M}_n^{\text{theo}} = \frac{X \cdot [M]_0 \cdot M_{\text{Monomer}}}{[\text{RAFT}]_0} + M_{\text{RAFT}}. \quad (6)$$

Die Anzahl der Polymerketten entspricht hierbei der Anzahl der lebenden Zentren und wird durch die Konzentration des Kontrollagens wiedergegeben. Weiterhin ist festzuhalten, dass der Anstieg des Zahlenmittels der Molmasse direkt proportional zum Umsatz X ist. Da jede Kette eine RAFT-Einheit trägt, muss die Molmasse des RAFT-Agens M_{RAFT} berücksichtigt werden.

Durch Terminierung kann es bei der RAFT-Polymerisation zur Bildung von toten Polymerketten kommen. Die Anzahl der toten Ketten ist abhängig von der Anfangskonzentration des Initiators $[I]_0$, der Initiatoreffizienz f , dem Geschwindigkeitskoeffizienten des Initiatorzerfalls k_d , der Reaktionszeit t und der Anzahl der bei der Terminierung gebildeten Polymerketten d . Die Terminierung kann bei der Berechnung der theoretischen Molmasse durch Einbau der Parameter in Gleichung (6) berücksichtigt werden und es folgt:

$$\bar{M}_n^{\text{theo}} = \frac{X \cdot [M]_0 \cdot M_{\text{Monomer}}}{[\text{RAFT}]_0 + [I]_0 \cdot d \cdot f \cdot (1 - e^{-k_d \cdot t})} + M_{\text{RAFT}} \quad (7)$$

Bei vielen RAFT-Polymerisationen ist die Zahl der initiierenden Radikale im Verhältnis zu der RAFT-Konzentration vernachlässigbar klein, weshalb das tote Polymer bei der Berechnung der theoretischen Molmasse in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurde. Die Berechnung der theoretischen Molmasse erfolgte in dieser Arbeit nach Gleichung (22).

Bei der Copolymerisation von zwei Monomeren A und B wurde für die Berechnung der theoretischen Molmasse Gleichung (8) verwendet:

$$\bar{M}_n^{\text{theo}} = \frac{X \cdot ([M_A]_0 \cdot M_A) + ([M_B]_0 \cdot M_B)}{[\text{RAFT}]_0} + M_{\text{RAFT}} \quad (8)$$

wobei M_A und M_B die Molmassen der Monomere A und B darstellen und X den Gesamtumsatz.

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist eine wichtige Methode zur Bestimmung von Molmassenverteilungen. Die stationäre Phase besteht aus einem porösen, gequollenen Polymernetzwerk mit breiter Porengrößenverteilung. Das gelöste Polymer durchläuft diese Säule mit einer konstanten Flussrate bei einer konstanten Temperatur. Die Fraktionierung erfolgt durch das unterschiedliche hydrodynamische Volumen V_h der Polymermoleküle. Das Volumen wird aus der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ und der Molmasse M berechnet und durch Gleichung (9) beschrieben:

$$V_h = [\eta] \cdot M. \quad (9)$$

Je größer das hydrodynamische Volumen eines Moleküls ist, desto geringer ist die Retentionszeit in der Säule. Die Polymerketten können nach der Separation unterschiedlich detektiert werden, z. B. durch die Veränderung des Brechungsindex (RI) oder UV-Absorption. Die Molmassenverteilung wird in einem GP-Chromatogramm in logarithmierter Form aufgetragen.⁶⁷

Da die GPC eine Relativmethode ist, muss das System mit einem passenden Standard kalibriert werden. Sollte keine passende Kalibrierungskurve für das zu untersuchende Polymer zur Verfügung stehen, kann das System universell kalibriert werden.⁶⁸ Dabei wird das zu untersuchende Polymer mit den *Mark-Houwink-Parametern* K und a eines bekannten Polymers kalibriert.

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (10)$$

Die Mark-Houwink-Parameter müssen für jedes Polymer-Lösungsmittel-Paar empirisch bestimmt werden, wobei K von dem verwendeten Monomer anhängig ist und a beschreibt die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel. Die Mark-Houwink-Parameter sind für eine große Anzahl an Polymeren bekannt und können somit für eine universelle Kalibrierung benutzt werden. Durch die vorangegangenen Annahmen kann folgende Gleichung abgeleitet werden:⁶⁹

$$\log M_2 = \frac{1}{1 + a_2} \log \frac{K_1}{K_2} + \frac{1 + a_1}{1 + a_2} \log M_1. \quad (11)$$

wobei der Index 1 zu dem bekannten Polymer für die Kalibration gehört und der Index 2 zu dem zu untersuchenden Polymer. Grundvoraussetzung für die Bestimmung der Molmassen der Polymere sind bekannte Mark-Houwink-Parameter. Wenn dies nicht der Fall ist, kann die Molmasse der Polymere beispielsweise auch durch Viskositätsmessungen oder Lichtstreuendetektoren bestimmt werden.^{70,71}

2.5 Blockcopolymere

Blockcopolymere (BCP) sind Makromoleküle, die aus mindestens zwei Blöcken kovalent miteinander verbundener Homopolymere oder Copolymere aufgebaut sind. Durch diese sequentielle Verknüpfung können Blockcopolymere im Vergleich zu den sie bildenden Homopolymeren ein völlig neues Eigenschaftsprofil erhalten. Entsprechend der Anzahl der Blöcke handelt es sich um Diblock-, Triblock- und Multiblockcopolymere. Es gibt viele unterschiedliche Möglichkeiten die Blöcke anzuordnen. In Abbildung 2-3 werden die möglichen Sequenzmuster durch Anzahl der Monomerbausteine und Topologie (linear und verzweigt) klassifiziert.^{72,73} Jede farbliche Kette repräsentiert einen Block bestehend aus einer linearen Polymerkette eines Monomerbausteins, wobei drei unterschiedliche Monomerbausteine A, B und C dargestellt sind (blau, rot und grün).

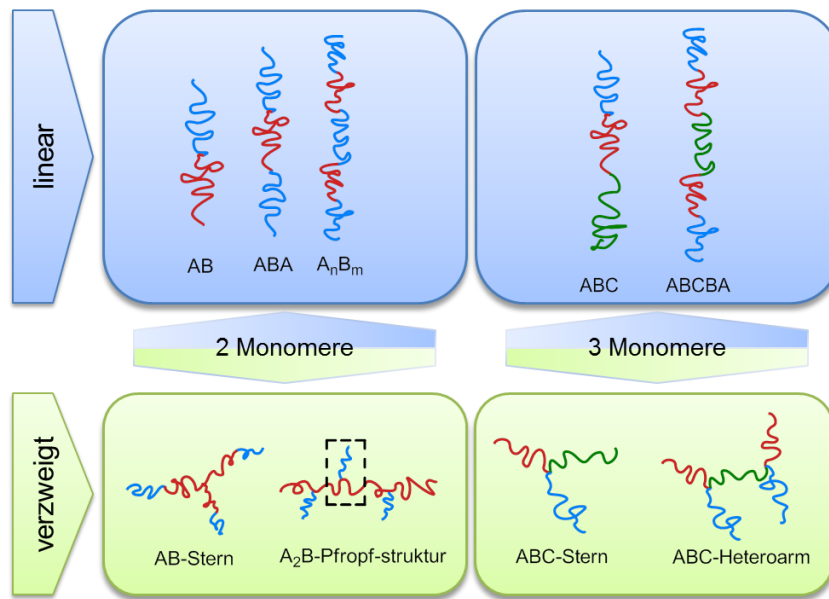


Abbildung 2-3 Blockcopolymerarchitekturen.

Durch definierte Synthesemöglichkeiten können verschiedene Eigenschaftskombinationen, wie plastisch-elastisch (hart-weich) oder hydrophil-hydrophob erzielt werden.^{29,74–76} Es sind drei Methoden zur Herstellung von Blockcopolymeren bekannt:^{2,77}

- Bei der *sequentiellen Monomeraddition* fungiert der entstandene Polymerblock A als Makroinitiator für die Polymerisation des zweiten Monomers B usw. Dabei führt der monofunktionelle Polymerisationsstart in zwei Stufen zu AB-Strukturen und in drei Stufen zu ABA- oder ABC-Strukturen. Die Herstellung von ABA-Strukturen ist jedoch auch in zwei Stufen durch Einsatz eines bifunktionellen Initiators möglich.
- Die Kopplung von zwei unterschiedlich funktionalisierten Homopolymeren ermöglicht die Bildung von Di-, Tri- bis zu Multiblockcopolymeren sowie Sternkopolymeren. Dabei werden die einzelnen Polymerblöcke separat hergestellt, um sie anschließend in einer Kupplungsreaktion miteinander zu verbinden.
- Die *site-transformation* ist eine Variante der sequentiellen Monomeraddition, wobei diese Variante durch die Reaktivitätsunterschiede der Monomere in mehreren Stufen durchgeführt werden muss. Sie ermöglicht die Kombination verschiedener Mechanismen zur Realisierung von völlig neuen Blockkombinationen.

Die Synthese von Blockcopolymeren ist ein wichtiger Aspekt der RDRP. Zunächst war die Synthese von Blockcopolymeren nur der anionischen Polymerisation vorbehalten. Diese hat aber den Nachteil, sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen und auch nur für eine begrenzte Anzahl von Monomeren anwendbar zu sein. Durch die Entwicklung neuer Alternativen können inzwischen alle kontrollierten Reaktionsverfahren eingesetzt werden. Sie bieten ebenfalls die Möglichkeit der Synthese von Blockcopolymeren unterschiedlichster Architekturen, besitzen den Vorteil der einfachen Reaktionsführung und weisen eine große Anzahl anwendbarer Monomere auf.

2.5.1 Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren

In Blockcopolymeren sind die unterschiedlichen Polymersegmente kovalent miteinander verbunden, sodass eine Entmischung der unverträglichen Komponenten nur im Bereich der Längenskalen der Polymerketten stattfinden kann. Somit kommt es zur Mikrophasenseparation (MPS). Die Dimension dieser sich bildenden Mikrodomänen liegt bei ca. 10 bis 100 nm.⁷⁶

Um die MPS besser verstehen zu können, wird in diesem Abschnitt zuerst die Mischbarkeit von Polymeren erklärt. Die Mischbarkeit zweier Polymere ist abhängig von der Differenz der Gibbs-Energie ΔG_m zwischen dem phasenseparierten (zweiphasig) und dem homogenen Zustand (einphasig) beider Polymere. Diese Differenz muss für die Mischbarkeit einen negativen Wert annehmen (siehe Gleichung (12)).⁷⁸

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m. \quad (12)$$

Hierbei ist ΔH_m die Mischungsenthalpie, ΔS_m die Mischungsentropie und T die Temperatur. Die Mischungsenthalpie resultiert aus der Wechselwirkung der miteinander in Kontakt tretenden Moleküle, die attraktiv oder repulsiv sein kann. Die Entropie beschreibt das Bestreben der Komponenten, möglichst viele Anordnungen annehmen zu können. Sie begünstigt die Bildung einer Mischphase. Die Mischungsenthalpie und Mischungsentropie können nach der Flory-Huggins-Theorie wie folgt beschrieben werden:^{77,78}

$$\Delta H_m = RT\chi\Phi_A\Phi_B, \quad (13)$$

$$\Delta S_m = -R \left(\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B \right). \quad (14)$$

Dabei sind Φ_A und Φ_B der Volumenanteil, N_A und N_B der Polymerisationsgrad der Blöcke A und B, R ist die Gaskonstante und χ der Entmischungsparameter (oder auch Flory-Huggins-Parameter) der beiden Monomere. Die Mischungsentropie hat mit zunehmender Polymerkettenlänge einen zunehmend geringeren Einfluss, da die Anzahl der möglichen Anordnungen in der Mischung abnimmt. Daraus folgt, dass je größer der Polymerisationsgrad N ist, umso eher tritt eine Entmischung auf. Die Mischungsenthalpie hängt maßgeblich vom Entmischungsparameter χ ab, der die Wechselwirkungen zwischen dem A- und B-Block beschreibt.⁷⁹ χ ergibt sich nach Gleichung (15).

$$\chi = \left(\frac{z}{k_B T} \right) \left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right] \quad (15)$$

Hier sind z die Anzahl der direkt benachbarten Monomereinheiten pro Monomer in einer Polymerkette, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, ε_{AB} , ε_{AA} und ε_{BB} die Wechselwirkungsenergien der Monomere A-B, A-A und B-B in den unterschiedlichen Blöcken. Der Entmischungsparameter ist bei repulsiven Wechselwirkungen positiv und bei attraktiven Wechselwirkungen negativ. Je größer der Wert χ ist, desto ungünstiger ist der Kontakt zwischen den Segmenten der verschiedenen Polymere. Außerdem ist χ proportional zu T^{-1} und nimmt folglich mit steigender Temperatur ab.^{77,78}

Phasenseparation tritt dann auf, wenn ΔG_m positiv ist, d.h. der Entropieterm kann den meist positiven Beitrag der Mischungsenthalpie nicht überkompensieren. Die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten führen zur Ausbildung geordneter Domänen (Abbildung 2-4). Aus enthalpischer Sicht ist es günstig, das Verhältnis zwischen Grenzfläche und Volumen möglichst klein zu

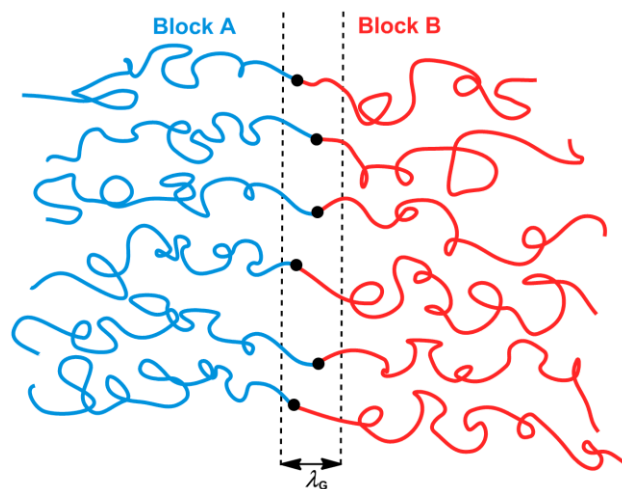


Abbildung 2-4 Grenzfläche zwischen den Blöcken A und B eines Blockcopolymers. λ_G beschreibt die Grenzflächendicke.

halten und somit einen möglichst kleinen Durchmischungsbereich zu realisieren.^{80,81}

Dem enthalpischen Effekt wirken neben der Mischungsentropie noch zwei weitere entropische Effekte entgegen. Zum einen werden die Verknüpfungspunkte zwischen den Komponenten (schwarze Punkte in Abbildung 2-4) in der Grenzfläche lokalisiert und die Anordnungsfreiheit wird im Vergleich zur homogenen Phase reduziert.^{80,81} Zum anderen spielt die Konformation der Ketten eine wichtige Rolle. Die Ketten werden durch die Grenzflächenminimierung gestreckt und weichen somit von der Form eines idealen Gauß'schen Knäuels mit maximaler Entropie ab.^{80,81} Das Wechselspiel zwischen den enthalpischen und entropischen Effekten führt im Gleichgewicht zur Ausbildung einer thermodynamisch stabilen mikrophasenseparierten Morphologie (siehe Abschnitt 2.5.2).

Das Phasenverhalten von Blockcopolymeren ist außerdem stark von der Temperatur abhängig, wie durch den oben genannten Zusammenhang mit dem Entmischungsparameter gezeigt wurde. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Entropieterm und somit auch die Mischbarkeit der einzelnen Blöcke zu.⁸² Ab einer bestimmten Temperatur entsteht eine homogene Phase. Dieser Übergang wird als Ordnungs-Unordnungs-Übergang (engl.: *order-disorder transition*, ODT) bezeichnet. Somit erhält die Temperatur, bei der dieser Übergang stattfindet, die Abkürzung T_{ODT} .

Ein allgemeines Maß für die Unverträglichkeit zweier Polymere ist das Produkt χN . Bei dem kritischen Wert $\chi N \approx 10,5$ findet für eine symmetrische Zusammensetzung ($\Phi_A = \Phi_B = 0,5$) der Übergang von der ungeordneten zur geordneten Phase statt.⁸² Innerhalb des geordneten Bereichs wird die MPS in zwei Regime unterteilt.⁸² Bei dem *weak segregation limit* (WSL) ist die Unverträglichkeit der Komponenten gering und das Produkt χN liegt oberhalb von 10,5. In Abbildung 2-5 sind die Konzentrationsprofile der beiden Regime dargestellt, wobei Φ_A den Volumenanteil der Komponente A darstellt und x die Ortskoordinate. Der

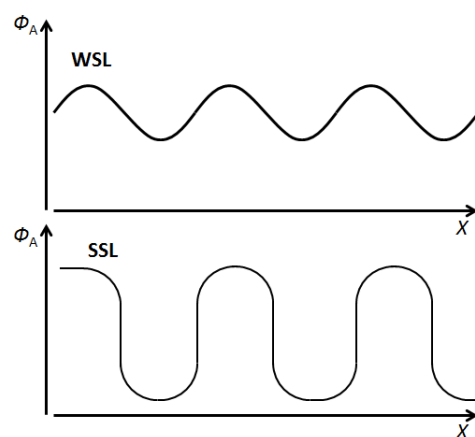


Abbildung 2-5 Konzentrationsverlauf beim *weak segregation limit* (oben) und beim *strong segregation limit* (unten).

sinusförmige Verlauf bei dem WSL verdeutlicht eine breite Grenzfläche zwischen den Blöcken. Ist das Produkt χN deutlich größer als 10, nimmt die Unverträglichkeit der Blöcke stark zu und dieses Verhalten wird als *strong segregation limit* (SSL) bezeichnet. Die Grenzfläche zwischen den Blöcken wird zunehmend dünner, was durch den kastenförmigen Verlauf (Abbildung 2-5) verdeutlicht wird.⁸²

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass drei Parameter im Wesentlichen das Phasenverhalten von Blockcopolymeren bestimmen:

- Polymerisationsgrad N_i der Blöcke i
- die relativen Anteile (Volumenbrüche) Φ_i im Blockcopolymer
- Temperaturabhängige Entmischungsparameter χ

Die Art der entstehenden Morphologie, auf die im folgenden Kapitel eingegangen wird, ist durch die Zusammensetzung des Blockcopolymeren bestimmt, während die Größe der Domänen im Wesentlichen vom Polymerisationsgrad der Polymerblöcke abhängt. Beispiele für die Selbstorganisation von Blockcopolymeren erstrecken sich vom Bereich der verdünnten Lösungen (Mizellen, Vesikel), über lyotrope Phasen bei höherer Konzentration bis hin zur Substanzphase.^{13,29} Die gebildeten polymeren Überstrukturen können durch chemische oder physikalische Vernetzungen fixiert und somit stabilisiert werden. Die physikalische Vernetzungsreaktion resultiert aus einer Zusammenlagerung von funktionellen Gruppen oder Kettenabschnitten der Polymere ohne Ausbildung chemischer Bindungen, wie z. B. durch Wasserstoffbrückenbindungen, Einfrieren oder Unterkühlen der Polymere und sind somit thermoreversibel. Bei der chemischen Vernetzungsreaktion kommt es zu einer Ausbildung von kovalenten Bindungen wie z. B. bei der Polykondensation. Zusätzlich können chemische Vernetzungen thermisch (Radikal-Rekombination), strahlenchemisch (γ -Strahlung) oder photochemisch ([2+2]-Cycloaddition) ablaufen.¹³ In der vorliegenden Arbeit wurde die photochemische Vernetzung verwendet und diese wird in Abschnitt 2.6 näher betrachtet.

2.5.2 Morphologien der Mikrophasenseparation

Eine große Anzahl verschiedener Theorien wurde entwickelt, um Aussagen zu dem Phasenverhalten und der Strukturbildung von Diblockcopolymeren zu treffen.⁸³⁻⁸⁹ Helfand *et al.* konnten im Jahr 1975 erste Berechnungen zur MPS mithilfe der Molekularfeldtheorie (engl.: *mean field theory*) präsentieren.⁸³ Bei der Molekular-

feldtheorie handelt es sich um eine Näherung aus der statistischen Physik, wodurch Systeme von miteinander wechselwirkenden Teilchen in einem Hilfsfeld zusammengefasst betrachtet werden können. Mögliche Fluktuationen durch thermische Bewegungen der Teilchen werden nicht betrachtet. Im Jahr 1980 stellte *Leibler* Berechnungen zum Ordnungs-Unordnungs-Übergang (engl.: *order-disorder-transition*, ODT) schwach getrennter Phasen auf.⁸⁷ Sowohl *Helfand* und *Fredrickson*⁹⁰ als auch *Leibler*⁸⁷ befassten sich mit dem Phasenverhalten von Blockcopolymeren im *weak segregation limit*. Die theoretische Beschreibung des *strong segregation limit* geht auf *Meier*⁸¹ sowie auf eine Reihe von Arbeiten von *Helfand* und *Wasserman*⁸⁴⁻⁸⁶ zurück, welche seither ständig erweitert worden.^{91,92} Alle entwickelten Theorien erbrachten jeweils nur im SSL oder WSL gute Näherungen für die MPS, weiterhin sagten die Theorien nicht alle experimentell gefundenen Phasen voraus. Im Jahr 1996 gelang *Matsen* und *Schick* mit ihrer erweiterten Molekularfeldtheorie der Durchbruch bei den Berechnungen von MPS bei Diblockcopolymeren.^{93,94} Abbildung 2-6 zeigt das von ihnen vorgestellte theoretische Phasendiagramm für Blockcopolymer, das sowohl das WSL als auch das SSL umfasst.

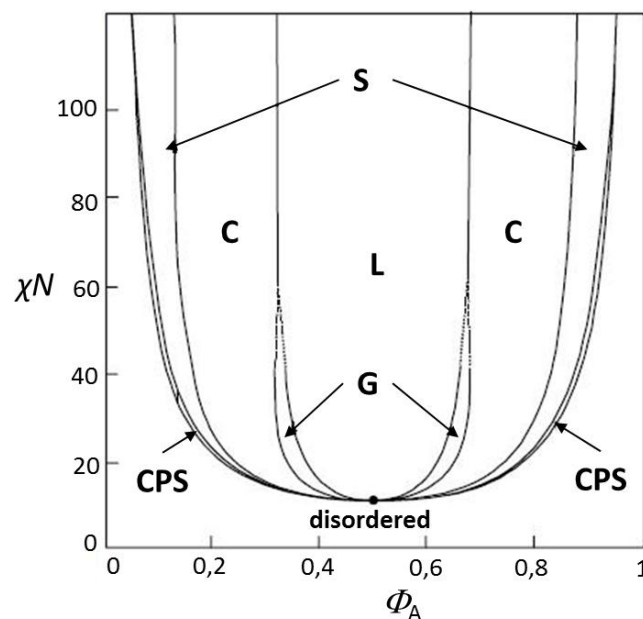


Abbildung 2-6 Theoretisches Phasendiagramm eines Diblockcopolymerensystems nach Matsen und Bates, wobei die jeweiligen Abkürzungen dem Text zu entnehmen sind.⁹³

In dem Phasendiagramm sind der Volumenbruch Φ_A des Monomers A gegen das Produkt aus dem Polymerisationsgrad N und dem Entmischungsparameter χ aufgetragen. Bei zu kleinen Werten von χN liegt ausnahmslos ein ungeordneter

Bereich vor (engl.: *disordered*). Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, entstehen mit zunehmendem Wert für χN die geordneten Phasen. In dem Ordnungs-Ordnungs-Übergang (engl.: *order-order-transition*, OOT) können sich, je nach Zusammensetzung, die unterschiedlichsten Phasen ausbilden. Dazu gehören Lamellen (L), hexagonal geordnete Zylinder (C), die Gyroidphase (G), eine Phase mit raumzentrierten kubischen Sphären (S) und ein kleiner Bereich mit einer Phase hexagonal dicht gepackter Sphären (CPS). Abbildung 2-7 stellt die klassischen Strukturen von Diblockcopolymeren dar.

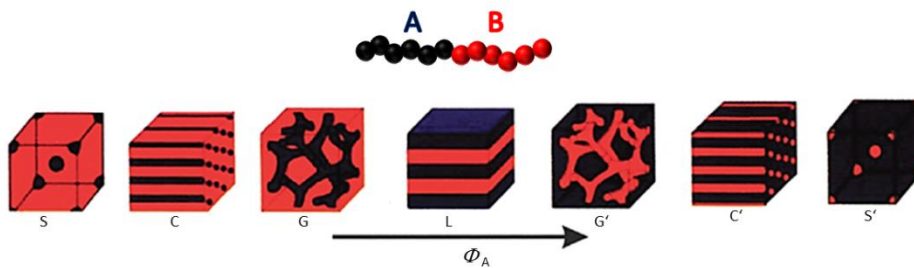


Abbildung 2-7 Klassische Morphologien der Mikrophasenseparation eines Diblockcopolymeren.⁷⁹ Der Anteil des Monomers A steigt von links nach rechts. Die Monomere A und B sind durch die Farben schwarz und rot dargestellt.

Abbildung 2-7 veranschaulicht sehr deutlich die Abhängigkeit der Strukturbildung der MPS von der Zusammensetzung des BCPs. Bei der MPS werden die Ketten durch die Grenzflächenminimierung gestreckt (siehe Abschnitt 2.5.1) und weichen somit von der Form eines idealen Gauß'schen Knäuels mit maximaler Entropie ab, wobei der Grad der Kettenstreckung von dem Volumenanteil Φ eines Blocks im Blockcopolymer abhängig ist.⁷⁹ Abbildung 2-8 veranschaulicht die morphologischen Übergänge für den zunehmenden Volumenanteil Φ_A von Block A (schwarz), wobei die gestrichelte Linie die Grenzfläche zwischen den Blöcken A und B darstellt.⁷⁹ Dabei wird deutlich, dass sich der Block A bei einem asymmetrischen BCP, d. h. mit einem geringen Volumenanteil Φ_A von Block A, in sphärischen Mikrodomänen anordnet und der Block B diese Sphären als Korona

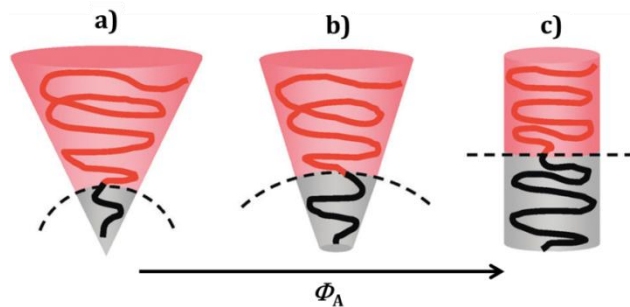


Abbildung 2-8 Mögliche Anordnungen der Polymerketten in Diblockcopolymeren: a) Sphären, b) Zylinder und c) Lamellen.⁷⁹ Der Volumenanteil Φ_A von Block A (schwarz) steigt von links nach rechts. Die gestrichelte Linie zeigt die Grenzfläche zwischen den Blöcken A und B.

umschließt [Abbildung 2-8 a)]. Mit zunehmenden Volumenanteil Φ_A des Blocks A ordnen sich die Polymerketten für eine Minimierung der Kettenstreckung neu an, wodurch es zu morphologischen Übergängen von Sphären über Zylinder zu Lamellen kommt. Die theoretischen Ergebnisse passen sehr gut mit dem experimentell gefundenen Phasendiagramm für das System Polystyrol-*block*-polyisopren zusammen.⁷⁵ Bei Blockcopolymeren mit einer höheren Anzahl an Blöcken sowie Monomerarten können sich weitere sehr komplexe Strukturen ausbilden.⁷²

Zur Untersuchung und Beschreibung der unterschiedlichen Morphologien von Blockcopolymeren können verschiedene Messtechniken wie Kleinwinkelstreuung (engl.: *Small-Angle X-ray Scattering*, SAXS)^{95,96}, Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: *Transmission Electron Microscopy*, TEM)^{97,98}, Raster-Elektronen-Mikroskopie (engl.: *Scanning Electron Microscopy*, SEM)⁹⁹ und Rasterkraftmikroskopie (engl.: *Atomic Force Microscopy*, AFM)¹⁰⁰ verwendet werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die Blockcopolymere mittels Rasterkraftmikroskopie analysiert. Die Technik des AFMs wird im Abschnitt 2.6 näher erläutert.

2.5.3 Weitere Einflussfaktoren bei der Mikrophasenseparation

Seit der Entwicklung des ersten Blockcopolymeres Mitte der 1950er Jahre durch *Szwarc* ist das Interesse an diesem Thema stetig gestiegen.¹¹ Besonders die Selbstorganisation (engl.: *self-assembly*) von BCP bietet ein breites Anwendungsgebiet von Wirkstofftransport bis hin zu optischen Datenspeichern.³³ Umso wichtiger ist die Entwicklung und Forschung auf dem Gebiet der Selbstorganisation von BCP geworden. Das Phasenverhalten von BCP wird im Wesentlichen von drei Faktoren beeinflusst, wie bereits in Abschnitt 2.5.1 beschrieben.

Perrier et al. konnten bei der Untersuchung von PMMA-*b*-PBA nicht nur eine Abhängigkeit der Strukturbildung von der Zusammensetzung des BCP-Systems feststellen, sondern auch die Schichtdicke der Polymerfilme ist von entscheidender Bedeutung bei der Orientierung der BCP.¹⁰¹ Weiterhin konnte festgestellt werden, dass durch die verschiedenen Polaritäten der Blöcke ein unterschiedliches Benetzungsverhalten des Substrats hervorgerufen wird, wodurch wiederum die Ausrichtung der einzelnen Blöcke beeinflusst wird. Durch Vorbehandlung des

Substrates kann jedoch das Benetzungsverhalten des BCP beeinflusst werden.^{101,102}

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor bei der Ausbildung der MPS ist das Tempern (engl.: *annealing*) des Blockcopolymers. *Stehlin et al.* stellten bei der Untersuchung von PS-*b*-PMMA fest, dass durch Erhöhung der Temperatur die Ausrichtungszeit der BCP beeinflusst wird.¹⁰³ Die Erwärmung der BCP über ihre Glasübergangstemperatur T_g erhöht die Kettenbeweglichkeit, wodurch sich die jeweiligen Strukturen erst anordnen können. *Rasmont et al.* untersuchten unterschiedliche (Meth)Acrylat-BCP und fanden heraus, dass sich nach einer bestimmten Zeit das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat und die bestmögliche Anordnung der einzelnen Blöcke erreicht wurde.¹⁰⁴ *Rasmont* beobachtete auch eine Beeinflussung der Orientierung der BCP bei der Wärmebehandlung der BCP in einer Umgebung von Lösungsmitteldampf.¹⁰⁴

Wie bereits festgestellt, ist das Phasenverhalten von BCP stark abhängig von der Temperatur. Dabei zeigt der temperaturabhängige Entmischungsparameter χ einen wichtigen Einfluss auf die Ausbildung der MPS, da ab einer kritischen Temperatur nur noch eine homogene Phase vorliegt, auch bezeichnet als T_{ODT} . Zahlreiche Polymersysteme wie PS-PMMA¹⁰⁵, SBS-SIS⁷⁴ oder PS-PI^{106,107} wurden auf ihren *order-disorder*-Übergang untersucht, wobei eine Abhängigkeit der T_{ODT} von der einzelnen Blocklänge und der Molmasse des Polymers festgestellt wurde. *Zhao et al.* berichteten von einer Beeinflussung der T_{ODT} durch den Einbau von Palladium Nanopartikeln in Nanokomposit-Materialien bestehend aus PS-PMMA.¹⁰⁸ Im Abschnitt 4.4 und 4.5 folgt die Untersuchung unterschiedlicher Einflussfaktoren auf das Phasenverhalten der in dieser Arbeit synthetisierten BCP.

2.5.4 Anwendung von Blockcopolymeren

Die RDRP bietet mit Methoden wie z.B. ATRP, NMP und RAFT-Polymerisation eine Vielzahl von Möglichkeiten der Synthese von Blockcopolymeren unterschiedlichster Architekturen, die wiederum zahlreiche technische und medizinische Anwendungen finden. So werden amphiphile Blockcopolymere als polymere Detergentien, Phasenvermittler sowie Stabilisatoren für kolloidale Dispersionen oder in Membranen verwendet.^{14,76} Besonders funktionalisierte und strukturierte Blockcopolymere wie Biomaterialien finden Einsatz als Implantate, beim Wirkstofftransport,¹³ sowie in der Gentherapie.³³ Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Herstellung von anorganischen Nanohybridmaterialien wie z.B. Metallhybride,

Halbleiterhybride und Biominerale.¹³ Technische Nutzung finden Blockcopolymere als Nano-Schablonen, sog. Template,¹⁴ optische Schaltsensoren¹⁰⁹ und optische Datenspeicher.^{33,110}

2.6 Dynamisch mechanische Analyse

Die dynamisch mechanische Analyse (DMA) wird angewendet, um die mechanischen und viskoelastischen Eigenschaften von Materialien als Funktion von Temperatur, Zeit und Frequenz zu bestimmen. Dabei wird an die Materialprobe eine sinusförmige Kraft angelegt und die Deformation des Materials wird gemessen. Mit der DMA werden die Kraftamplitude, die Verformungsamplitude und deren Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ gemessen. Aus den Messungen kann der Elastizitätsmodul E und der Verlustfaktor $\tan \delta$ bestimmt werden. Der Elastizitätsmodul setzt sich aus dem Speichermodul E' und Verlustmodul E'' zusammen. Der Speichermodul ist hierbei ein Maß für die Speicherung der Energie und der Verlustmodul beschreibt die vom Material dissipierte Energie. Das Verhältnis von Verlust- und Speichermodul stellt den Verlustfaktor $\tan \delta$ dar, welcher ein Maß für die Dämpfung ist. Die Probe muss sich während der Beanspruchung die gesamte Zeit im Hooke'schen Bereich (linearelastisch) befinden.¹¹¹

Das Verhalten der Materialprobe kann bei der Krafteinwirkung in drei Bereiche unterteilt werden:

1. Rein elastisches Verhalten: Hierbei reagiert die Probe ohne zeitliche Verzögerung auf die einwirkende Kraft und die Probe verhält sich wie ein idealer Festkörper. Der Phasenwinkel beträgt $\Delta\varphi = 0^\circ$.
2. Rein viskoses Verhalten: Hierbei wird die gesamte Energie dissipiert (in Wärme umgewandelt) und die Probe verhält sich wie eine ideale Flüssigkeit. Der Phasenwinkel beträgt $\Delta\varphi = 90^\circ$.
3. Viskoelastisches Verhalten: Die Verformung der Probe folgt der Kraft mit einer gewissen Phasenverschiebung im Bereich von $0^\circ < \Delta\varphi < 90^\circ$. Polymere reagieren viskoelastisch und liegen zwischen dem Grenzfall aus 1. und 2.

Mit der DMA kann weiterhin die Glasübergangstemperatur T_g von Polymeren untersucht werden. Am Glasübergang werden die Polymerketten beweglicher und dissipieren in hohem Maße Energie. Dies äußert sich in einem Abfallen des

Speichermoduls E' , wohingegen der Verlustmodul E'' und $\tan \delta$ ein Maxima durchlaufen. In der vorliegenden Arbeit wurde mittels DMA der globale Elastizitätsmodul unterschiedlicher Blockcopolymerer bestimmt sowie deren Glasübergangstemperaturen. Die DMA-Messungen wurden in Kooperation mit dem Institut der Physik von Stefanie Finkhäuser durchgeführt. Die detaillierte Durchführung der Experimente wird im Abschnitt 6.6.5 beschrieben.

2.7 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl.: *Atomic Force Microscopy*, AFM) wurde erst 1986 von *Binnig, Quate* und *Gerber* als Nachfolger der Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM) erfunden.¹¹² Bei dem STM wird durch die orts aufgelöste, abstandsabhängige Messung eines Tunnelstroms die Oberfläche leitender Materialien in atomarer Auflösung abgebildet. Der Tunnelstrom verläuft zwischen der Messsonde und der Probenoberfläche. Mit dem AFM wird im Gegensatz zum STM die Kraft, die in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche auf die Sonde wirkt, gemessen. Das AFM ermöglicht die Messung nichtleitender Oberflächen, wodurch sich eine größere Vielfalt an Anwendungsgebieten bietet. Das AFM wurde in den letzten Jahren zu einem unentbehrlichen Instrument, das die nanoskalige Oberflächenuntersuchung verschiedenster Proben, wie z. B. organische und biologische Substanzen, ermöglicht. Die AFM-Untersuchungen sind an der Luft, im Vakuum sowie im flüssigen Medium durchführbar. Darüber hinaus kann das AFM als sehr präzises Instrument zur Messung mechanischer Eigenschaften wie Elastizität und Härte verwendet werden.¹¹³⁻¹¹⁶

2.7.1 Messprinzip

Eine feine Spitze (engl.: *tip*), die an der Unterseite eines mikroskopisch kleinen Federbalkens, dem sog. *Cantilever* angebracht ist, wird rasterförmig über die Probenoberfläche geführt. Abbildung 2-9 stellt den Aufbau des AFMs dar.

Die zu untersuchende Probe befindet sich auf einem in *xyz*-Richtung beweglichen Probentisch, der über piezoelektrische Elemente gesteuert wird. Die Messgröße am Messkopf ist die direkte Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche. Die Probe wird in *x*- und *y*-Richtung bewegt. Beim Abrastern der Oberfläche können die auftretenden Unebenheiten Kräfte auf den Cantilever ausüben, wodurch sich dieser verbiegt. Der auf das Ende des Cantilevers

fokussierte Laserstrahl wird auf einen positionsempfindlichen Photodetektor reflektiert. Ändert sich nun die Verbiegung, dann ändert sich auch der Einfallswinkel und der Laserpunkt wandert auf dem Photodetektor. Der Photodetektor besteht wiederum aus vier Photodioden, gekennzeichnet durch vier Quadranten in Abbildung 2-9. Die Photodioden wandeln das einfallende Licht in eine Spannung um. Über die Spannungsdifferenz zwischen den oberen und unteren Dioden kann die vertikale Verschiebung des Laserstrahls und somit die vertikale Verschiebung des Cantilevers bestimmt werden. Die Bestimmung der horizontalen Laserstrahlverschiebung erfolgt über die Spannungsdifferenz der rechten und linken Dioden. Der Cantilever besteht meist aus Silizium oder Siliziumnitrid. Die Wahl eines geeigneten Cantilevers ist abhängig von der Messmethode und der zu untersuchenden Probe. Die Cantilevermodelle können z. B. in der Federkonstante, der Frequenz und dem Spitzenradius variieren.

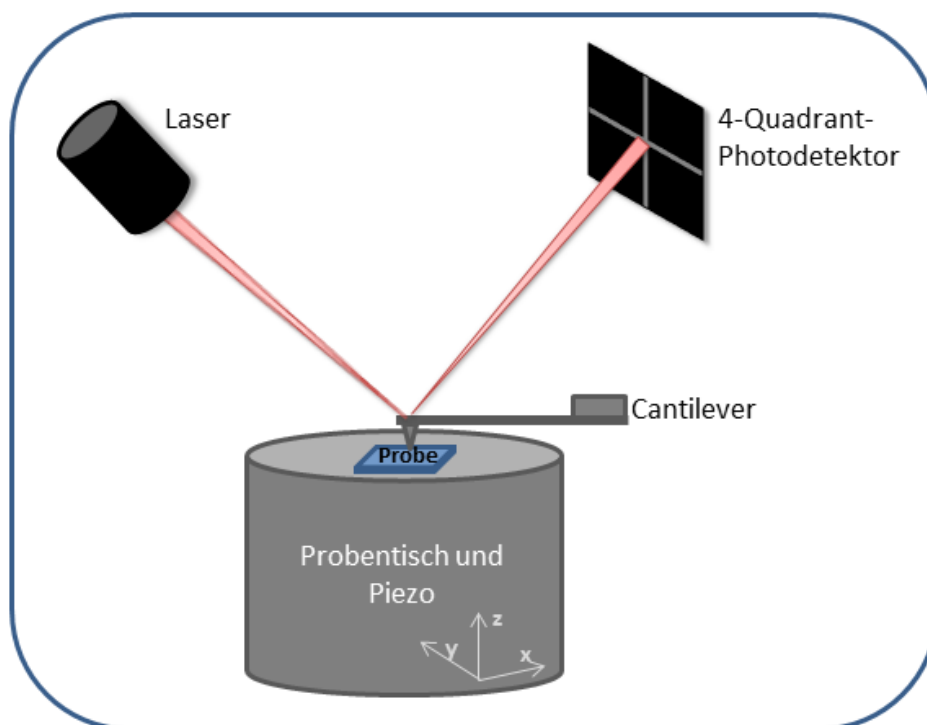


Abbildung 2-9 Schematischer Aufbau eines AFMs: Die Probe ist auf einem in xyz-Richtung beweglichen Probentisch angebracht. Der Laserstrahl wird auf die Cantilverspitze ausgerichtet, wobei der durch das Abrastern der Probe veränderte Strahl mit Hilfe des Vier-Quadrant-Photodetektors registriert wird.

Die Verbiegung des Cantilevers δ ergibt sich aus der gemessenen Spannungsdifferenz ΔU des Photodetektors und der *Deflection Sensitivity* S_D , die einen

Umrechnungsfaktor darstellt, der normalerweise durch eine Kalibration des Detektors bestimmt wird.

$$\delta = S_D \cdot \Delta U. \quad (16)$$

Zur Berechnung der Kraft F aus der Cantileververbiegung δ muss die Federkonstante des Cantilevers k_c bekannt sein. Mit dieser Voraussetzung ist die Kraft durch das Hooke'schen Gesetz gegeben:

$$F = k_c \cdot \delta. \quad (17)$$

2.7.2 Betriebsmodi

Das AFM kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Die wohl bekanntesten Modi sind in Abbildung 2-10 dargestellt, wobei die Firma *Bruker* einen neuen Modus (*PeakForce Tapping™*) entwickelt hat, der eine Kombination aus *Contact Mode* und *Tapping Mode™* bildet.

Contact Mode:^{117,118} Bei diesem Modus berührt die Spitze des Cantilevers die Probenoberfläche und die Krafteinwirkung auf den Cantilever bleibt durch Anpassen der z-Achse stets gleich. Diese Methode wird vor allem für harte und flache Proben verwendet. Der Modus lässt sich schnell durchführen. Allerdings können die Proben durch laterale Kräfte beschädigt werden. Schwach adsorbierte Teile der Probe können durch die Spitze verschoben werden und weiche Proben können durch große Auflagekraft beschädigt werden.

Tapping Mode™:^{118,119} Bei diesem Modus wird der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt und schwingt somit über die Probenoberfläche, wobei er nur sehr kurz die Oberfläche berührt. Bildlich gesprochen „klopft“ (engl.: *tap*) die Spitze die Probenoberfläche ab, wie in Abbildung 2-10 schematisch dargestellt. Durch die kurze Auflagekraft wird die Probe geschont und Messungen von weichen Proben (Polymere, Zellen) können durchgeführt werden.

PeakForce Tapping^{TM:118,120} Bei diesem Modus wird im Gegensatz zum *Tapping Mode*TM der Cantilever unterhalb seiner Resonanzfrequenz angeregt. Dadurch kann beim *PeakForce Tapping*TM die Maximalkraft (engl.: *peak force*) auf die Spitze kontrolliert werden. Der Cantilever dringt hierbei in die Probenoberfläche ein. Allerdings wird z. B. für die Untersuchung eines Höhenprofils die Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe minimiert. Dadurch werden die Spitze und die Probe geschont. Durch einen Heran- und Wegfahr-Zyklus des Cantilevers wird für jeden Bildpunkt eine vollständige Kraft-Abstands-Kurve aufgenommen. Aus dieser Kurve können nicht nur topologische Informationen der Probe bestimmt werden, sondern auch mechanische Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Adhäsion, Deformation und Energie-dissipation. Allerdings muss der Cantilever für die Bestimmung mechanischer Eigenschaften tief in die Probe eindringen, sodass für diese Messungen mehr Kraft auf die Spitze ausgeübt wird. Im folgenden Unterkapitel wird dieser spezielle Modus genauer betrachtet.

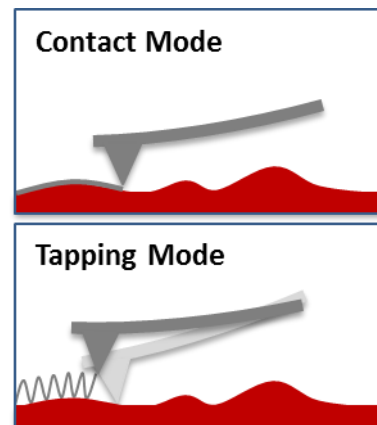


Abbildung 2-10 Schematische Darstellung zweier Betriebsmodi eines AFMs: der *Contact Mode* und der *Tapping Mode*TM.

2.7.3 Bestimmung mechanischer Eigenschaften mittels AFM

Um auf nanoskopischer Skala die mechanischen Eigenschaften der Probe bestimmen zu können, hat Bruker den Modus *PeakForce-QNM*TM (engl.: *PeakForce Quantitativ Nanomechanical Mapping*TM) entwickelt. Die beim *PeakForce Tapping*TM aufgenommenen Heran- und Wegfahr-Kurven des Cantilevers werden beim *PeakForce-QNM*TM in Echtzeit analysiert und die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Probe werden für jeden abgerasterten Punkt berechnet. In Abbildung 2-11 a) wird die Verbiegung des Cantilevers in Abhängigkeit vom Probenabstand dargestellt. Die unterschiedlichen Kräfte zwischen dem Cantilever und der Oberfläche werden in Abbildung 2-11 b) verdeutlicht.

Die Punkte 1 – 6 in der Heran- und Wegfahrkurve (Abbildung 2-11 a)) werden für ein besseres Verständnis genauer erläutert. Bei größeren Entfernungen sind die Kräfte zwischen Cantilever und Probe noch verschwindend gering, wodurch der Cantilever noch nicht verformt wird (Punkt 1). Beim Heranfahren des Cantilevers an die Probe finden attraktive Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte) statt

und der Cantilever wird dabei nach unten gebogen (Punkt 2). Mit zunehmender Abstandsverringering springt der Cantilever an die Probenoberfläche (Punkt 3), wodurch sich die Verbiegung schlagartig verstärkt. Mit zunehmender Krafteinwirkung wird der Cantilever in die Probe gedrückt und biegt sich dabei in die entgegengesetzte Richtung (Punkt 4-5). Die auf den Cantilever einwirkende Kraft (engl.: *PF setpoint*) kann über das AFM-Programm manuell oder automatisch eingestellt werden. Am Punkt 5 ist der Heranfahrvorgang beendet. Beim anschließenden Wegfahrvorgang nimmt die Verbiegung des Cantilevers ab und kehrt sich am Punkt 4 wieder um. Durch Adhäsionskräfte haftet der Cantilever an der Probe und springt erst zu einem späteren Zeitpunkt als beim Heranfahren von der Probe weg (Punkt 6). Nun befindet sich der Cantilever wieder in der Ausgangsposition.

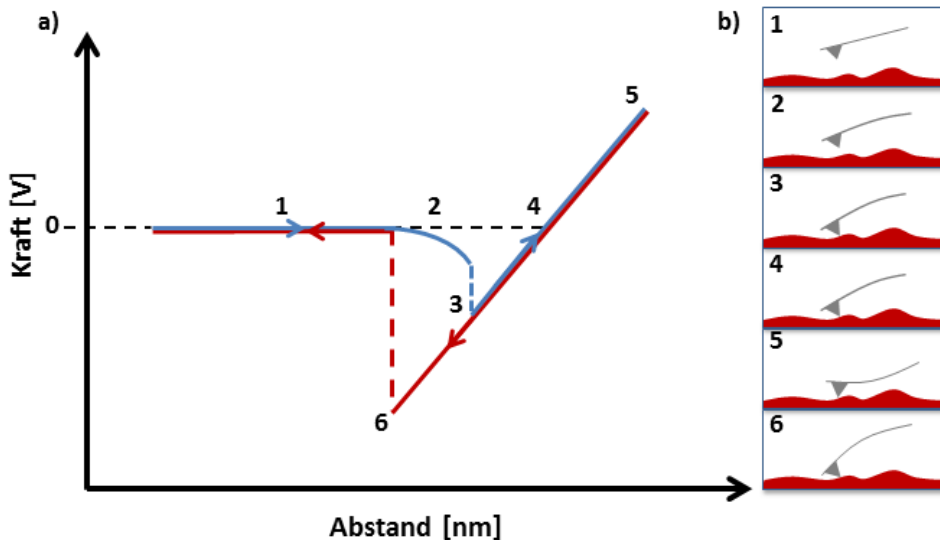


Abbildung 2-11 a) Cantileververbiegung in Abhängigkeit vom Piezoversatz für das Heranfahren (blau) und Wegfahren (rot) an die Oberfläche; b) schematische Abbildung des Cantilevers an markanten Punkten im Diagramm.

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wie z. B. des Elastizitätsmoduls erfolgt aus der Kraft-Abstands-Kurve. Der typische Verlauf einer Kraft-Abstands-Kurve ist in Abbildung 2-12 dargestellt.

Der Elastizitätsmodul der Probe E_{DMT} kann nach dem Modell von *Derjaguin-Muller-Toporov* (DMT) aus der Wegfahrkurve bestimmt werden. Dafür wird Gleichung (18) an den Anfangsbereich der Wegfahrkurve (grün markierte Linie in Abbildung 2-12) angepasst, um zunächst den reduzierten E-Modul E_r zu ermitteln.¹¹⁴

$$F_{\text{tip}} = \frac{4}{3} E_r \sqrt{R \cdot d^3} + F_{\text{adh}}. \quad (18)$$

Dabei sind F_{tip} die Kraft, die auf die Spitze des Cantilevers einwirkt, R der Spitzenradius, d der Spitzen-Oberflächen-Abstand und F_{adh} die Adhäsionskraft.

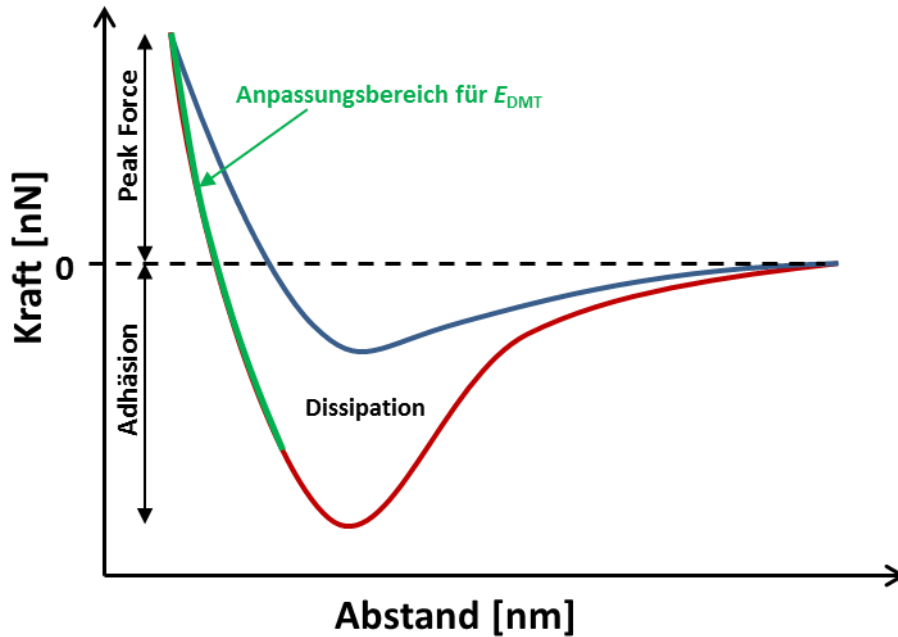


Abbildung 2-12 Kraft-Abstands-Kurve beim Heran- (blau) und Wegfahren (rot) eines Cantilevers von der Probenoberfläche.

Mit Hilfe des Zusammenhangs¹²¹:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_{\text{Probe}}^2}{E_{\text{DMT}}} + \frac{1 - \nu_{\text{Tip}}^2}{E_{\text{Tip}}} \quad (19)$$

kann der tatsächliche E-Modul der Probe (E_{DMT}) bestimmt werden, wobei E_{Tip} der E-Modul der Spitze und ν_{Tip} die Poissonzahl der Cantileverspitze sind. Mit der Annahme, dass sich die Spitze des Cantilevers nicht verformt und unendlich hart ist, geht der zweite Term gegen Null. Die Poisson-Zahl für Polymere (ν_{Probe}) liegt in dem Bereich 0,2 bis 0,5.¹²¹ Mit diesen Annahmen kann der E-Modul der Probe E_{DMT} nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$E_{\text{DMT}} = E_r (1 - \nu_s^2). \quad (20)$$

Das Minimum der Wegfahrkurve (siehe Abbildung 2-12) entspricht der Adhäsionskraft und die Fläche zwischen den Kurven der Energiedissipation. Es gilt:¹²¹

$$W_{\text{diss}} = \int \vec{F} d\vec{z} = \int_0^{t_{\text{ges}}} \vec{F} \vec{v} dt. \quad (21)$$

Dabei sind \vec{F} der Kraftvektor und $d\vec{z}$ der Verschiebungsvektor, der sich wiederum aus dem Produkt der Geschwindigkeit \vec{v} der Spitze und des zeitlichen Verlaufs $d\vec{t}$ über die Gesamtdauer einer Messperiode t_{ges} ergibt. Dabei beschreibt eine Messperiode die Dauer für das Heran- und Wegfahren des Cantilevers. Um verlässliche Daten ermitteln zu können, wird das System an einem Standard mit bekannten E-Moduln kalibriert.¹²² Die Kalibrierung wird in Abschnitt 6.6.3 genauer erläutert.

2.7.4 Bildanalyse mit Hilfe der Leistungsspektraldichte-Funktion

Zur Beschreibung der nanostrukturierten Oberfläche wird die Leistungsspektraldichte-Funktion (engl.: *Power Spectral Density*, PSD) verwendet. Die PSD-Funktion ist das Betragsquadrat des Fourierspektrums der Oberflächentopographie und enthält Informationen über die vertikale und laterale Verteilung einzelner Strukturanteile.

Die Berechnung der PSD kann entweder eindimensional aus aufgenommenen Profildaten (*1D-PSD*)¹²³ oder zweidimensional aus Flächendaten (*2D-PSD*)¹²⁴ erfolgen. Die Oberflächentopographie einer Probe kann als eine zweidimensionale Funktion (horizontal und vertikal) aufgefasst werden, die mit Hilfe der *Fast Fourier-Transformation* (FFT)¹²⁵ in ihre Raumwellen bzw. Ortsfrequenzen zerlegt werden kann. Gleichung (22) beschreibt die Berechnung der FFT $Z(f_x, f_y)$ aus den erfassten Daten eines zweidimensionalen Höhenprofils $z(x, y)$:¹²⁶

$$Z(f_x, f_y) = \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} z(x, y) \cdot \exp(-i2\pi(f_x x + f_y y)) \cdot dx dy, \quad (22)$$

wobei L_x und L_y die Gesamtmessstrecken (Höhe und Breite) des Höhenprofils $z(x, y)$, $i=(-1)^{1/2}$, x und y die Oberflächenpositionen in horizontaler und vertikaler Richtung und f_x und f_y die Ortsfrequenzen sind. Die Ortsfrequenz bezeichnet bei örtlich periodischen Vorgängen den Kehrwert der räumlichen Wellenlänge λ und wird wie folgt definiert:

$$k = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi \cdot f, \quad (23)$$

wobei k die Wellenzahl und \vec{k} der Wellenvektor sind. Daraus ergibt sich, dass große Strukturen mit einer großen Wellenlänge einen kleinen Wellenvektor bzw. eine kleine Ortsfrequenz besitzen und umgekehrt. Weiterhin gibt die Ausrichtung der Strukturen die Richtung der Wellenzahl an, die positiv oder negativ sein kann. Das Betragsquadrat von $Z(f_x, f_y)$ ergibt die Leistungsspektraldichte und wird in folgender Gleichung beschrieben:¹²⁴

$$PSD(f_x, f_y) = \frac{|Z(f_x, f_y)|^2}{A}, \quad (24)$$

wobei A die Fläche des Höhenprofils ist, die sich aus den Messstrecken L_x und L_y zusammensetzt. Mit der FFT lässt sich die Vorzugsrichtung der mit Hilfe des AFMs ermittelten Strukturen bestimmen, wodurch die FFT zu einem wichtigen Anwendungselement bei der Bildanalyse wird. Die Auswertung der AFM-Höhenprofile erfolgt mit der 2D-PSD-Funktion der *NanoScope Analysis*-Software und die Oberflächentopographie wird der Auftragung der logarithmischen Leistungsspektraldichte gegen die Ortsfrequenz entnommen.

2.8 Photochemische Vernetzung

Wie in Abschnitt 2.5.1 bereits erwähnt, existiert eine Vielzahl an Vernetzungsmöglichkeiten für Polymere, wobei die photochemische Vernetzung an zunehmender Bedeutung gewinnt. Für diese Reaktion müssen vernetzungsfähige Gruppen, entweder im Polymerrückgrat oder in der Seitenkette, in das Polymer eingebaut werden. Monomere, die zu einer photochemischen Vernetzung führen können, bestehen im Allgemeinen aus einer UV-aktiven Einheit und einer Monomereinheit, an der die Polymerisation stattfindet. Die ersten Arbeiten zu synthetischen lichtempfindlichen Polymeren wurden im Jahr 1959 von *Minsk et al.* veröffentlicht, worin sie die photochemische Dimerisierung des *Polyvinylcinnamats* beschreiben.¹²⁷⁻¹²⁹ Neben den Polyvinylcinnamaten^{130,131} gibt es auch noch andere zahlreiche photoreaktive Gruppen wie z.B. die *Acridizinium*-Salze,¹³² die 2- und 4-*Styrylpyridinium*-Salze,^{133,134} die *Dimethylmaleinimid*-Gruppe^{135,136} und die *Coumarin*-Derivate.¹²⁷ Für die Vernetzung verwendet man im Allgemeinen Licht im UV- und sichtbaren Spektralbereich von 250 bis 450 nm. Die UV-Vernetzung

von Polymeren findet Anwendung für Oberflächenbeschichtungen, Druckfarben, Zahnfüllungen, gedruckte Schaltkreise für elektronische Ausrüstungen und für polymere Photolacke.¹⁸ Zum Aufbau photovernetzbarer Polymere wurden in dieser Arbeit Coumarin-Derivate als UV-aktive Einheit verwendet. Die Photochemie der Coumarine wird in den folgenden Abschnitten genauer betrachtet, da ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit die Vernetzung einzelner Blöcke der mittels RAFT-Polymerisation hergestellten BCP ist.

2.8.1 Coumarin und seine Anwendungsgebiete

In den 1820er Jahren wurde Coumarin erstmals aus der Tonkabohne isoliert und inzwischen sind mehr als 1000 Coumarin-Derivate entwickelt worden.^{127,137} Coumarin und seine Derivate werden vielfältig verwendet, beispielsweise als Duftstoffe in Parfüm-, Kosmetik- und Hygieneprodukten oder als Zusatzstoff in Tabak. Aus toxikologischer Sicht ist jedoch anzumerken, dass isoliertes Coumarin im Tierversuch leberschädigend (hepatotoxisch) wirkte und somit keineswegs unbedenklich ist.^{137,138} Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet der Coumarin-Derivate stellt die Medizin dar, wo die Wirksamkeit einiger Coumarine gegen HI-Viren im Fokus der Forschung liegt.^{139,140} Seit den 1940er Jahren wurden die Coumarin-Komponenten auf ihre Einstellbarkeit der Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften durch Substitution am Coumarinringgrundgerüst (siehe Abbildung 2-13),¹⁴¹ Variation des Lösungsmittels¹⁴² sowie des pH-Wertes¹⁴³ untersucht. Aufgrund der hohen Fluoreszenzausbeute werden die Coumarin-Derivate als Laserfarbstoffe und in organischen Leuchtdioden (OLEDs) eingesetzt.^{142,144,145} Eine der wichtigsten Eigenschaften der Coumarine ist die photochemisch herbeigeführte Dimerisierung und die Dimerspaltung, die in folgendem Abschnitt diskutiert werden.

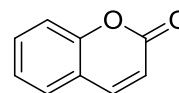
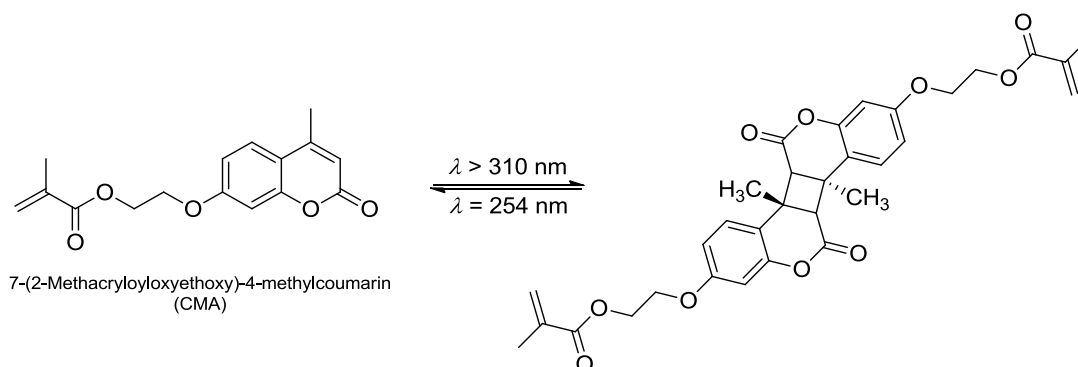


Abbildung 2-13 Darstellung des Coumarin-groundgerüsts.

2.8.2 Photodimerisierung und Dimerspaltung

Die Photodimerisierung von Coumarin wurde im Jahr 1902 von *Ciamician* und *Silber* entdeckt.¹⁴⁶ Doch erst rund 60 Jahre später kamen *Schenk et. al* mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zu der Erkenntnis, dass bei der Bestrahlung von Coumarinstrukturen Isomere mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften entstehen.¹⁴⁷ Dabei kann es zur Bildung von vier möglichen regio- und

stereoisomeren Dimerstrukturen kommen, wobei die genauen Reaktionsmechanismen bis heute kontrovers diskutiert werden.¹⁴⁷⁻¹⁵¹ Die photochemische Dimerisierung ist eine photo-reversible [2+2]-Cycloaddition, die bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda > 310 \text{ nm}$) stattfindet (Schema 2-6).



Schema 2-6 Reversible photochemische Dimerisierung des Monomers 7-(2-Methacryloyloxyethoxy)-4-methylcoumarin (CMA).

Bei der Reaktion wird die Bildung von hauptsächlich drei Isomeren beobachtet: *syn*-Kopf-zu-Kopf, *anti*-Kopf-zu-Kopf und *syn*-Kopf-zu-Schwanz (Abbildung 2-14).¹²⁷ Lewis und Barancyk berichteten, dass bei hohen Konzentrationen die elektronisch angeregten Moleküle im favorisierten Singulettzustand sind und *syn*-Kopf-zu-Kopf-Isomere entstehen.¹⁴⁹ Eine geringe Konzentration ermöglicht es den angeregten Molekülen durch ein *intersystem-crossing* aus dem Singulett- in den Triplettzustand überzugehen, wodurch es vorwiegend zur Bildung von *anti*-Kopf-zu-Kopf-Dimeren kommt.^{148,149} Die Polarität des Lösungsmittels und der Zusatz von Triplettensensibilisatoren (z.B. Benzophenon) haben einen Einfluss auf die Bildung der Isomere. Polare Lösungsmittel favorisieren den Singulettzustand und somit das *syn*-Produkt, wobei unpolare Lösungsmittel sowie die Zugabe des Sensibilisators zu *anti*-Produkten führen.¹⁵²

Die photochemische Spaltung des Cyclobutans findet bei UV-Bestrahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ statt und wurde erstmals von Schenk *et al.* berichtet.^{147,153} Insgesamt wurde die Dimerspaltung wesentlich weniger intensiv untersucht als die Dimerisierung.¹²⁷ Hasegawa *et al.* lieferten wichtige Erkenntnisse zur Dimerspaltung des Cyclobutans.¹⁵⁴ Sie stellten fest, dass die Substituenten am Cyclobutan entscheidenden Einfluss auf die Spaltungsreaktion haben. Sind die Substituenten Teil eines stabilen fünf- oder sechs-gliedrigen Rings, erfolgt eine symmetrische Ringöffnung des Cyclobutans. In Dimeren ohne stabilisierende

Ringsysteme, wie z.B. Di-*ortho*-Cumarsäuren, kann auch eine asymmetrische Ringspaltung erfolgen.¹⁵⁴

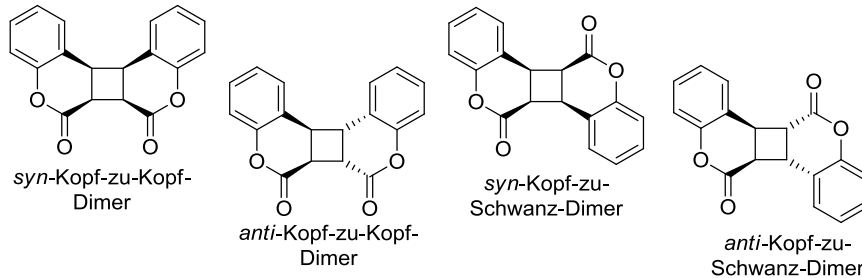


Abbildung 2-14 Darstellung der vier Isomeren der photochemischen Dimerisierung des Coumarins.¹²⁷

Chen et al. untersuchten das Copolymerisationsverhalten von 7-(4-Methylcoumarin)-Acrylat mit unterschiedlichen Acrylaten, Acrylamiden sowie Vinylacetat und die Kinetik der reversiblen Photodimerisierung.^{153,155-157} Die photochemische Cycloaddition dünner Polymerfilme erfolgte bei einer Wellenlänge von $\lambda > 300$ nm und die Dimerspaltung bei $\lambda = 254$ nm. Es konnte gezeigt werden, dass beide Reaktionen einer Kinetik erster Ordnung folgen. Mit zunehmendem Anteil der UV-aktiven Einheiten stieg der Geschwindigkeitskoeffizient der Vernetzungsreaktion, wobei die Konstante der Dimerspaltung mit zunehmendem Anteil abnahm.¹⁵⁶ Die Kinetik und die Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch die Löslichkeit der Polymere, die Molmasse und die Polymerzusammensetzung beeinflusst. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass bei der Dimerspaltung durch die hohe Energie der UV-Strahlung bei $\lambda = 254$ nm Nebenreaktionen stattfinden können, die die erneute Photodimerisierung beeinflussen können. Die Copolymerisationsparameter für das System 7-(4-Methylcoumarin)-Acrylat (r_1) und Methylmethacrylat (r_2) wurden durch zwei unterschiedliche Methoden bestimmt und liegen bei $r_1 = 0,45$ und $r_2 = 1,68$. Weitere Untersuchungen zum Copolymerisationsverhalten von unterschiedlichen Coumarin-Derivaten mit verschiedenen Monomeren wie Acrylamiden, Vinylacetat und Acrylaten wurden von *Chen et al.* durchgeführt.^{153,155-157}

Jiang et al. copolymerisierten mit Hilfe des ATRP-Prozesses Methylmethacrylat (MMA) mit CMA und synthetisierten amphiphile Mizellen, wo das Copolymer zur Stabilisierung der Mizellen eingebaut wurde, um vielseitig anwendbare Nanocontainer herzustellen.¹⁵⁸ Die Reversibilität der photochemischen Reaktionen wurde an Polymerlösungen untersucht, wobei eine vollständige Dimerisierung und

Spaltung über mindestens fünf Cyclen festgestellt werden konnte. Weiterhin publizierten *Sinkel et al.* die Verwendung des Coumarin-Derivats CMA in einer radikalischen Copolymerisation mit MMA, um Polymer-Depots für Arzneimittel herzustellen.¹⁵⁹

Huyck et al. untersuchten das photochemische Verhalten von verschiedenen Copolymeren, bestehend aus einem Coumarin-Derivat und verschiedenen (Meth)-Acrylaten.¹⁶⁰ Sie zeigten, dass die Effizienz der Photodimerisierung bei Polymerfilmen stark von der Kettenbeweglichkeit der Polymere und somit den Coumarin-Einheiten abhängt. Die beschränkte Kettenbeweglichkeit der Coumarin-Gruppen im Polymer, das eine Glasübergangstemperatur T_g oberhalb der Bestrahlungstemperatur besitzt, begrenzte den Verbrauch auf $< 20\%$. Die Polymere mit der T_g unterhalb der Bestrahlungstemperatur erreichten bei der Photoreaktion einen Verbrauch von 47–59 %.

3 Motivation

Heutzutage werden immer höhere Anforderungen an die Kunststoffe gestellt und stetig werden neue Anwendungsgebiete wie z.B. in der Nanotechnologie erschlossen. Für die Herstellung neuartiger Materialien sind genaue Kenntnisse der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sowie Polymerisationsverfahren notwendig, die eine exakte Kontrolle der molekularen Architektur eines Polymers ermöglichen. Die RAFT-Polymerisation ist eine sehr vielseitige sowie experimentell vergleichbar unaufwändige Polymerisationstechnik.^{27,34} Sie erlaubt die Synthese von speziell für die entsprechende Verwendung maßgeschneiderten Polymeren, wie z. B. Blockcopolymeren.

Blockcopolymeren haben in den letzten Jahren besonderes Interesse in Forschung und Technik hervorgerufen. Die Untersuchung der selbstanordnenden Nanostrukturierung in dünnen Filmen durch Mikrophasenseparation stellt ein besonders anregendes Forschungsgebiet dar. So repräsentieren Blockcopolymerfilme eine gute Ergänzung zur bestehenden Fotolithographie-Technik in der Halbleiterindustrie.¹⁴ Aufgrund der morphologischen Besonderheiten, die das Ergebnis von Mikrophasenseparation sind, können Blockcopolymeren zudem einzigartige Eigenschaften zeigen.

Vor diesem Hintergrund wurden Blockcopolymeren mit eingebauten, mittels UV-Licht vernetzbaren Einheiten synthetisiert. Die Vernetzungen können auf der einen Seite die Morphologie stabilisieren und zusätzlich zu einer Veränderung der Materialeigenschaften führen. Auf der anderen Seite können die Vernetzungen die Mikrophasenseparation im gleichen Maße verhindern wie z.B. kovalente Bindungen die makroskopische Phasenseparation in Blockcopolymeren unterbinden. Von besonderem Interesse ist die Untersuchung der Konkurrenz zwischen Selbstorganisation in Blockcopolymeren und den topologischen Einschränkungen durch Vernetzungen, da dieses bis heute ein wenig erforschtes Gebiet ist.

Die Anordnung eines Blockcopolymerensystems kann beispielsweise durch die Temperatur oder die Vernetzungsdichte beeinflusst werden, wobei letztere durch die Anzahl der eingebauten UV-ernetzbaren Einheiten variiert werden kann. Der Einbau der Vernetzer kann in beiden Blöcken oder nur in einem Block erfolgen. Durch die Vernetzung des Systems kann der jeweilige Präparationszustand eingefroren werden. Wird beispielsweise der geordnete Zustand des Systems

durch die Vernetzung fixiert und das synthetisierte Netzwerk durch Veränderung der Temperatur aus dem Gleichgewichtszustand gedrängt, ist eine Relaxation nur eingeschränkt möglich und der bei hohen Temperaturen bevorzugte ungeordnete Zustand des Systems kann nicht ausgebildet werden. Das System liegt somit in einem Nichtgleichgewichtszustand vor. Aufgrund der topologischen Einschränkungen kann sich nur ein geringer Anteil des Systems entmischen. Das anschließende Öffnen der Vernetzungen ermöglicht die Untersuchung des Übergangs vom geordneten in den ungeordneten Zustand. Dies ist insbesondere aus Sicht der Grundlagenforschung von Bedeutung, da hier besonders Interesse an der Struktur und Dynamik von Nichtgleichgewichtszuständen besteht.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einheitliche phasenseparierende Blockcopolymere mit eingebauten UV-vernetzbaaren Einheiten mittels RAFT-Polymerisation zu synthetisieren und deren besondere topologische sowie mechanische Eigenschaften zu analysieren. Vom besonderen Interesse bei den eingebauten Einheiten war die Möglichkeit einer reversiblen Photodimerisierung. Weiterhin wurde der Einfluss der topologischen Einschränkungen durch Vernetzung auf die Selbstorganisation in Blockcopolymeren untersucht.

4 Auswertung und Diskussion

4.1 Copolymerisation der Coumarin-Derivate

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Copolymerisationen von Methylmethacrylat (MMA) und *n*-Butylacrylat (BA) mit photochemisch-vernetzbaaren Monomeren präsentiert. Abbildung 4-1 zeigt die in diesem Abschnitt verwendeten Monomere. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Coumarin-Derivate als vernetzungsfähige Gruppen in die Polymere eingebaut. Die Coumarin-Derivate bestehen aus einer UV-aktiven Einheit und einer Monomereinheit, an der die RAFT-Polymerisation stattfindet. 7-Acryloyloxyethoxy-4-methylcoumarin (CA) und 7-(2-Methacryloyloxyethoxy)-4-methylcoumarin (CMA) wurden in einer Zwei-Schritt-Synthese hergestellt, die in Abschnitt 6.6.1 näher beschrieben wird.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Coumarin-Derivaten wird die reaktive Doppelbindung für die Polymerisation und die UV-aktive Einheit durch eine Brücke, bestehend aus zwei Kohlenstoffatomen, voneinander getrennt, wodurch eine erfolgreiche Copolymerisation angenommen wird. Für einen

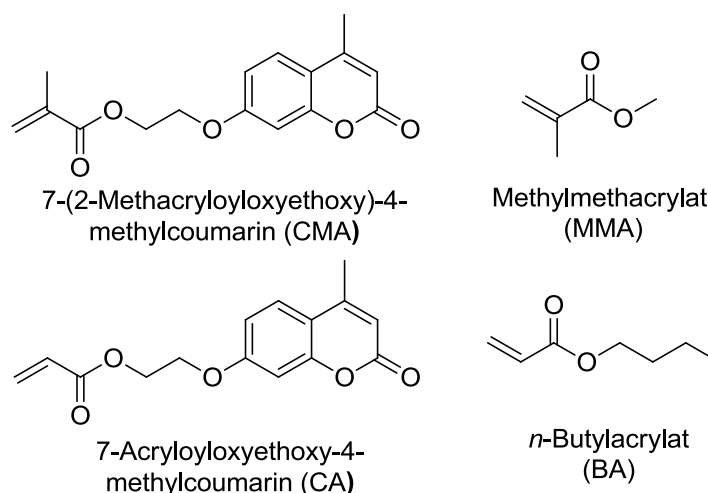


Abbildung 4-1 Coumarin-Derivate CMA und CA, sowie Monomere Methylmethacrylat und *n*-Butylacrylat.

statistischen Einbau der vernetzungsfähigen Gruppen in das Copolymer sollten die Monomer-Grundgerüste so ähnlich wie möglich sein, sodass große Unähnlichkeiten in ihrem Polymerisationsverhalten untereinander vermieden werden (siehe Abschnitt 2.2).

Abbildung 4-2 zeigt das in dieser Arbeit verwendete RAFT-Agens, das sich durch besonders gute Kontrolle bei Polymerisationen von Methacrylaten, Methacryl-

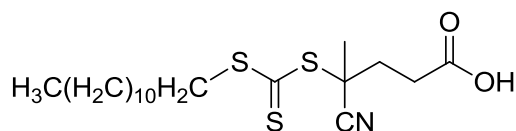


Abbildung 4-2 RAFT-Agens 4-Cyano-4-[[dodecylsulfanylthiocarbonyl]sulfanyl]-Pentansäure.

amiden und Styrol auszeichnet. Das Trithiocarbonat ist weiterhin für Polymerisationen von Acrylaten geeignet und ist kommerziell erhältlich.

Um den erfolgreichen Einbau der vernetzungsfähigen Gruppen nachzuweisen und den Gehalt des Comonomers im Polymer zu bestimmen, wurden die synthetisierten Copolymere mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die Untersuchung des Prozesses der photochemischen Vernetzung des Comonomers im Polymer wurde quantitativ mit der UV-Vis-Spektroskopie untersucht und wird in Abschnitt 4.7 näher erläutert.

4.1.1 Copolymerisation von MMA mit CMA

Die Copolymerisation wurde als Lösungspolymerisation bei 70 °C durchgeführt, da CMA eine relativ schlechte Löslichkeit im Comonomer MMA zeigte. Als Lösungsmittel wurde DMF verwendet. Das Polymerisationsverhalten der Comonomere wurde mit der Homopolymerisation von MMA bei gleichen Reaktionsbedingungen verglichen. Um den Einfluss des Comonomers auf die Polymerisation zu betrachten, wurde der Anteil von CMA variiert. Zwei unterschiedliche Polymerisationsmischungen mit jeweils 1 und 5 mol% CMA wurden vorbereitet. Die Zusammensetzungen der Polymerisationsmischungen sind in Tabelle 4-1 aufgeführt (siehe Anhang A, Tabelle A-1 bis Tabelle A-3).

Tabelle 4-1 Übersicht über die Zusammensetzungen der Polymerisationsmischungen für die Homopolymerisation von MMA und die Copolymerisationen von MMA mit 1 mol% CMA sowie 5 mol% CMA. Die Polymerisationen wurden in DMF bei 70 °C durchgeführt.

Polymerisation	Molverhältnis	c_{RAFT} [mmol/L]	c_{AIBN} [mmol/L]	f_{CMA} [mol%]
Homopolymerisation A	MMA:RAFT:AIBN	24	5	/
Copolymerisation A	=	24	5	1
Copolymerisation B	200:1:0,2	23	5	5

Abbildung 4-3 zeigt die ermittelten GP-Chromatogramme für die Homopolymerisation A sowie die jeweiligen Copolymerisationen (A und B) von MMA und CMA. Die Polymere wurden gegen einen linearen PMMA-Standard kalibriert. Zur Erstellung der GP-Chromatogramme wurde der RI-Detektor verwendet (siehe Abbildung 4-3). Die Chromatogramme der Homo- und Copolymerisationen zeigen enge, monomodale Molmassenverteilungen (MMV). Das kontrollierte Reaktionsverhalten während der Polymerisationen wird durch die Zunahme der Molmassen mit steigendem Monomerumsatz verdeutlicht.

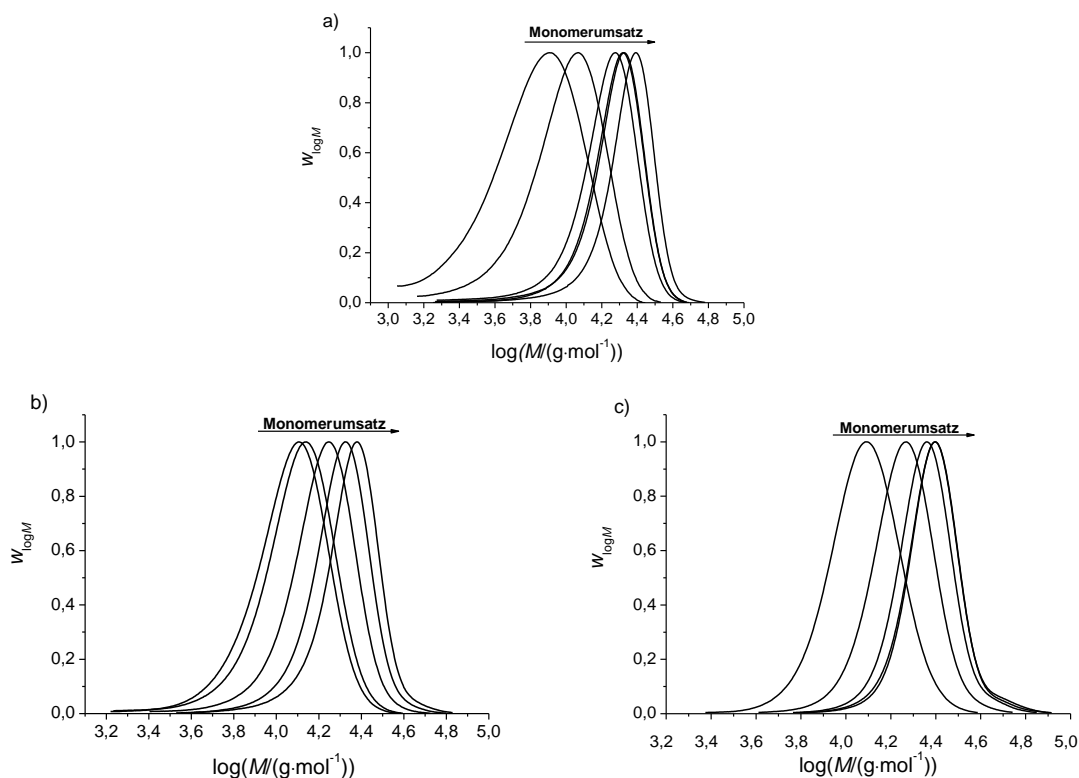


Abbildung 4-3 GP-Chromatogramme (RI-Signal): a) Homopolymerisation A, b) Copolymerisation B mit 1 mol% CMA, c) Copolymerisation A mit 5 mol% CMA.

Die Entwicklung der Molmasse in Abhängigkeit des Monomerumsatzes für die Homopolymerisation A und die beiden Copolymerisationen A und B wird in Abbildung 4-4 dargestellt. Das obere Diagramm in Abbildung 4-4 zeigt die Entwicklung der Dispersität bei entsprechendem Monomerumsatz für die unterschiedlichen Polymerisationen.

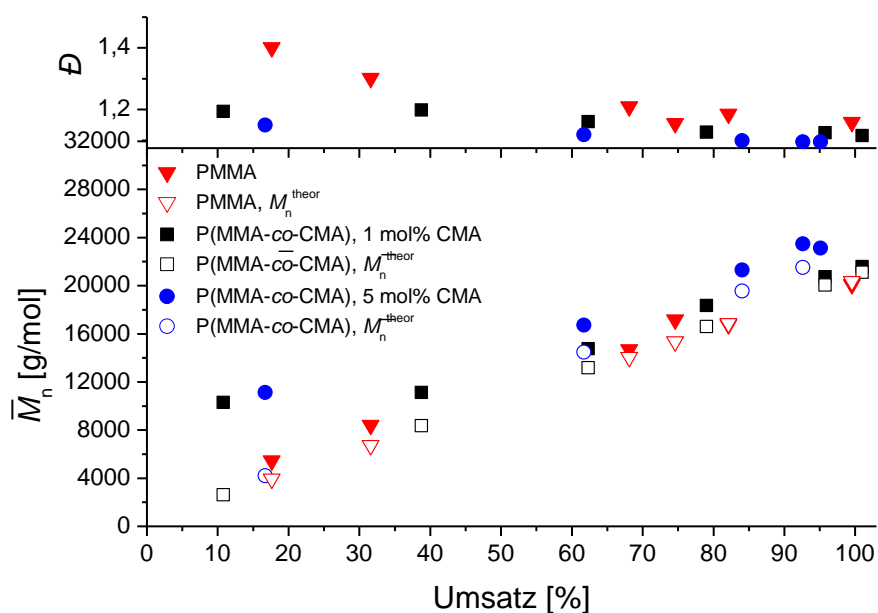


Abbildung 4-4 Entwicklung der Molmasse und der Dispersität in Abhängigkeit vom Monomerumsatz für die Homopolymerisation A (rot), die Copolymerisation A mit 5 mol% CMA (blau) und die Copolymerisation B mit 1 mol% CMA (schwarz).

Abbildung 4-4 zeigt einen linearen Anstieg der Molmassen mit zunehmendem Monomerumsatz. Dies deutet auf ein kontrolliertes Verhalten der Polymerisation hin, das in Abschnitt 2.3.1 erklärt wird. Die gemessenen Molmassen sind in guter Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten. Die ermittelten Dispersitäten nehmen mit zunehmendem Monomerumsatz ab. Für alle Polymerisationsbedingungen liegen die Dispersitäten ab einem Umsatz von 32 % im Bereich von 1,1 bis 1,2, was dem charakteristischen Wert einer kontrollierten RAFT-Polymerisation entspricht (siehe Abschnitt 2.4). Weiterhin kann geschlossen werden, dass durch die Zugabe des Comonomers CMA der kontrollierte Charakter der Reaktion verbessert wird. Im Vergleich zum Homopolymer steigen die mit der GPC ermittelten Molmassen mit zunehmendem CMA-Gehalt, was auf einen erfolgreichen Einbau des Comonomers schließen lässt.

Allerdings ist festzuhalten, dass beide Copolymerisationen hohe Molmassen bei niedrigen Monomerumsätzen aufweisen. Diese starke Abweichung spricht gegen ein kontrolliertes Verhalten im Anfangsbereich der Polymerisation. Sowohl die Molmassenauftragung als auch die Dispersitäten zeigen, dass sich das RAFT-Gleichgewicht erst nach einer gewissen Anfangszeit einstellt. Dieses Verhalten wird auch Hybridverhalten genannt, das in Abschnitt 2.3.1 erklärt wird. Weiterhin ist zu erwähnen, dass für das Copolymer-System kein geeigneter Standard

vorhanden ist. Für die Bestimmung der Molmassen wird ein PMMA-Standard zur Kalibrierung verwendet, wodurch die erhaltenen Werte für die Molmassen nur als Näherungswerte zu betrachten sind.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die Copolymerisation von MMA und CMA mittels RAFT-Polymerisation erfolgreich durchgeführt werden kann. Die Reaktion findet in einem angemessenen Zeitintervall statt und kann somit als geeigneter Weg für den Einbau UV-aktiver Vernetzer in das Polymer genutzt werden. Polymere mit einer eng verteilten MMV ($\mathcal{D} < 1,4$) und Molmassen bis maximal 23000 g/mol konnten synthetisiert werden. Im folgenden Unterabschnitt sollen die Zusammensetzungen der Copolymere bestimmt werden.

Bestimmung der UV-aktiven Einheiten im Comonomer P(MMA-co-CMA)

Die Bestimmung der Zusammensetzung des statistischen Copolymers ist ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit. Das endgültige Blockcopolymer soll aus zwei Blöcken bestehen, wobei der erste Block aus zwei statistisch verteilten Monomeren besteht und der zweite Block aus einem Monomer. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie kann unter anderem der Einbau des UV-aktiven Monomers in das Copolymer nachgewiesen und die Zusammensetzung des Copolymers bestimmt werden.

Eine in der Literatur bekannte Methode für die Bestimmung der Zusammensetzung ist der Vergleich spezifischer NMR-Signale für die unterschiedlichen Monomere, welche letztendlich das Copolymer bilden.¹⁵⁹ Abbildung 4-5 zeigt ein Beispiel für ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für das Copolymer P(MMA-co-CMA). $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden für alle Proben der Copolymerisation A und B aufgenommen und analysiert.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 4-5 zeigt alle erwarteten Signale für das Copolymer P(MMA-co-CMA). Für ein besseres Verständnis sollen die unterschiedlichen Signale im Folgenden erklärt werden. Im tiefen Feldbereich sind die Peaks der aromatischen Protonen des CMAs $\text{C}^3\text{-H}$, $\text{C}^4\text{-H}$ und $\text{C}^5\text{-H}$, sowie das olefinische Proton $\text{C}^7\text{-H}$ zu finden. Der Bereich zwischen 7,6 und 6 ppm stellt die charakteristischen Peaks des UV-aktiven Monomers dar. Die Protonen der Methacrylateinheit des CMAs erschienen vor dem Einbau in das Copolymer im Bereich von 5,7 ppm und 6,03 ppm und sind nach der Copolymerisation nicht mehr sichtbar, was für einen erfolgreichen Einbau des CMAs in das Copolymer hindeutet. Die Protonen der C2-Alkylbrücke ($\text{C}^1\text{-H}$ und $\text{C}^2\text{-H}$) sind im Bereich zwischen 4,2 und 4,3 ppm zu finden. Zusätzlich ist die CH_3 -Gruppe ($\text{C}^6\text{-H}$) des UV-

aktiven Monomers im Bereich von 2,4 ppm zu finden und liegt somit gut separiert vom Polymerrückgrat vor. Der dominierende Peak bei 3,6 ppm stellt den charakteristischen Peak der CH₃-Gruppe des MMA-Monomers dar. Das Polymerrückgrat ist im Bereich von 0,8 bis 2 ppm zu finden und zeigt die charakteristischen Peaks der beiden Monomere, die im Polymerrückgrat eingebaut sind.

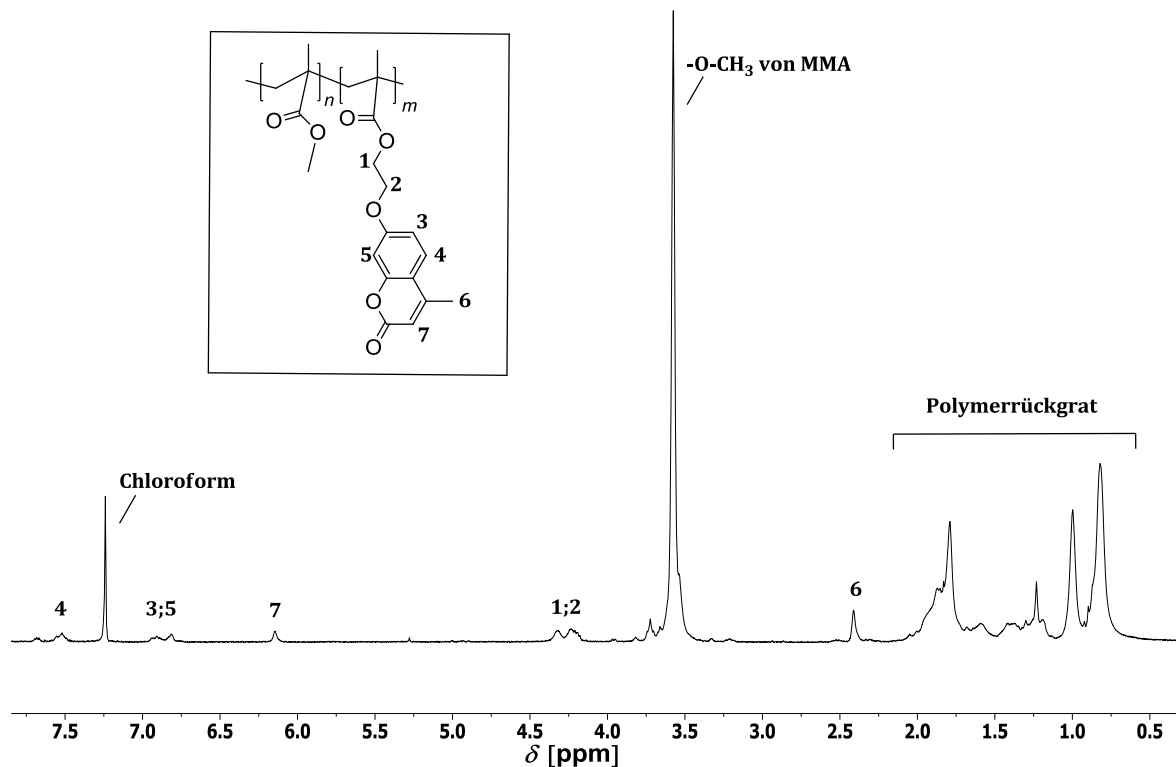


Abbildung 4-5 ¹H-NMR-Spektrum von P(MMA-co-CMA) aufgenommen in CDCl₃.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen gezeigt werden. Abbildung 4-6 zeigt die übereinander gelegten ¹H-NMR-Spektren der Copolymerisation A mit 5 mol% CMA.

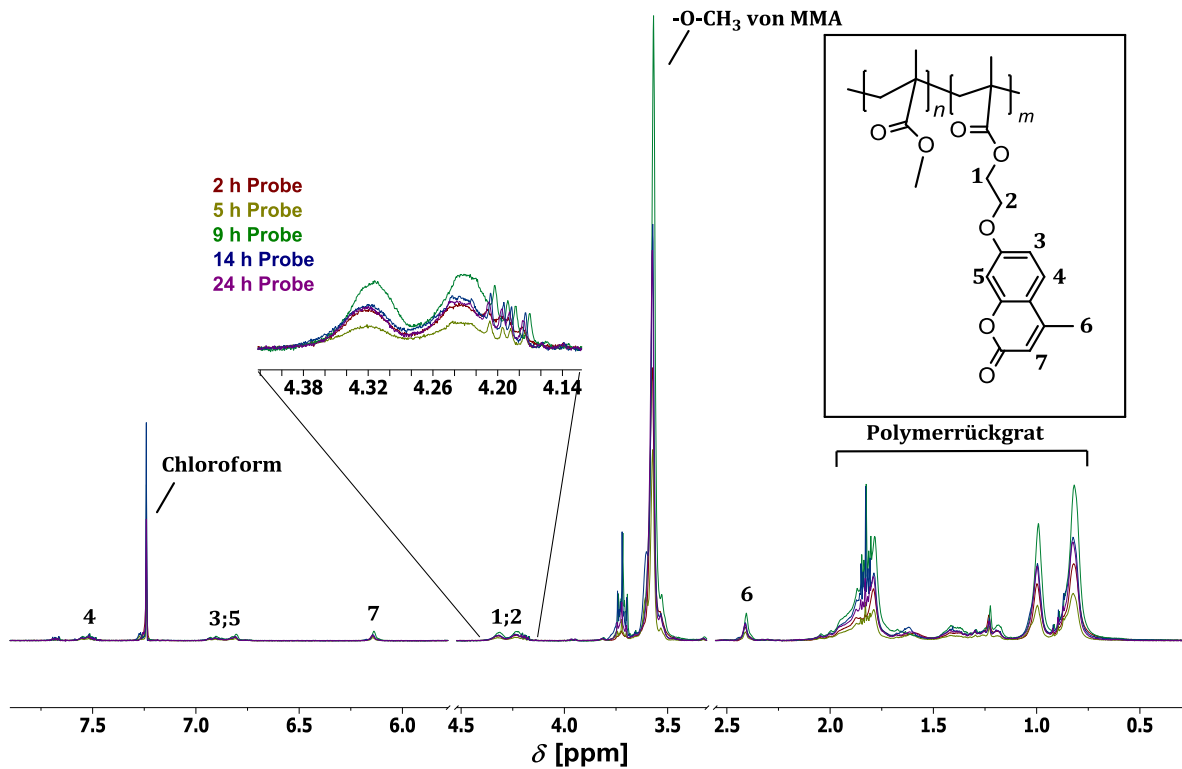


Abbildung 4-6 Übereinandergelagerte ^1H -NMR-Spektren für alle Proben der Copolymerisation A. Die Spektren wurden in CDCl_3 gemessen.

Die Zusammensetzung des Copolymers wurde durch Integration der Signale der C2-Alkylbrücke bei 4,3 – 4,2 ppm (Bildausschnitt Abbildung 4-6) und des Signals bei 3,6 ppm der CH_3 -Gruppe des MMAs bestimmt. Dazu müssen die Integrale (I_{MMA} , I_{CMA}) auf ihre jeweilige Protonenanzahl bezogen werden. Gleichung (25) und (26) stellen das beispielhaft dar:

$$I_{\text{MMA}} = 1 \equiv 3 \text{ Protonen}$$

$$\frac{I_{\text{MMA}}}{3 \text{ Protonen}} = \frac{1}{3} = 0,3333 \quad (25)$$

$$I_{\text{CMA}} = 0,11 \equiv 4 \text{ Protonen}$$

$$\frac{I_{\text{CMA}}}{4 \text{ Protonen}} = \frac{0,11}{4} = 0,0275 \quad (26)$$

Für die Berechnung des molaren Anteils F des jeweiligen Monomers im Polymer werden die oben berechneten Werte in Relation zueinander gesetzt.

$$F_{\text{MMA}} = \frac{\frac{I_{\text{MMA}}}{3}}{\frac{I_{\text{MMA}}}{3} + \frac{I_{\text{CMA}}}{4}} = \frac{0,33}{0,36} = 0,924 = 92,4 \text{ mol\%} \quad (27)$$

$$F_{\text{CMA}} = \frac{\frac{I_{\text{CMA}}}{4}}{\frac{I_{\text{MMA}}}{3} + \frac{I_{\text{CMA}}}{4}} = \frac{0,0275}{0,36} = 0,076 = 7,6 \text{ mol\%} \quad (28)$$

Es erfolgte eine analoge Auswertung für die ¹H-NMR-Spektren der Copolymerisation B. Die Ergebnisse beider Copolymerisationen sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

Tabelle 4-2 Auflistung der Monomereingabe von CMA, f_{CMA} , und des molaren Anteils von CMA im Polymer, F_{CMA} , für die Copolymerisationen A und B.

Polymer	f_{CMA} [mol%]	F_{CMA} [mol%]
P(MMA-co-CMA), Copolymerisation A	5	8
P(MMA-co-CMA), Copolymerisation B	1	4

Alle NMR-Spektren wurden mit einer verzögerten Relaxationszeit ($d = 15 \text{ s}$) aufgenommen, da die Kerne im Polymer wesentlich längere Relaxationszeiten benötigen als kleinere Moleküle. Tabelle 4-2 zeigt, dass der berechnete molare Anteil des CMAs (F_{CMA}) im Copolymer höher ist als die Monomereingabe (f_{CMA}).

Die molaren Anteile der einzelnen Monomere wurden mit den Molmassen der Monomere ($M_{\text{MMA}} = 100,12 \text{ g/mol}$, $M_{\text{CMA}} = 288,30 \text{ g/mol}$) in deren Gewichtsanteile umgerechnet. In den folgenden Gleichungen soll das beispielhaft dargestellt werden:

$$F_{\text{MMA}} \cdot M_{\text{MMA}} = m_{\text{MMA}} = 0,924 \text{ mol\%} \cdot 100,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 92,51 \text{ g} \quad (29)$$

$$F_{\text{CMA}} \cdot M_{\text{CMA}} = m_{\text{CMA}} = 0,076 \text{ mol\%} \cdot 288,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 21,91 \text{ g} \quad (30)$$

$$m_{\text{MMA}} + m_{\text{CMA}} = m_{\text{gesamt}} = 92,51 \text{ g} + 21,91 \text{ g} = 114,42 \text{ g} \quad (31)$$

$\equiv 100 \text{ Gew. \%}$

Somit ergibt sich:

$$m_{\text{MMA}} \equiv 80,85 \text{ Gew. \%}$$

$$m_{\text{CMA}} \equiv 19,15 \text{ Gew. \%}$$

Auf die mit der GPC ermittelte Molmasse des Polymers (RI-Detektor) wurde die Avogadro-Konstante angewandt, um das Gewicht eines Polymer-Moleküls (w_{Polymer}) zu erhalten. Der CMA- und MMA-Anteil im Polymer wird mit den jeweiligen Gewichtsanteilen (Gew.%_{CMA}, Gew.%_{MMA}) ermittelt. Dieser Wert wird im Anschluss durch das Gewicht eines einzelnen Monomer-Moleküls dividiert, um die Anzahl an jeweiligen Monomereinheiten im Polymer zu bestimmen. Im Folgenden wird die Berechnung der CMA- und MMA-Einheiten beispielhaft gezeigt.

$$w_{\text{Polymer}} = \frac{\bar{M}_n}{N_A} = \frac{16700 \text{ g/mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 2,78 \cdot 10^{-20} \text{ g} \equiv 100 \text{ Gew. \%} \quad (32)$$

$$\text{CMA: } 19,15 \text{ Gew. \%} \equiv 5,32 \cdot 10^{-21} \text{ g}$$

$$\text{MMA: } 80,85 \text{ Gew. \%} \equiv 2,24 \cdot 10^{-20} \text{ g}$$

$$w_{\text{CMA}} = \frac{M_{\text{CMA}}}{N_A} = \frac{288,3 \text{ g/mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 4,79 \cdot 10^{-22} \text{ g} \quad (33)$$

$$w_{\text{MMA}} = \frac{M_{\text{MMA}}}{N_A} = \frac{100,12 \text{ g/mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,66 \cdot 10^{-22} \text{ g} \quad (34)$$

$$\text{Anzahl der CMA – Einheiten} = \frac{5,32 \cdot 10^{-21} \text{ g}}{4,79 \cdot 10^{-22} \text{ g}} \approx 11 \quad (35)$$

$$\text{Anzahl der MMA – Einheiten} = \frac{2,24 \cdot 10^{-20} \text{ g}}{1,66 \cdot 10^{-22} \text{ g}} \approx 135 \quad (36)$$

Bei diesem Beispiel konnten 135 MMA-Einheiten und 11 CMA-Einheiten berechnet werden. Tabelle 4-3 fasst die Ergebnisse für die Copolymerisation von MMA und 5 mol% CMA zusammen.

4 Auswertung und Diskussion

Tabelle 4-3 Bestimmung der CMA- und MMA-Einheiten in verschiedenen Proben der Copolymerisation A.

Zeit [h]	\bar{M}_n [g/mol]	Umsatz [%]	F_{CMA} [mol%]	F_{MMA} [mol%]	Anzahl der CMA-Einheiten	Anzahl der MMA-Einheiten	CMA/MMA-Einheiten im Polymer
2	11100	17	8	92	8	88	0,09
5	16700	62	8	92	11	135	0,08
9	21300	84	8	92	14	172	0,08
15	23500	93	8	92	16	190	0,08
24	23100	95	8	92	15	187	0,08

Es konnte für alle Proben der Copolymerisation A ein höherer CMA-Einbau ($F_{CMA} \approx 8 \text{ mol\%}$) im Polymer festgestellt werden. Diese abweichende Berechnung kann zum Teil an der Ungenauigkeit der Integration der Signale in den NMR-Spektren liegen. Bei einer Vergrößerung des Integrationsbereiches von 0,05 ppm zu beiden Seiten des Signals beträgt die Abweichung vom oben genannten molaren Anteil (F_{CMA}) ca. $\pm 2 \text{ mol\%}$. Zudem kann die unzureichende Molmassenbestimmung der Polymere bei den GPC-Messungen zu abweichenden molaren Anteilen führen. Um eine genaue Aussage zur Reaktivität der einzelnen Monomere treffen zu können, müssten die Copolymerisationsparameter bestimmt werden. Die Bestimmung der Parameter war für diese Arbeit nicht zwingend notwendig und kann in zukünftigen Arbeiten noch durchgeführt werden.

Bei Betrachtung der Verhältnisse der eingebauten Monomere im Polymer (siehe Tabelle 4-3) sind für alle Proben der Copolymerisation von MMA mit CMA keine großen Abweichungen zu erkennen. Die molaren Anteile F_{CMA} und F_{MMA} sind während des gesamten Reaktionsverlaufes konstant. Es wird angenommen, dass ein statistisches Copolymer entsteht. Der Bildausschnitt in Abbildung 4-6 zeigt die charakteristischen Signale des Monomers CMA und auch hier ist mit zunehmendem Reaktionsverlauf keine Tendenz der Signale zu sehen.

Weiterhin wurde der Verlauf für die Copolymerisation B mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Die in $CDCl_3$ aufgenommenen NMR-Spektren ähneln den Spektren in Abbildung 4-6 und werden aus diesem Grund hier nicht gezeigt. Auch für diese Copolymerisation wurde die Zusammensetzung des Copolymers mittels der oben beschriebenen Methode bestimmt. Tabelle 4-4 fasst die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Tabelle 4-4 Bestimmung der CMA- und MMA-Einheiten in verschiedenen Proben der Copolymerisation B.

Zeit [h]	\bar{M}_n [g/mol]	Umsatz [%]	F_{CMA} [mol%]	F_{MMA} [mol%]	Anzahl der CMA-Einheiten	Anzahl der MMA-Einheiten	CMA/MMA-Einheiten im Polymer
1,5	10300	11	4	96	3	93	0,04
3	11100	39	4	96	4	98	0,04
5	14800	62	4	96	6	131	0,04
8	18400	79	4	96	7	163	0,04
14	21500	96	4	96	7	194	0,04
24	20600	100	4	96	8	182	0,04

Bei den molaren Anteilen F_{CMA} und F_{MMA} sind während des gesamten Reaktionsverlaufes keine Abweichungen zu erkennen. Mit zunehmendem Monomerumsatz bleibt das Verhältnis der eingebauten Monomere im Polymer für alle Proben der Copolymerisation gleich groß, sodass die Bildung eines statistischen Copolymers angenommen wird. In den Copolymerisationen A und B ist der molare Anteil des CMAs F_{CMA} höher als die Monomereingabe f_{CMA} . Vor dem Hintergrund der Literatur kann für beide Polymerisationen ein statistisches Copolymer angenommen werden.^{159,161}

4.1.2 Homopolymerisation von CMA

Eine weitere Überlegung war, dass der Einbau der UV-aktiven Gruppen nicht nur durch ein statistisches Copolymer stattfinden muss, sondern dass ein kompletter Block aus UV-Vernetzern bestehen könnte. Somit wurde eine RAFT-Polymerisation von CMA getestet. In der Literatur konnte gezeigt werden, dass eine Herstellung von Blockcopolymeren bestehend aus Polyethylenglycol und CMA mittels einer ATRP-Polymerisation möglich ist, wobei CMA meistens sowohl unter kontrollierten als auch unter konventionellen radikalischen Polymerisationsbedingungen in Copolymerisationen mit anderen Monomeren verwendet wird.¹⁶²

Die Zusammensetzung der Polymerisationsmischung für die Homopolymerisation von CMA ist in Tabelle 4-5 aufgeführt (siehe Anhang A, Tabelle A-4). Die Chromatogramme für die Homopolymerisation von CMA in Abbildung 4-7 zeigen das fehlende Wachsen der Molmassen mit zunehmendem Monomerumsatz.

4 Auswertung und Diskussion

Tabelle 4-5 Übersicht über die Zusammensetzungen der Polymerisationsmischungen für die Homopolymerisation von CMA bei 70 °C in DMF. Das verwendete RAFT-Agens ist in Abbildung 4-2 dargestellt.

Polymerisation	Molverhältnis	C_{CMA} [mmol/L]	C_{RAFT} [mmol/L]	C_{AIBN} [mmol/L]
Homopolymerisation B	CMA:RAFT:AIBN = 20:1:0,2	200	10	2

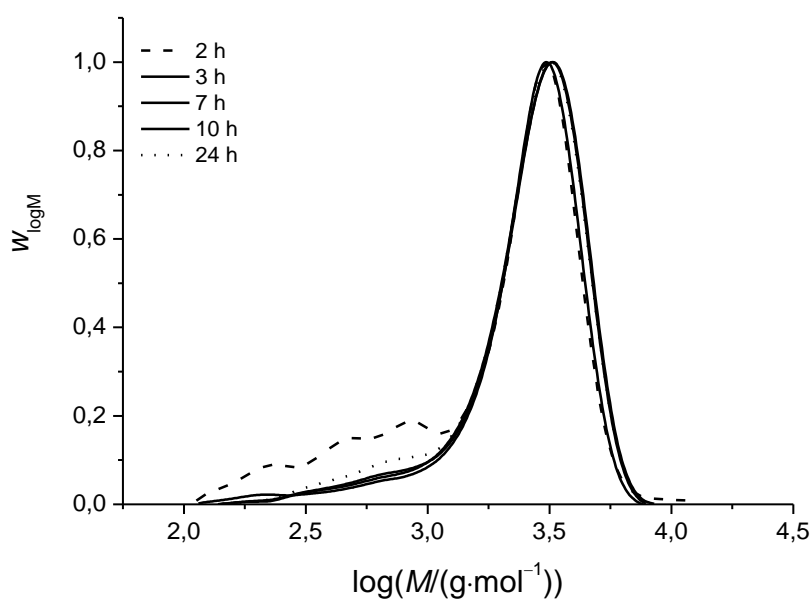


Abbildung 4-7 GP-Chromatogramm für die Homopolymerisation B.

Die Entwicklung der Molmasse und der Dispersität gegen den Monomerumsatz ist in Abbildung 4-8 dargestellt. Bei der Auftragung der Molmasse gegen den Monomerumsatz ist kein linearer Verlauf zu erkennen, woraus man auf ein nicht kontrolliertes Polymerisationsverhalten schließen kann. Weiterhin wurden für alle Proben der Homopolymerisation Dispersitäten von $D > 1,4$ erhalten.

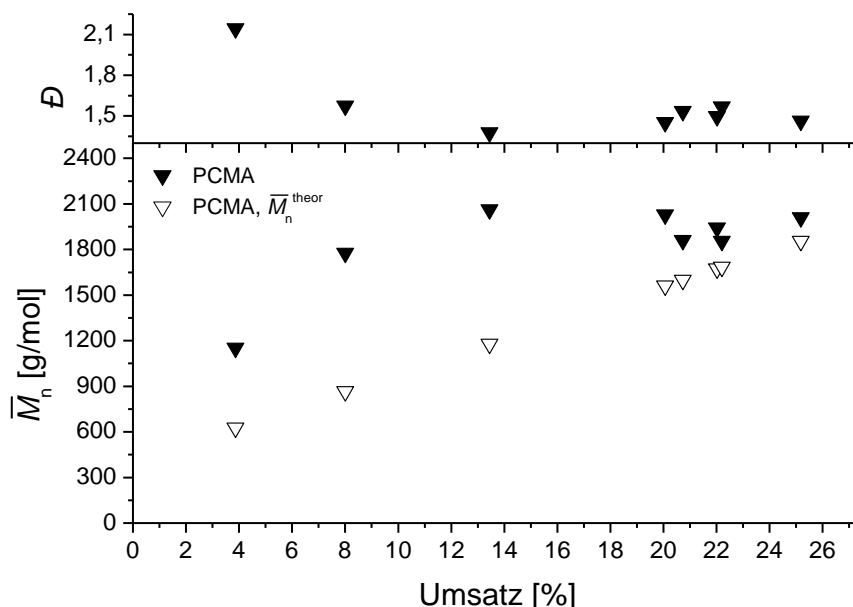


Abbildung 4-8 Entwicklung der Molmasse und der Dispersität in Abhängigkeit vom Monomerumsatz für die Homopolymerisation B.

Abbildung 4-8 zeigt deutlich einen Polymerisationsstart, jedoch erreicht die Molmasse bei einem Monomerumsatz von 13 % ein Plateau. Es wird eine Molmasse von ca. 2000 g/mol bei einem Monomerumsatz von 13 % erreicht, wobei bis zu einem Umsatz von 25 % keine großen Molmassenänderungen festgestellt werden können.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die RAFT-Polymerisation von CMA nicht zufriedenstellend durchgeführt werden konnte. Das System zeigt eine fehlende Kontrolle beim Polymerisationsverhalten. Somit kann der Einbau der UV-aktiven Gruppen nur über ein statistisches Copolymer erfolgen.

4.1.3 Copolymerisation von BA mit CA

Zusätzlich zu MMA, wurde eine Copolymerisation von BA mit einem Coumarin-Derivat durchgeführt. In einer vorangegangenen Arbeit im Arbeitskreis *Vana* wurde bereits die Copolymerisation von BA mit CMA durchgeführt, wobei ein verzögerter Polymerisationsstart (Induktion) festgestellt wurde und die Polymerisation insgesamt ein nicht gut kontrollierbares Verhalten zeigte.¹⁶³ Da sich Acrylate und Methacrylate in ihrem Polymerisationsverhalten stark voneinander unterscheiden, wurde für die folgende Copolymerisation von BA die Acrylatvariante des Coumarin-Derivats (CA) verwendet.

4 Auswertung und Diskussion

Die Copolymerisation wurde als Lösungspolymerisation bei 70 °C durchgeführt, da CA eine relativ schlechte Löslichkeit im Comonomer BA zeigte. Als Lösungsmittel wurde DMF verwendet. Das Polymerisationsverhalten der Comonomere wurde mit der Homopolymerisation von BA bei gleichen Reaktionsbedingungen verglichen. Die Zusammensetzungen der Homopolymerisation von BA und die Copolymerisation von BA mit 5 mol% CA sind in Tabelle 4-6 aufgeführt (siehe auch Tabelle A-5 und Tabelle A-6, Anhang A). Abbildung 4-9 zeigt die Chromatogramme für die Homopolymerisation C und die Copolymerisation C. Zur Erstellung der Chromatogramme wurde eine BA-Kalibrierung verwendet.

Tabelle 4-6 Übersicht über die Zusammensetzungen der Polymerisationsmischungen für die Homopolymerisation von BA und die Copolymerisationen von BA mit 5 mol% CA. Die Polymerisationen wurden in DMF bei 70 °C durchgeführt.

Polymerisation	Molverhältnis	C_{RAFT} [mmol/L]	C_{AIBN} [mmol/L]	f_{CMA} [mol%]
Homopolymerisation C	BA:RAFT:AIBN	13	3	-
Copolymerisation C	= 200:1:0,2	19	4	5

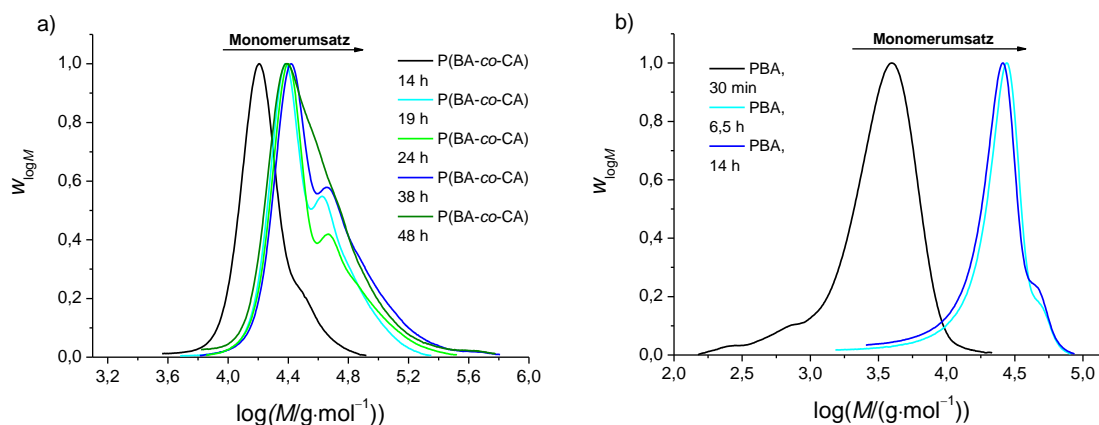


Abbildung 4-9 GP-Chromatogramme (RI-Signal): a) Copolymerisation C, b) Homopolymerisation C.

Die Homo- und Copolymerisation zeigen im Bereich höherer Molmassen eine Schulterbildung, was im Fall der Homopolymerisation von BA ein bekanntes Phänomen ist und auf eine Kettenverzweigung (engl.: *chain branching*) oder Terminierung während der Polymerisation zurückzuführen ist.¹⁶ Durch den bei der Copolymerisation abrupten Anstieg der Molmasse und Dispersität kann darauf geschlossen werden, dass die Reaktion insgesamt nicht gut kontrolliert verläuft.

Die Entwicklung der Molmasse in Abhängigkeit des Monomerumsatzes für die beiden Polymerisationen ist in Abbildung 4-10 dargestellt. Das obere Diagramm in Abbildung 4-10 zeigt die Entwicklung der Dispersität bei entsprechendem Monomerumsatz für die Polymerisationen.

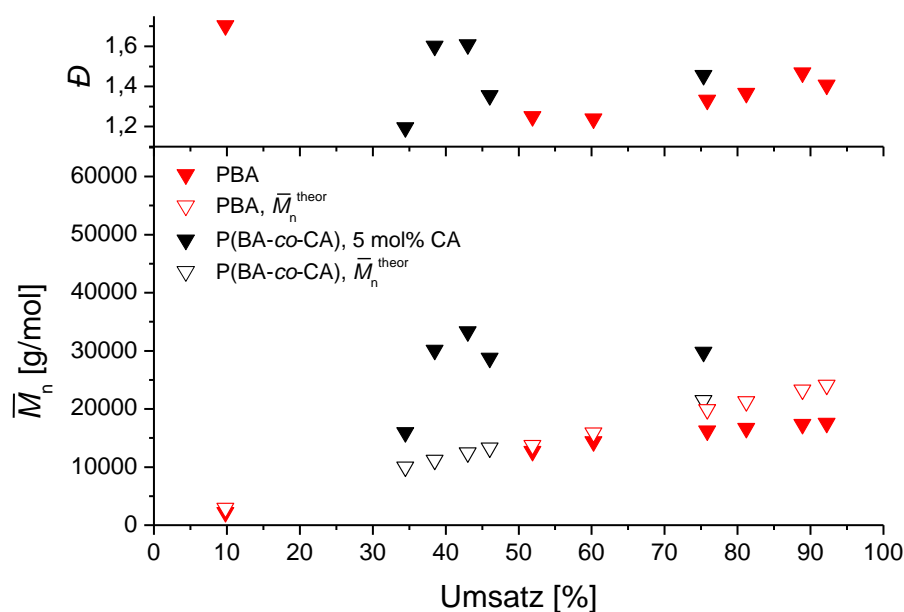


Abbildung 4-10 Entwicklung der Molmasse und der Dispersität in Abhängigkeit vom Monomerumsatz für die Homopolymerisation C (rot) und der Copolymerisation C (schwarz).

Bei den Proben der Copolymerisation ist kein linearer Anstieg der Molmassen mit zunehmendem Monomerumsatz zu erkennen. Die Reaktionszeit der gesamten Polymerisation erstreckte sich von 3 bis 48 h. Erst nach einer Reaktionszeit von 14 h konnte ein Monomerumsatz von 35 % festgestellt werden, wohingegen bei der Homopolymerisation nach ähnlichem Zeitintervall ein Umsatz von $X > 90$ % erreicht wurde. Insgesamt scheint die Zugabe von CA den Polymerisationsstart zu verzögern.

Zusätzlich wurde hier die Zusammensetzung der Copolymere nach der in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Methode bestimmt. Abbildung 4-11 zeigt ein Beispiel für ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für das Copolymer P(BA-co-CA). $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden für alle Proben der Copolymerisation C aufgenommen und analysiert.

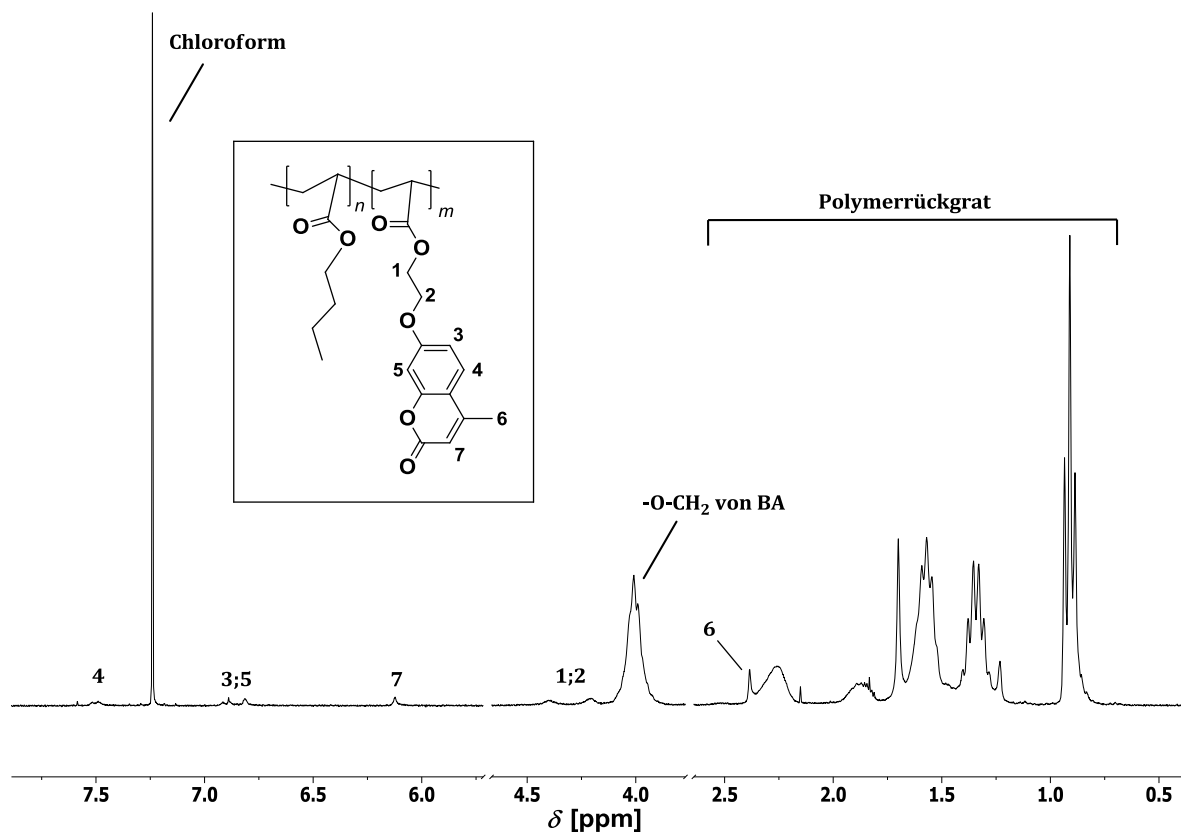


Abbildung 4-11 ^1H -NMR-Spektrum von P(BA-co-CA) aufgenommen in CDCl_3 .

Im tiefen Feldbereich sind die Peaks der aromatischen Protonen des CAs $\text{C}^3\text{-H}$, $\text{C}^4\text{-H}$ und C^5H , sowie das olefinische Proton $\text{C}^7\text{-H}$ zu finden. Der Bereich zwischen 7,5 und 6,1 ppm stellt die charakteristischen Peaks des UV-aktiven Monomers dar. Die Protonen der Acrylateinheit des CAs erschienen vor dem Einbau in das Copolymer im Bereich von 6 bis 6,4 ppm und sind nach der Copolymerisation nicht mehr sichtbar, was für einen erfolgreichen Einbau des CAs in das Copolymer hindeutet. Die Protonen der C2-Alkylbrücke ($\text{C}^1\text{-H}$ und $\text{C}^2\text{-H}$) sind im Bereich von 4,2 bis 4,4 ppm zu finden. Der dominierende Peak bei 4,01 ppm stellt den charakteristischen Peak der $-\text{O-CH}_2$ -Gruppe des BA-Monomers dar. Das Polymerrückgrat erstreckt sich im Bereich von 0,9 bis 2,4 ppm und zeigt die charakteristischen Peaks der Monomereinheiten. Weiterhin ist bei 2,39 ppm das Signal der CH_3 -Gruppe ($\text{C}^6\text{-H}$) des CAs zu erkennen.

Die Zusammensetzung des Copolymers wurde durch Integration der Signale der C2-Alkylbrücke bei 4,2 bis 4,4 ppm und des Signals bei 4,01 ppm der $-\text{O-CH}_2$ -Gruppe des BAs bestimmt. Tabelle 4-7 fasst die Ergebnisse für die Copolymerisation von BA und CA zusammen.

Tabelle 4-7 Bestimmung der CA- und BA-Einheiten in verschiedenen Proben der Copolymerisation C.

Zeit [h]	\bar{M}_n [g/mol]	F_{CA} [mol%]	F_{BA} [mol%]
14	15900	9	91
19	28800	9	91
24	29800	9	91
38	33300	9	91
48	30100	8	92

Die molaren Anteile F_{CA} und F_{BA} sind während des gesamten Reaktionsverlaufes konstant. Somit wird angenommen, dass ein statistisches Copolymer entsteht und beide Monomere im Verlauf der Copolymerisation gleichmäßig eingebaut werden.

Trotz alledem konnte eine erfolgreiche RAFT-Polymerisation von BA mit CA nicht durchgeführt werden, da eine zu geringe Polymerisationskontrolle und zu lange Reaktionszeiten festgestellt wurden. Somit wird der Einbau des UV-aktiven Monomers im Blockcopolymer über den MMA-Block erfolgen.

4.1.4 Übersicht verwendeter makroRAFT-Agenzien

Die Copolymerisation von MMA und CMA zeigte insgesamt eine gute Polymerisationskontrolle, annehmbare Reaktionszeiten und einen erfolgreichen Einbau der Coumarin-Gruppen. Für die Synthese verschiedener Blockcopolymerer soll das Copolymer-System P(MMA-co-CMA) als makroRAFT-Agens (makromolekulares RAFT-Agens) dienen. Für eine bessere Übersicht in den folgenden Abschnitten werden die verwendeten makroRAFT-Agenzien in Tabelle 4-8 zusammengefasst. Für die Herstellung der für die Blockcopolymerisationen verwendeten makroRAFT-Agenzien wurden jeweils unterschiedliche Monomer-RAFT-Verhältnisse verwendet (siehe Anhang A, Tabelle A-8).

Tabelle 4-8 Übersicht über Monomereingabe von CMA, f_{CMA} , molaren Anteil von CMA im Copolymer, F_{CMA} , Molmasse \bar{M}_n , Dispersität \mathcal{D} von den makroRAFT-Agenzien P(MMA-co-CMA) und Anzahl der CMA- und MMA-Einheiten im jeweiligen Copolymer.

Probe	f_{CMA} [mol%]	F_{CMA} [mol%]	\bar{M}_n [g/mol]	\mathcal{D}	Anzahl der CMA- Einheiten	Anzahl der MMA- Einheiten
I [P(MMA-co-CMA)]	5	8	12000	1,20	9	95
II [P(MMA-co-CMA)]	5	7	14300	1,19	9	117
III [P(MMA-co-CMA)]	5	7	5800	1,18	4	48
IV [P(MMA-co-CMA)]	5	7	47500	1,30	29	390

4.2 Blockcopolymerisation

Der letzte Syntheseschritt beinhaltet die Herstellung von Blockcopolymeren (BCP), die in diesem Abschnitt beschrieben wird. Beide Blöcke sollen sich in ihren Eigenschaften stark voneinander unterscheiden, in der Annahme, dass beide Blöcke somit eine gute Mikrophasenseparation (MPS) eingehen können. Die in dieser Arbeit hergestellten BCP sollen aus harten und weichen Blöcken bestehen. Der erste Block ist ein statistisches Copolymer, das sich aus MMA und dem UV-aktiven CMA zusammensetzt. Der zweite Block besteht aus *n*-Butylacrylat (siehe Abbildung 4-12, (BA)), das aufgrund seiner niedrigen Glasübergangstemperatur (unterhalb der Raumtemperatur (RT), $T_g = -40\text{ °C}$) ein weiches Material bildet.¹⁶⁴ Im Gegensatz dazu besitzt MMA eine T_g weit oberhalb der RT (105 °C) und ist somit ein hartes Material.¹⁶⁴ Die Herstellung des statistischen Copolymers P(MMA-*co*-CMA) wird in Abschnitt 4.1.1 beschrieben und soll für die zukünftigen Blockcopolymerisationen als makroRAFT-Agens dienen, da der lebende Charakter durch die an den Ketten vorhandenen RAFT-Einheiten erhalten bleibt. Die für die folgenden Blockcopolymerisationen verwendeten makroRAFT-Agenzien sind in Tabelle 4-8 in Abschnitt 4.1.4 zusammengefasst. Es ist zu erwarten, dass sich aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Monomere und Polymere im System die Kontrolle der RAFT-Polymerisation verringert.

Da sich die Eigenschaften beider Blöcke auf das Phasenverhalten des Blockcopolymers auswirken, wird ein weiteres BCP-System hergestellt, wo die Eigenschaften beider Blöcke sich weniger stark voneinander unterscheiden. Dafür wurde ein BCP-System ausgesucht, das aus zwei Methacrylaten besteht. Das statistische Copolymer P(MMA-*co*-CMA) bildet auch hier den ersten Block und der zweite Block besteht aus Butylmethacrylat (siehe Abbildung 4-12, (BMA)). Im Vergleich zu BA besitzt das Monomer BMA eine wesentlich höhere T_g (20 °C).¹⁶⁴ Die thermischen Untersuchungen der jeweiligen BCP erfolgt im Abschnitt 4.3.

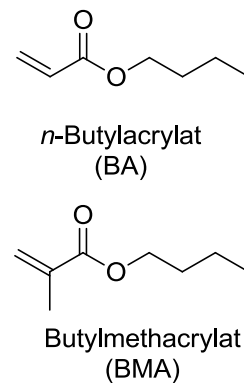


Abbildung 4-12 Monomere *n*-Butylacrylat und Butylmethacrylat.

Es muss erwähnt werden, dass es sich bei den ermittelten Molmassen der BCP um Näherungswerte handelt, da für diese Copolymer-Systeme keine Standards für die Kalibrierung der GPC vorhanden sind. Eine Bestimmung mittels Massenspektrometrie kann nicht durchgeführt werden, da bei dieser Methode das

Detektionslimit bei 20000 g/mol liegt und die hier synthetisierten BCP höhere Molmassen aufweisen.

4.2.1 Herstellung von P(MMA-co-CMA)-b-PBA

Für die Herstellung des Blockcopolymers P(MMA-co-CMA)-b-PBA wurde das statistische Copolymer P(MMA-co-CMA) als makroRAFT-Agens verwendet. In Hinsicht auf die spätere Untersuchung der Blockcopolymeren auf Mikrophasenseparation sollen die Polymere nicht nur in ihrer Zusammensetzung variieren, sondern auch in den einzelnen Blocklängen. Für die Variation des Polymerisationsgrades N der BCP wurden makroRAFT-Agenzien verwendet, die sich in ihrer Blocklänge unterscheiden (siehe Tabelle 4-8). Das Lösungsmittel Toluol ist für beide Polymere (PMMA, PBA) geeignet und somit wurde die Reaktion in diesem Lösungsmittel durchgeführt. Die Zusammensetzungen der unterschiedlichen Polymerisationsmischungen ist in Tabelle 4-9 aufgeführt (siehe auch Anhang A, Tabelle A-9 bis Tabelle A-11).

Tabelle 4-9 Übersicht über die Zusammensetzungen der Polymerisationsmischungen für die Blockcopolymerisationen von BA mit verschiedenen makroRAFT-Agenzien (siehe Tabelle 4-8). Die Polymerisationen wurden in Toluol bei 70 °C durchgeführt.

Polymerisation	Molverhältnis	makroRAFT-Agens	c_{BA} [mol/L]	c_{AIBN} [mmol/L]
Blockcopolymerisation A	BA:makroRAFT:AIBN = 1000:1:0,2	I	4,36	1
Blockcopolymerisation B		IV	1,78	1
Blockcopolymerisation C		III	4,36	1

Die Molmassenverteilungen der einzelnen Proben der Blockcopolymerisation A sind in Abbildung 4-13 dargestellt. Das rote Chromatogramm zeigt dabei den Ausgangsblock P(MMA-co-CMA) I und die in blau und grün dargestellten Chromatogramme stellen die erhaltenen BCP nach einer Reaktionszeit von 10, 15, 20, 25 und 30 min dar.

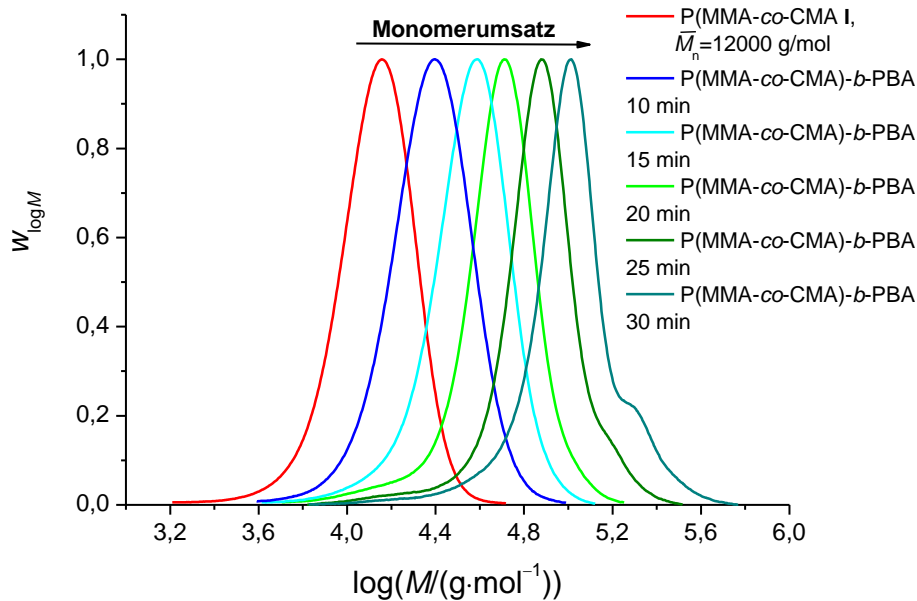


Abbildung 4-13 GP-Chromatogramm (RI-Detektor) von der Blockcopolymerisation A, gemessen in THF.

Die engen monomodalen Molmassenverteilungen sowie die Zunahme der Molmasse mit steigendem Monomerumsatz verdeutlichen das kontrollierte Reaktionsverhalten während der Polymerisation. Jedoch zeigen die erhaltenen MMV nach 25 und 30 min eine kleine Schulter im Bereich zu höheren Molmassen, was auf eine Kettenverzweigung oder Terminierung während der Polymerisation hindeutet. Dieses Phänomen konnte schon oft für Acrylat-Polymerisationen beobachtet werden.¹⁶

Abbildung 4-14 zeigt die Entwicklung der Molmasse und Dispersität in Abhängigkeit des Monomerumsatzes für eine Blockcopolymerisation mit dem Molverhältnis BA:makroRAFT:AIBN = 1000:1:0,2. Die niedrigen Dispersitäten sowie der lineare Verlauf der Molmassen deuten auf ein kontrolliertes Verhalten des Polymerisationsprozesses. Weiterhin sind in Abbildung 4-14 die Molmasse und die Dispersität des Ausgangsmaterials bei einem Monomerumsatz von 0 % dargestellt (blauer Pfeil).

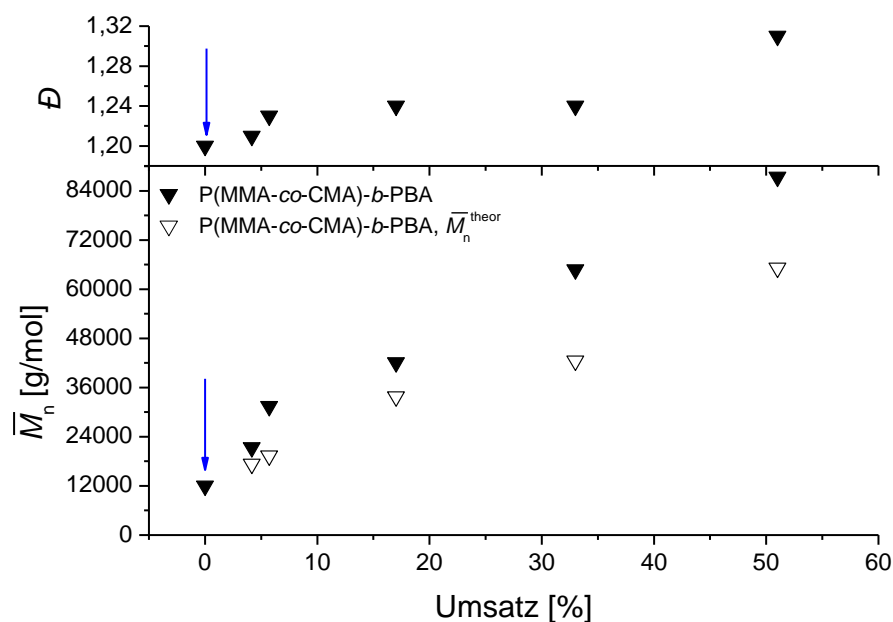


Abbildung 4-14 Entwicklung der Molmasse und der Dispersität in Abhängigkeit vom Monomerumsatz für die Blockcopolymerisation A.

Zu beachten ist die teilweise starke Abweichung der ermittelten Molmassen (RI-Detektor) der einzelnen Proben von den theoretischen Molmassen. Wie bereits in der Einleitung des Abschnitts 4.2 erwähnt, konnte keine geeignete Kalibrierung für die GPC-Messungen durchgeführt werden, da für das Copolymer-System keine Mark-Houwink-Koeffizienten bekannt sind. Dies stellte auch schon ein Problem für die Molmassenbestimmung des ersten Blocks P(MMA-co-CMA) dar, wobei die Molmassen auf einen PMMA-Standard kalibriert wurden. Um einen geeigneten Vergleich der Molmassen der BCP durchführen zu können, wurde auch für diese Molmassenbestimmung eine PMMA-Kalibrierung verwendet. Dadurch sind die ermittelten Molmassen auch nur als Näherungswerte zu betrachten.

Weiterhin wurden die erhaltenen Blockcopolymere mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 4-15 zeigt zwei übereinander gelagerte ^1H -NMR-Spektren, wobei ein Spektrum zum statistischen Copolymer (schwarz), das den ersten Block bildet, gehört und das zweite Spektrum beispielhaft das Blockcopolymer P(MMA-co-CMA)-b-PBA zeigt (rot). Durch die zusätzlichen Signale im roten ^1H -NMR-Spektrum wird deutlich, dass ein neuer Block (PBA) entstanden ist. Weiterhin sei erwähnt, dass der erste Block das UV-aktive CMA-Monomer enthält, aber in der Strukturformel in Abbildung 4-15 aus übersichtlichen Gründen nicht dargestellt wurde.

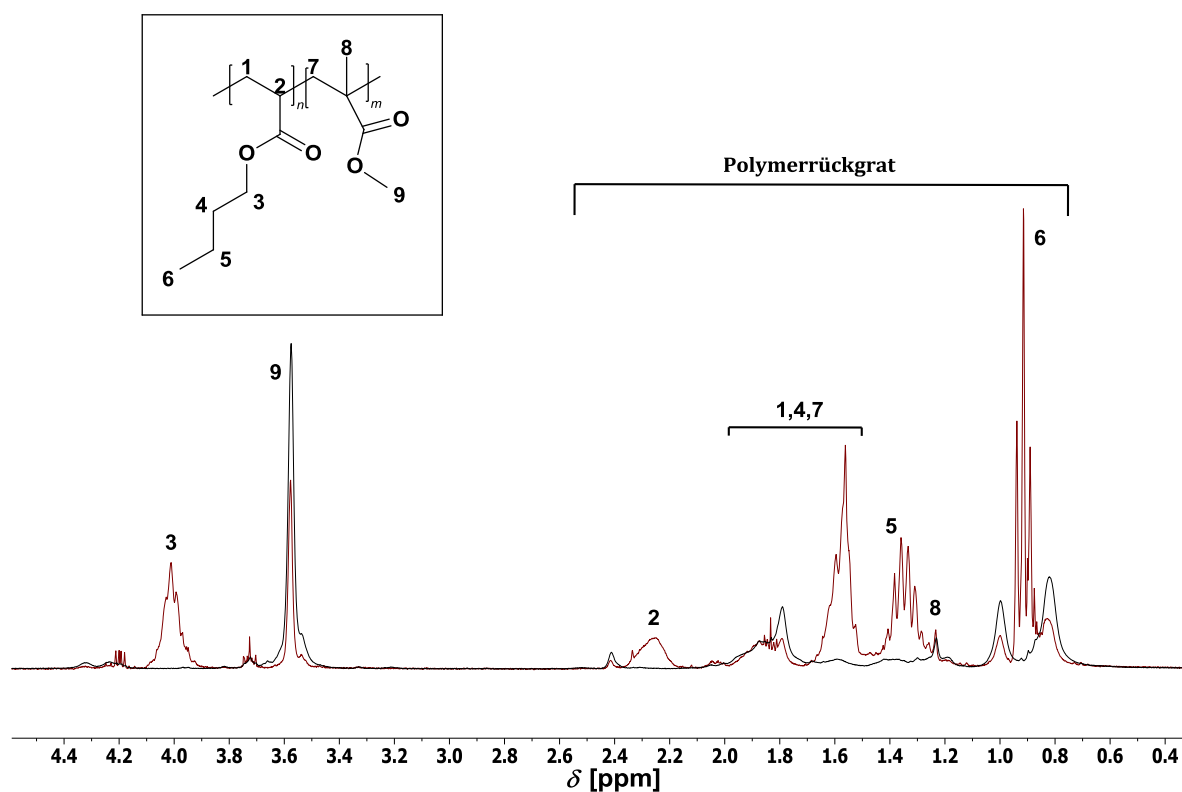


Abbildung 4-15 Übereinandergelegte ^1H -NMR-Spektren des makroRAFT-Agens P(MMA-co-CMA) **I** (schwarz) und des Blockcopolymers P(MMA-co-CMA)-*b*-PBA (rot). Die Spektren wurden in CDCl_3 aufgenommen.

Im tiefer verschobenen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums, welcher in Abbildung 4-15 nicht gezeigt wird, sind die aromatischen Signale des CMAs und das Signal für CDCl_3 zu sehen, wobei die Signale der UV-aktiven Gruppe nur sehr schwach sind. Bei 4,02 ppm ist das Signal der CH_2 -Gruppe in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe in der BA-Einheit zu sehen. Bei 3,58 ppm ist das Signal der $-\text{O}-\text{CH}_3$ -Gruppe der MMA-Einheit zu erkennen. Das Polymerrückgrat erstreckt sich von 0,8 bis 2,3 ppm, wobei in Abbildung 4-15 die einzelnen Signale den jeweiligen Gruppen zugeordnet wurden. Die Signale bei 4,02 und 3,58 ppm wurden integriert, um die Zusammensetzung des BCPs bestimmen zu können. Beide charakteristischen Signale gehören zu den zwei unterschiedlichen Monomeren (MMA, BA), die das Blockcopolymer bilden. Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, kann durch die Integration der Signale der molare Anteil der beiden Komponenten im Polymer bestimmt werden (F_{MMA} , F_{BA}). Die Integration der Signale für das eingebaute CMA-Monomer konnte aufgrund der schwachen Intensität im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 4-15) nicht durchgeführt werden. Allerdings wurde die Zusammensetzung für das Copolymer P(MMA-co-CMA) zuvor in Abschnitt 4.1.1 bestimmt. Da sich das Verhältnis der

Copolymer-Einheiten im makroRAFT-Agens während der Polymerisation des BA-Blocks nicht verändert, kann der molare CMA-Anteil F_{CMA} im Blockcopolymer durch die Integration der MMA-Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 4-15) berechnet werden. Das Verhältnis der molaren Anteile im makroRAFT-Agens I beträgt:

$$F_{\text{MMA}} : F_{\text{CMA}} = 92 \text{ mol\%} : 8 \text{ mol\%}.$$

Daraus folgt:

$$x_{\text{CMA}} = \frac{8}{92} \cdot \frac{I_{\text{MMA}}}{3} = 0,03. \quad (37)$$

Die folgenden Gleichungen zeigen beispielhaft die Berechnung der molaren Anteile der Monomere im Polymer nach 20 min.

$$F_{\text{MMA}} = \frac{\frac{I_{\text{MMA}}}{3}}{\frac{I_{\text{MMA}}}{3} + \frac{I_{\text{BA}}}{2} + x_{\text{CMA}}} = \frac{0,33}{1,13} = 0,29 = 29 \text{ mol\%}, \quad (38)$$

$$F_{\text{CMA}} = \frac{x_{\text{CMA}}}{\frac{I_{\text{MMA}}}{3} + \frac{I_{\text{BA}}}{2} + x_{\text{CMA}}} = \frac{0,03}{1,13} = 0,03 = 3 \text{ mol\%}, \quad (39)$$

$$F_{\text{BA}} = \frac{\frac{I_{\text{BA}}}{2}}{\frac{I_{\text{MMA}}}{3} + \frac{I_{\text{BA}}}{2} + x_{\text{CMA}}} = \frac{0,77}{1,13} = 0,68 = 68 \text{ mol\%}. \quad (40)$$

Für die in Abbildung 4-15 dargestellte Blockcopolymerisation A konnte somit die Zusammensetzung der unterschiedlichen Blöcke bestimmt werden. Tabelle 4-10 fasst die ermittelten Ergebnisse zusammen.

Tabelle 4-10 Übersicht über die Molmassen \bar{M}_n , Umsatz X und die molaren Anteile F von den Blockcopolymeren der Blockcopolymerisation A.

Zeit [min]	\bar{M}_n [g/mol]	Umsatz [%]	$F_{\text{MMA-co-CMA}}$ [mol%]	F_{BA} [mol%]
10	21300	4	76	24
15	31400	6	53	47
20	42100	17	32	68
25	64700	33	25	75
30	87400	51	21	79

Der molare Anteil von BA im Polymer nimmt mit steigender Reaktionszeit zu. Die Eigenschaften des resultierenden Polymers werden durch beide Polymerblöcke bestimmt, wobei der längere Block den größeren Einfluss hat. Bei der oben beschriebenen Blockcopolymerisation war die Probe mit dem größeren MMA-Anteil (10 min) ein gelbes, amorphes Polymer, wobei mit zunehmendem BA-Anteil (nach 20 min) ein gelbes, klebriges Polymer entstand.

Variation der makroRAFT-Agenzien für P(MMA-co-CMA)-*b*-PBA

In dem folgenden Unterabschnitt werden die Blockcopolymerisationen B und C vorgestellt, wobei verschiedene makroRAFT-Agenzien mit unterschiedlichen Blocklängen (siehe Tabelle 4-9) für die Umsetzung mit dem Monomer BA verwendet wurden. Zuerst wird die Blockcopolymerisation B (Tabelle 4-9) diskutiert, wobei ein im Gegensatz zum makroRAFT-Agens I längerer P(MMA-co-CMA)-Block (IV, $\bar{M}_n = 47500$ g/mol) verwendet wurde. In Abbildung 4-16 sind die Molmassenverteilungen der einzelnen Proben der Blockcopolymerisation B dargestellt.

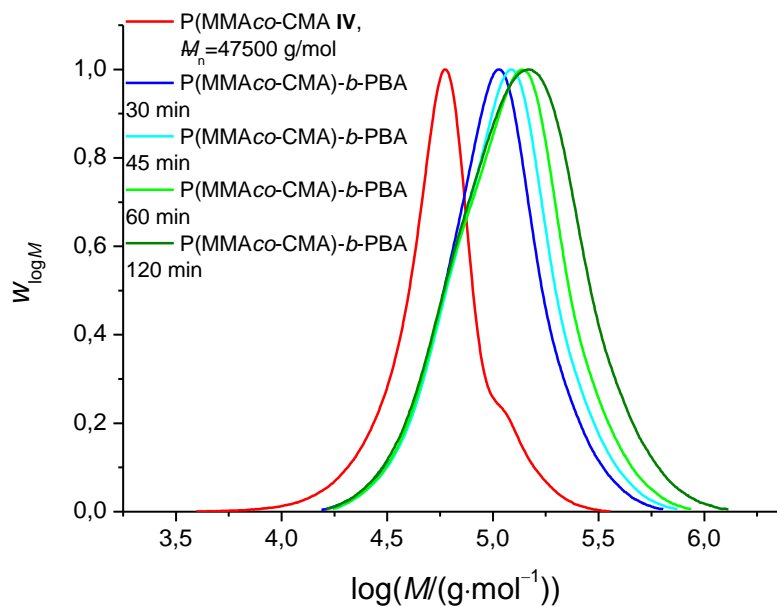


Abbildung 4-16 GP-Chromatogramme (RI-Detektor) von der Blockcopolymerisation B, gemessen in THF.

Der in diesem Fall größere Ausgangsblock (**IV**, $\bar{M}_n = 47500 \text{ g/mol}$) zeigt im Gegensatz zu kleineren Blöcken (**I**, $\bar{M}_n = 12000 \text{ g/mol}$) eine niedrigere effektive Konzentration der RAFT-Endgruppen, wobei diese Konzentration entscheidend ist für das weitere Kettenwachstum. Somit werden die MMV der erhaltenen BCP mit zunehmender Reaktionszeit immer breiter. Nebenreaktionen wie z.B. Verzweigung und Terminierung rücken in diesem Fall mehr in den Vordergrund.

Trotz alledem verdeutlichen die Dispersitäten und die Zunahme der Molmassen mit steigendem Monomerumsatz (Abbildung 4-17) eine erfolgreiche Blockcopolymerisation. Die Molmasse und die Dispersität des Ausgangsblocks sind in Abbildung 4-17 mit dem blauen Pfeil bei 0 % Umsatz gekennzeichnet.

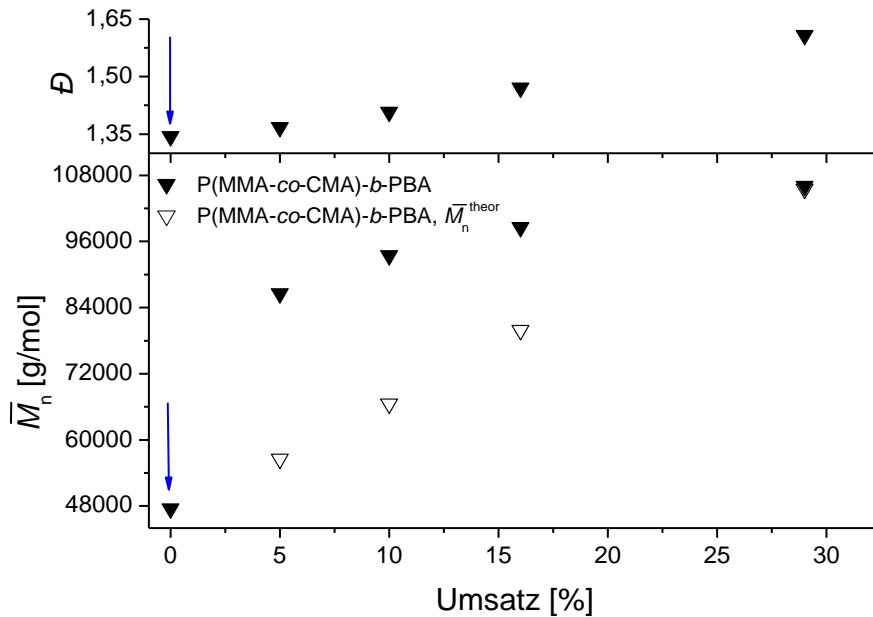


Abbildung 4-17 Entwicklung der Molmasse und der Dispersität in Abhängigkeit vom Monomerumsatz für die Blockcopolymerisation B.

Die ermittelten Molmassen weichen sehr stark von den theoretischen Molmassen ab, wobei die mit der GPC bestimmten Molmassen Näherungswerte darstellen (wie oben beschrieben). Mit zunehmendem Monomerumsatz steigen die Dispersitäten bis auf 1,6. Die höheren Dispersitäten lassen auf ein weniger kontrolliertes Polymerisationsverhalten schließen. Trotzdem verdeutlicht die Zunahme der Molmassen mit steigendem Monomerumsatz eine erfolgreiche Blockcopolymerisation. Die Zusammensetzungen der BCP wurden nach der oben beschriebenen Methode bestimmt und

Tabelle 4-11 fasst die ermittelten Ergebnisse zusammen. Das Verhältnis der molaren Anteile im makroRAFT-Agens **IV** ist:

$$F_{\text{MMA}} : F_{\text{CMA}} = 93 \text{ mol\%} : 7 \text{ mol\%}.$$

Daraus folgt für den CMA-Anteil im Blockcopolymer:

$$x_{\text{CMA}} = \frac{7}{93} \cdot \frac{I_{\text{MMA}}}{3} = 0,03. \quad (41)$$

Tabelle 4-11 Übersicht über die Molmassen \bar{M}_n , Umsatz X und die molaren Anteile F von den Blockcopolymeren der Blockcopolymerisation B.

Zeit [min]	\bar{M}_n [g/mol]	Umsatz [%]	$F_{\text{MMA-co-CMA}}$ [mol%]	F_{BA} [mol%]
30	86500	5	61	39
45	93400	10	54	46
60	98500	16	48	52
120	106000	29	39	61

Die Bestimmung der Polymerzusammensetzung zeigt erneut einen zunehmenden molaren Anteil der BA-Einheiten mit steigender Reaktionszeit. Somit konnten auch BCP mit einem größeren Ausgangsblock erfolgreich synthetisiert werden.

Zusätzlich wurde ein sehr kurzer P(MMA-co-CMA)-Block (**III**, $\bar{M}_n = 5800$ g/mol) mit BA umgesetzt. Die Molmassenverteilungen der Blockcopolymerisation C werden in Abbildung 4-18 näher betrachtet. Das rote Chromatogramm stellt das makroRAFT-Agens **III** mit einer Molmasse von $\bar{M}_n = 5800$ g/mol dar. Die blauen und grünen Chromatogramme zeigen die MMV der einzelnen Proben nach 10, 20 und 60 min. Abbildung 4-19 zeigt den Molmassen- und Dispersitätsverlauf mit dem Monomerumsatz der einzelnen Proben sowie des Ausgangsblocks bei 0 % Umsatz (blauer Pfeil).

Die engen monomodalen Molmassenverteilungen sowie die Zunahme der Molmasse mit steigendem Monomerumsatz verdeutlichen das kontrollierte Verhalten während der Polymerisation. Erst nach 60 min ist bei der Molmassenverteilung eine kleine Schulter im Bereich zu höheren Molmassen zu sehen, was wie vorher beschrieben auf eine Kettenverzweigung oder Terminierung während der Polymerisation hindeutet.

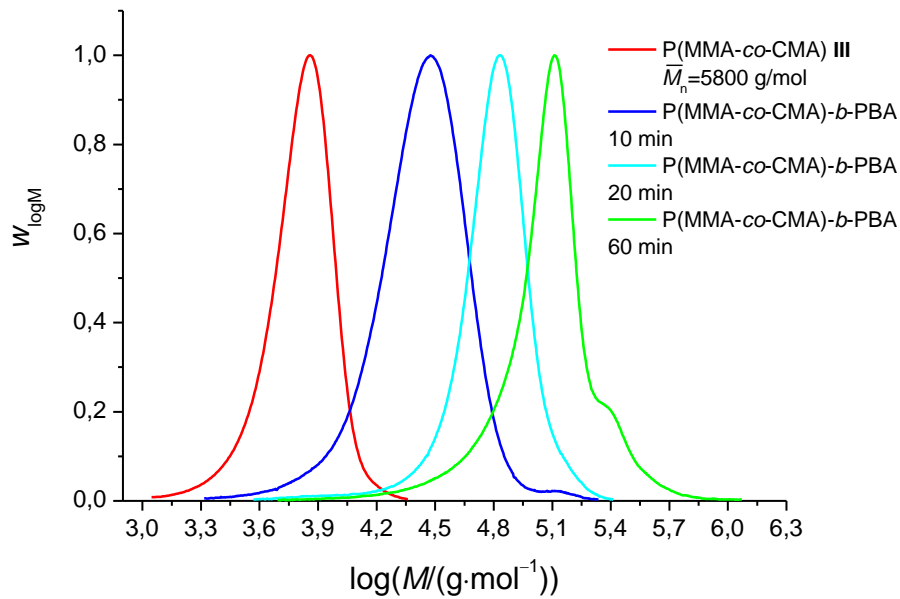


Abbildung 4-18 GP-Chromatogramme (RI-Detektor) von der Blockcopolymerisation C, gemessen in THF.

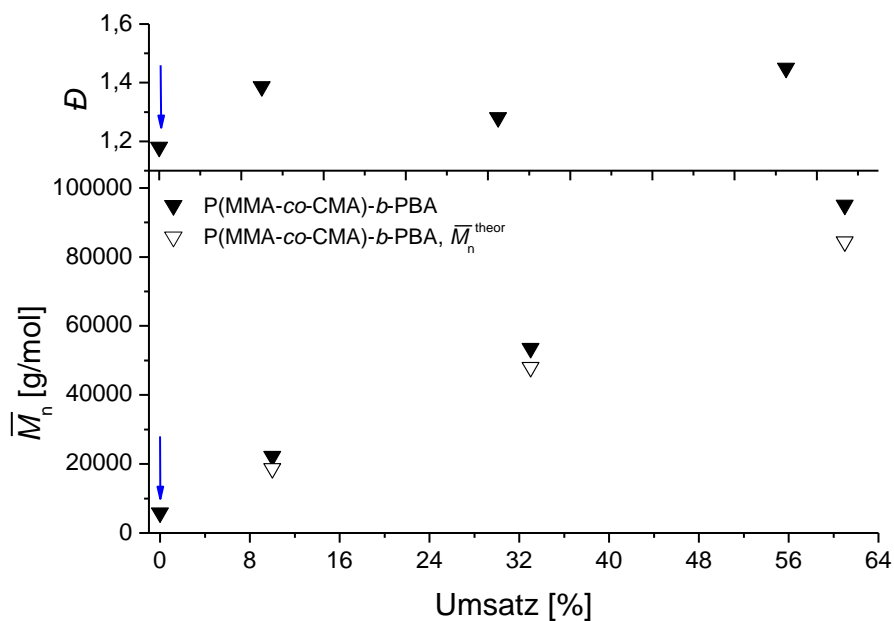


Abbildung 4-19 Entwicklung der Molmasse und der Dispersität in Abhängigkeit vom Monomerumsatz für die Blockcopolymerisation C.

Die Abweichung der ermittelten Molmassen zu den theoretischen Molmassen ist relativ gering im Gegensatz zu den vorangegangenen Polymerisationen. Der kurze Ausgangsblock **III** ($\bar{M}_n = 5800$ g/mol) besitzt eine hohe effektive Konzentration der RAFT-Endgruppen, wodurch ein kontrolliertes Kettenwachstum bis hin zu großen

Molmassen ($\bar{M}_n > 53000$ g/mol) gegeben ist. Die Zusammensetzungen der BCP mit kürzerem Ausgangsblock wurden mittels NMR-Spektroskopie analog zu der oben beschriebenen Methode bestimmt und die Ergebnisse sind in Tabelle 4-12 zusammengefasst. Das Verhältnis der molaren Anteile F_{MMA} und F_{CMA} im makroRAFT-Agens **III** und **IV** sind identisch (siehe Tabelle 4-8).

Tabelle 4-12 Übersicht über die Molmassen \bar{M}_n , Umsatz X und die molaren Anteile F von den Blockcopolymeren der Blockcopolymerisation C.

Zeit [min]	\bar{M}_n [g/mol]	Umsatz [%]	$F_{\text{MMA-co-CMA}}$ [mol%]	F_{BA} [mol%]
10	22200	10	31	69
20	53500	33	14	86
60	95100	61	7	93

Fazit

Insgesamt konnte in diesem Abschnitt die erfolgreiche Blockcopolymerisation von MMA und BA mittels RAFT-Polymerisation dargestellt werden. Die synthetisierten Blockcopolymerensysteme variieren in ihren einzelnen Blocklängen und somit in der Zusammensetzung der Blöcke im Polymer sowie in der Molmasse der Blockcopolymeren. Weiterhin konnte in allen Blockcopolymeren ein erfolgreicher Einbau von UV-aktiven Einheiten gezeigt werden.

4.2.2 Herstellung von P(MMA-co-CMA)-*b*-PBMA

Die beiden Monomere des vorangegangenen Polymer-Systems sind in ihrer Art recht unterschiedlich. Das Monomer im ersten Block gehört zu der Gruppe der Methacrylate und das Monomer im zweiten Block gehört zu der Acrylat-Gruppe. In diesem Abschnitt soll ein weiteres Blockcopolymerensystem synthetisiert werden, bei dem die Monomere in beiden Blöcken zur Methacrylat-Gruppe gehören. Aufgrund der Ähnlichkeit der Monomereinheiten wird eine geringere Entmischungstendenz der hergestellten BCP angenommen und es besteht die Möglichkeit der Bestimmung des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs für das Blockcopolymerensystem z. B. durch die Variation der Temperatur.

Für die folgende Polymerisation wurde das makroRAFT-Agens **II** mit einer Molmasse von $\bar{M}_n = 14300$ g/mol verwendet. Die Zusammensetzung der

Polymerisationsmischung ist in Tabelle 4-13 aufgeführt (siehe auch Anhang A, Tabelle A-12).

Tabelle 4-13 Übersicht über die Zusammensetzung der Polymerisationsmischung für die Blockcopolymerisationen von BMA mit dem makroRAFT-Agens **II** (siehe Tabelle 4-8). Die Polymerisation wurde in Toluol bei 70 °C durchgeführt.

Polymerisation	Molverhältnis	makroRAFT-Agens	c_{BA} [mol/L]	c_{AIBN} [mmol/L]
Blockcopolymerisation D	BA:makroRAFT:AIBN = 1000:1:0,2	II	3,5	1

Wie bei den Blockcopolymerisationen aus dem vorherigen Abschnitt 4.2.1 sind für dieses Copolymer-System keine Standard-Parameter für die Kalibrierung der GPC verfügbar. Deshalb wurde die GPC für die Bestimmung der Molmassen mit einem PMMA-Standard kalibriert, der auch schon für die Molmassenbestimmung des Ausgangsblocks P(MMA-co-CMA) verwendet wurde. Die Molmassenverteilungen der einzelnen Proben der Blockcopolymerisation D sind in Abbildung 4-20 dargestellt, wobei das rote Chromatogramm den Ausgangsblock **II** ($\bar{M}_n = 14300 \text{ g/mol}$) zeigt. Abbildung 4-20 stellt eine Zunahme der Molmassen mit dem Monomerumsatz dar.

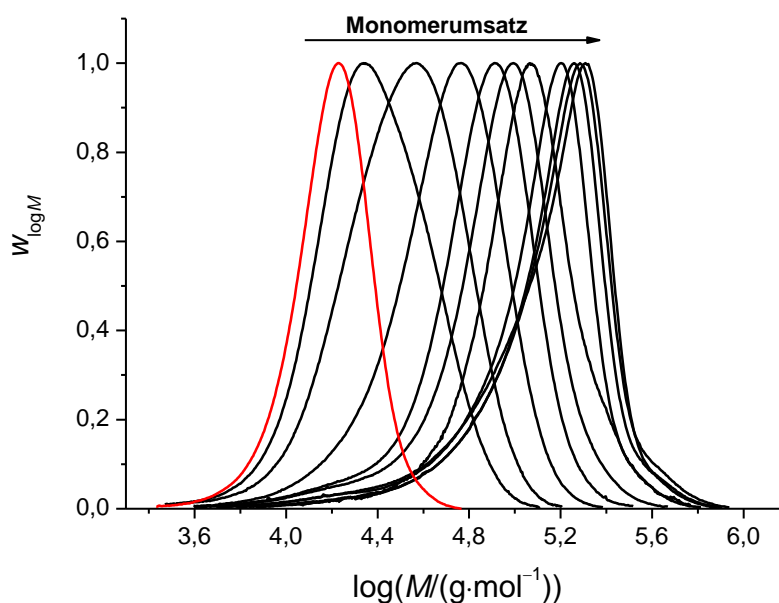


Abbildung 4-20 GP-Chromatogramme (RI-Detektor) von der Blockcopolymerisation D, gemessen in THF.

Abbildung 4-21 zeigt die Entwicklung der Molmasse und Dispersität mit zunehmenden Monomerumsatz für die Blockcopolymerisation D. Der blaue Pfeil veranschaulicht den Ausgangsblock **II** bei 0 % Umsatz.

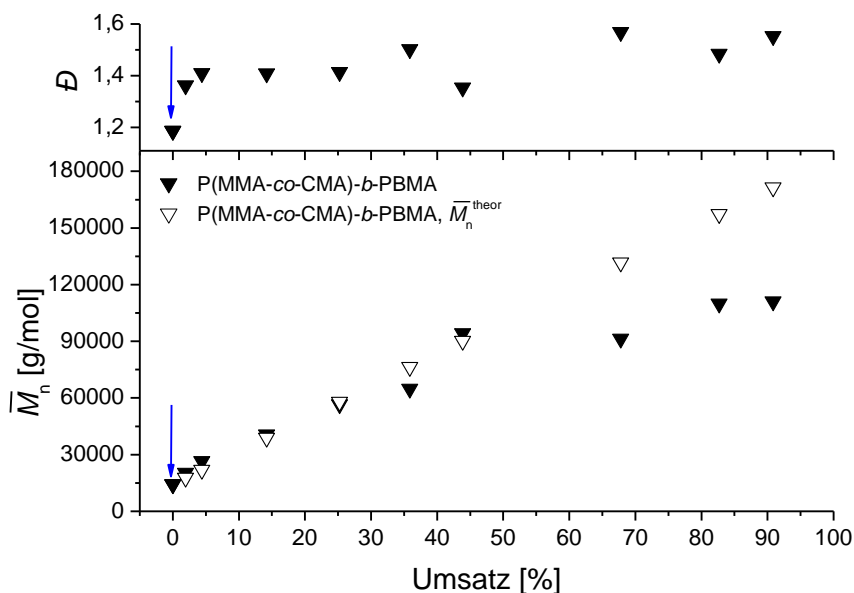


Abbildung 4-21 Entwicklung der Molmasse und der Dispersität in Abhängigkeit vom Monomerumsatz für die Blockcopolymerisation D.

Abgesehen von den etwas erhöhten Dispersitäten (oberer Teil in Abbildung 4-21), kann durch den linearen Verlauf der Molmassen mit zunehmendem Monomerumsatz ein kontrolliertes Polymerisationsverhalten festgestellt werden. Die ermittelten Molmassen stehen in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Molmassen, wobei mit zunehmenden Monomerumsatz ($X > 70\%$) die Abweichung zwischen theoretischer und experimentell bestimmter Molmasse stark zunimmt. Diese Abweichung sowie die erhöhten Dispersitäten deuten auf eine Abnahme der Polymerisationskontrolle ab einem Monomerumsatz von ca. 70 %, was auf Zunahme der Nebenreaktionen wie z.B. Terminierung zurückzuführen ist.

Weiterhin wurden die erhaltenen Blockcopolymere mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 4-22 zeigt zwei übereinander gelegte ^1H -NMR-Spektren, wobei das schwarze Spektrum das Ausgangsmaterial und das rote Spektrum beispielhaft ein BCP mit BMA widerspiegelt. Durch die zusätzlichen Signale im roten ^1H -NMR-Spektrum wird deutlich, dass ein neuer Block (PBMA) entstanden ist. Weiterhin sei erwähnt, dass der erste Block das UV-aktive CMA-Monomer

enthält, aber in der Strukturformel in Abbildung 4-22 aus übersichtlichen Gründen nicht dargestellt wurde.

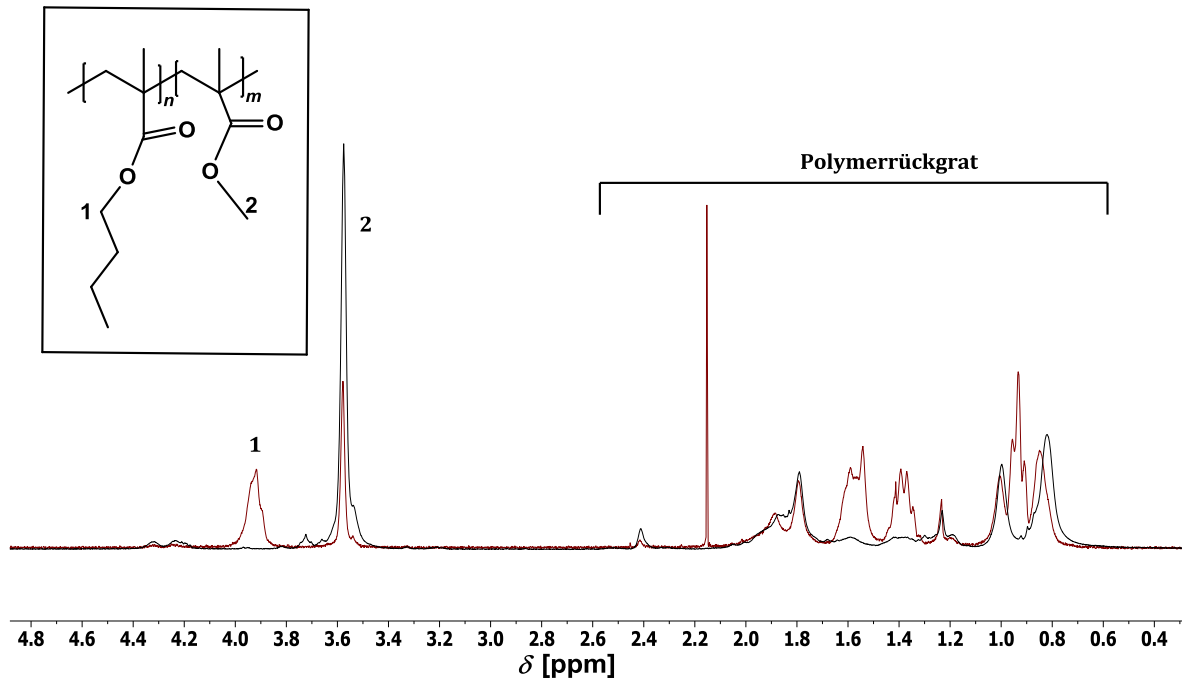


Abbildung 4-22 Übereinandergelegte ^1H -NMR-Spektren von dem makroRAFT-Agens P(MMA-*co*-CMA) **II** (schwarz) und dem BCP P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBMA (rot). Die Spektren wurden in CDCl_3 aufgenommen.

Im tiefer verschobenen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums, welcher in Abbildung 4-22 nicht gezeigt wird, sind die aromatischen Signale des CMAs und das Signal für CDCl_3 zu sehen, wobei die Signale der UV-aktiven Gruppe nur sehr schwach sind. Bei 3,92 ppm ist das Signal der $-\text{O}-\text{CH}_2$ -Gruppe der BMA-Einheit zu sehen. Bei 3,58 ppm ist das Signal der $-\text{O}-\text{CH}_3$ -Gruppe der MMA-Einheit zu erkennen. Das Polymerrückgrat erstreckt sich von 0,85 bis 2,1 ppm. Die Signale bei 3,92 und 3,58 ppm wurden integriert, um die Zusammensetzung des BCPs bestimmen zu können. Beide charakteristischen Signale gehören zu den zwei unterschiedlichen Monomeren, die das BCP bilden. Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, kann durch die Integration der Signale der molare Anteil der beiden Komponenten im Polymer bestimmt werden (F_{MMA} , F_{BMA}). Die berechneten Ergebnisse für drei ausgewählte Proben der Blockcopolymerisation D sind in Tabelle 4-14 zusammengefasst. Das Verhältnis der molaren Anteile im makroRAFT-Agens **II** ist:

$$F_{\text{MMA}} : F_{\text{CMA}} = 93 \text{ mol\%} : 7 \text{ mol\%}.$$

Daraus folgt für den CMA-Anteil im Blockcopolymer:

$$x_{\text{CMA}} = \frac{7}{93} \cdot \frac{I_{\text{MMA}}}{3} = 0,03. \quad (42)$$

Tabelle 4-14 Übersicht über die Molmassen \bar{M}_n , Umsatz X und die molaren Anteile F von drei Proben der Blockcopolymerisation D.

Zeit [h]	\bar{M}_n [g/mol]	Umsatz [%]	$F_{\text{MMA-co-CMA}}$ [mol%]	F_{BMA} [mol%]
1	40600	14	36	64
4	94200	44	17	83
29	100200	90	9	91

Der molare Anteil von BMA im Polymer nimmt mit steigender Reaktionszeit zu. Die Eigenschaften des resultierenden Polymers werden durch beide Polymerblöcke bestimmt. Das entstandene Blockcopolymer ist ein weißes, amorphes Material, das mit zunehmendem BMA-Anteil härter wird.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die Blockcopolymerisation von MMA und BMA mittels RAFT-Polymerisation erfolgreich durchgeführt werden kann. In dem entstandenen Blockcopolymerensystem werden beide Blöcke aus Monomeren der Methacrylat-Gruppe gebildet. Die Reaktion findet in einem angemessenen Zeitintervall statt und kann somit als geeigneter Weg für den Einbau UV-aktiver Gruppen in das Polymer genutzt werden.

4.2.3 Übersicht verwendeter Blockcopolymere

In den folgenden Abschnitten wird die Analyse der unterschiedlichen Blockcopolymersysteme erläutert. Für eine bessere Übersicht werden die verschiedenen Polymersysteme mit römischen Ziffern abgekürzt. Tabelle 4-15 stellt die unterschiedlichen BCP mit ihren dazugehörigen makroRAFT-Agenzien P(MMA-co-CMA) dar. Die makroRAFT-Agenzien wurden in Abschnitt 4.1.4 in Tabelle 4-8 zusammengefasst.

Tabelle 4-15 Übersicht über die Molmassen \bar{M}_n , Dispersitäten \mathcal{D} , molaren Anteile F von den synthetisierten BCP P(MMA-co-CMA)-*b*-PBA und P(MMA-co-CMA)-*b*-PBMA sowie die Anzahl der BA- und BMA-Einheiten im jeweiligen BCP.

Probe	makro-RAFT-Agens	\bar{M}_n [g/mol]	\mathcal{D}	$F_{\text{MMA-co-CMA}}$ [mol%]	F_{BA} [mol%]	Anzahl der BA-Einheiten
V [P(MMA ₃₉₀ -co-CMA ₂₉)- <i>b</i> -PBA] ₄₂₆	IV	98500	1,47	48	52	426
VI [P(MMA ₃₉₀ -co-CMA ₂₉)- <i>b</i> -PBA] ₅₂₆	IV	106000	1,61	39	61	526
VII [P(MMA ₉₅ -co-CMA ₉)- <i>b</i> -PBA] ₂₂₉	I	42100	1,24	32	68	229
VIII [P(MMA ₉₅ -co-CMA ₉)- <i>b</i> -PBA] ₃₈₈	I	64700	1,24	25	75	388
IX [P(MMA ₉₅ -co-CMA ₉)- <i>b</i> -PBA] ₅₅₂	I	87400	1,31	21	79	552
X [P(MMA ₄₈ -co-CMA ₄)- <i>b</i> -PBA] ₁₂₄	III	22200	1,39	31	69	124
Probe	makro-RAFT-Agens	\bar{M}_n [g/mol]	\mathcal{D}	$F_{\text{MMA-co-CMA}}$ [mol%]	F_{BMA} [mol%]	Anzahl der BMA-Einheiten
XI [P(MMA ₁₁₇ -co-CMA ₉)- <i>b</i> -PBMA] ₁₇₇	II	40600	1,41	36	64	177
XII [P(MMA ₁₁₇ -co-CMA ₉)- <i>b</i> -PBMA] ₆₃₅	II	100200	1,67	9	91	635

4.3 Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten der BCP wurde mit dynamisch-mechanischer Analyse (DMA, siehe Abschnitt 2.6) bestimmt, um Aussagen zum Phasenverhalten treffen zu können. Zusätzlich wurde die thermische Stabilität der BCP mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Die Ergebnisse der Messungen ergaben, dass die BCP sich ab einer Temperatur von $T > 350\text{ °C}$ zersetzen. Abbildung 4-23 zeigt beispielhaft ein mit TGA aufgenommenes Thermogramm von der Probe VII.

Somit konnten die in dieser Arbeit durchgeführten Temper- und Heizprozesse bei Temperaturen bis zu 250 °C durchgeführt werden, ohne ein Risiko der Zersetzung einzugehen. Es ist zu erwähnen, dass die DMA-Messungen im Gegensatz zu den TGA-Untersuchungen unter Umgebungsbedingungen (Luft) durchgeführt wurden, wodurch sich die Zersetzungstemperatur leicht verringern kann. Allerdings wurde die Temperaturspanne für die gesamten Messungen ausreichend groß gewählt.

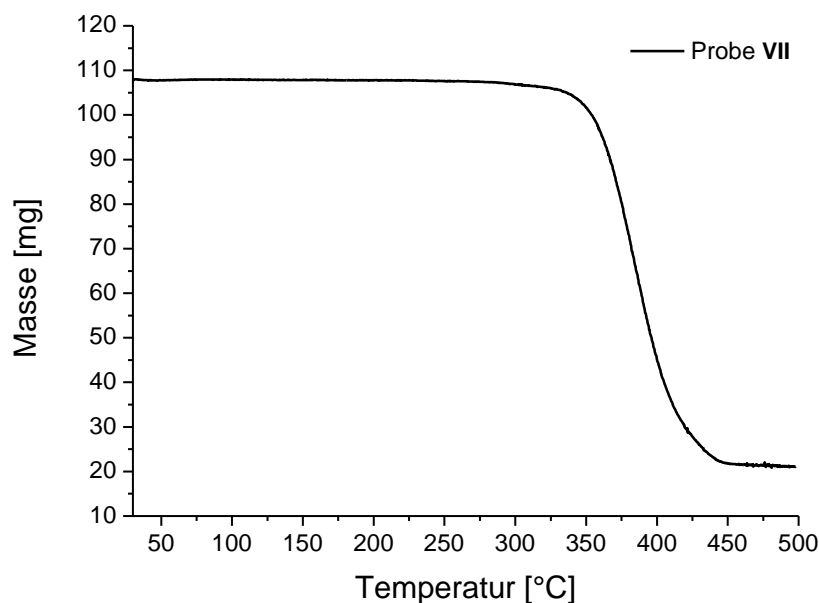


Abbildung 4-23 Thermogramm von Probe VII.

Vor der Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der BCP erfolgte die Untersuchung der beiden Polymere P(PMMA-co-CMA) und PBA. Die bestimmte Glasübergangstemperatur des Homopolymers PBA liegt bei $T_g = -40\text{ °C}$, wobei dieser Wert gut mit der Literatur übereinstimmt.¹⁶⁴ Der Literaturwert für PMMA

liegt bei $T_g \approx 105 \text{ }^\circ\text{C}$.¹⁶⁴ Da für die Synthese der BCP unterschiedliche makroRAFT-Agenzien verwendet wurden, sind die ermittelten Glasübergangstemperaturen $T_{g,1}$ für die P(MMA-co-CMA)-Blöcke mit den dazugehörigen Molmassen und Dispersitäten in der Tabelle 4-16 dargestellt. Probe **II** wurde aufgrund der Ähnlichkeit zu Probe **I** nicht separat untersucht, da davon ausgegangen werden kann, dass beide Proben eine ähnliche T_g aufweisen. Insgesamt konnte für alle makroRAFT-Agenzien eine Glasübergangstemperatur ermittelt werden, was vermuten lässt, dass das CMA statistisch eingebaut wurde. Der höhere T_g -Wert für die höhere Molmasse bei Probe **IV**, sowie die niedrigere T_g bei niedrigerer Molmasse bei Probe **III** waren für lineare Polymere durch die *Fox-Flory-Theorie* zu erwarten. Dabei erhöhen z. B. niedrigere Molmassen die Kettenbeweglichkeit und verringern somit die T_g .

Tabelle 4-16 Übersicht über Glasübergangstemperaturen $T_{g,1}$ der synthetisierten makroRAFT-Agenzien P(MMA-co-CMA) mit den dazugehörigen Molmassen \bar{M}_n und den Dispersitäten \mathcal{D} .

Probe	\bar{M}_n [g/mol]	\mathcal{D}	$T_{g,1}$ [°C]
I	12000	1,20	109
III	5800	1,18	88
IV	47500	1,30	120

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen T_g der einzelnen Blöcke wurden die BCP mit dem Gerät DMA 8000 untersucht, wobei Informationen zur Durchführung dem Abschnitt 6.5 zu entnehmen sind. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4-17 zusammengefasst und zeigen für alle Proben zwei deutliche Glasübergangstemperaturen, wobei $T_{g,1}$ den P(MMA-co-CMA)-Block repräsentiert und $T_{g,2}$ den PBA-Block. Zusätzlich wird in Abbildung 4-24 eine beispielhafte Messkurve gezeigt.

Tabelle 4-17 Übersicht über Glasübergangstemperaturen der synthetisierten BCP P(MMA-co-CMA)-*b*-PBA mit den dazugehörigen Molmassen \bar{M}_n , Dispersitäten \mathcal{D} und molaren Anteil F_{BA} .

Probe	\bar{M}_n [g/mol]	\mathcal{D}	F_{BA} [mol%]	$T_{g,1}$ [°C]	$T_{g,2}$ [°C]
V	98500	1,47	52	80	-36
VI	106000	1,61	61	73	-37
VII	42100	1,24	68	62	-36
VIII	64700	1,24	75	69	-38
IX	87400	1,31	79	54	-39
X	22200	1,39	69	140	-36

Mit zunehmendem PBA-Anteil nehmen die T_g -Werte der Proben **V** bis **IX** sowohl für den PBA-Block als auch für den P(MMA-co-CMA)-Block ab. Im Vergleich zu den Homopolymeren sind die Glasübergangstemperaturen der Blöcke leicht aufeinander zu verschoben, wobei dies ein literaturbekannter Effekt ist.¹⁶⁵ Es kann von beiden Komponenten ein Teil der Ketten in die jeweils andere Phase übergehen, was im Falle des T_g -Werts des PBAs zu einer Erhöhung (in Richtung PMMA) und im Falle des P(MMA-co-CMA)-Blocks zu einer Verringerung der T_g (in Richtung PBA) führt. Die Bestimmung von zwei Glasübergangstemperaturen bei den synthetisierten BCP ist ein eindeutiges Indiz für MPS, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Proben phasensepariert vorliegen.

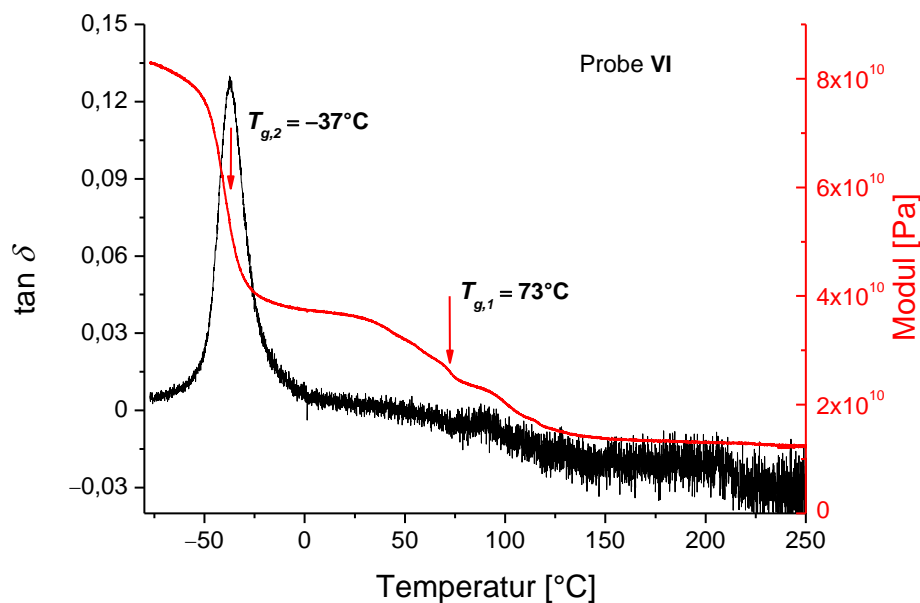


Abbildung 4-24 Darstellung der Glasübergangstemperaturen von Probe **VI** in Abhängigkeit von dem temperaturabhängigen $\tan \delta$ und der Modulbestimmung. $T_{g,1}$ repräsentiert den P(MMA-co-CMA)-Block und $T_{g,2}$ den PBA-Block.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde bereits darauf hingewiesen, dass eine Mischung der einzelnen Komponenten des BCP-Systems bei höheren Temperaturen stattfindet (siehe Abschnitt 2.5.1). Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang (ODT) kennzeichnet den Wechsel der homogenen, gemischten Phase in den phasenseparierten Zustand des Systems. Folglich kann bei einer Mischung des Systems eine zusätzliche Temperatur (T_{ODT}) ermittelt werden. Bei den in Tabelle 4-17 dargestellten Proben **V** bis **IX** wurde bei den DMA-Messungen kein zusätzlicher Übergang festgestellt, wobei anzumerken ist, dass die Untersuchungen ein Temperaturlimit von $T < 350^\circ\text{C}$ besitzen, da ab dieser

Temperatur die Zersetzung der Polymere beginnt. Bei der Probe **X** wurde für den P(MMA-*co*-CMA)-Block eine T_g von 140 °C bestimmt (siehe Abbildung 4-25), wobei diese Temperatur deutlich über dem literaturbekannten T_g -Wert von PMMA liegt. Es ist zu erwähnen, dass für die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen bei Probe **X** die Peaktemperatur von $\tan \delta$ verwendet wurde, wobei dies bei DMA-Messungen eine durchaus bekannte Methode ist. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass durch diese Bestimmungsmethode die T_g um 5 bis 10 °C ansteigen kann.¹⁶⁶ Jedoch ist der Wert der gemessenen T_g (140 °C) auch nach Berücksichtigung des Fehlers zu hoch. Dementsprechend wird bei der ermittelten Temperatur von Probe **X** ($T_{g,1} = 140$ °C) von einer Überlagerung der T_g des P(MMA-*co*-CMA)-Blocks und der T_{ODT} des Blockcopolymersystems ausgegangen. Die Existenz des ODTs bei höheren Temperaturen wurde für die Probe **X** mittels AFM-Untersuchungen nachgewiesen (siehe Abschnitt 4.8).

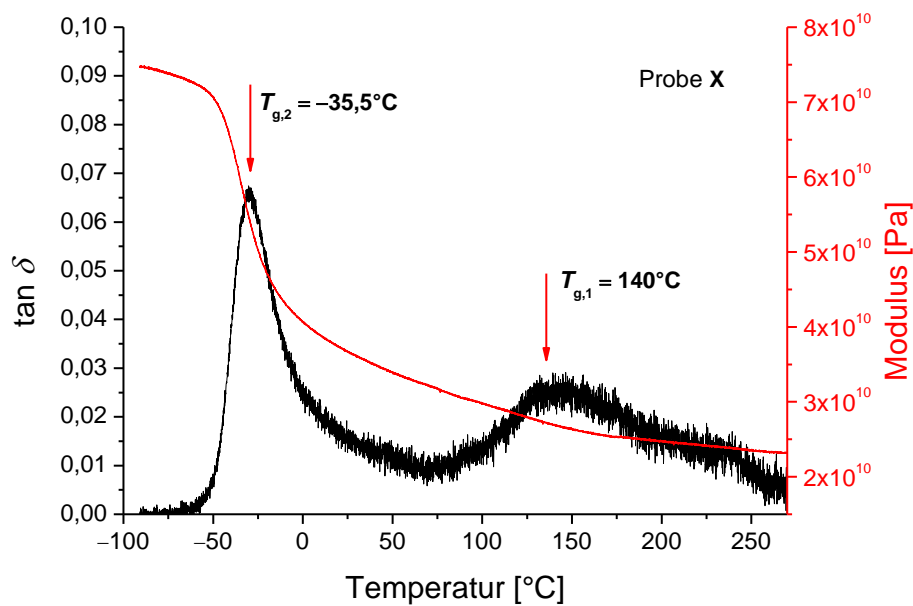


Abbildung 4-25 Darstellung der Glasübergangstemperaturen von Probe **X** in Abhängigkeit von dem temperaturabhängigen $\tan \delta$ und der Modulbestimmung. $T_{g,1}$ repräsentiert den P(MMA-*co*-CMA)-Block und $T_{g,2}$ den PBA-Block.

Die ermittelten Glasübergangstemperaturen für das BCP P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBMA sind in der Tabelle 4-18 zusammengefasst, wobei $T_{g,1}$ den P(MMA-*co*-CMA)-Block repräsentiert und $T_{g,2}$ den PBMA-Block. Der Literaturwert für PBMA liegt bei $T_g \approx 20$ °C.¹⁶⁴

4 Auswertung und Diskussion

Tabelle 4-18 Übersicht über Glasübergangstemperaturen der synthetisierten BCP P(MMA-co-CMA)-*b*-PBMA mit den dazugehörigen Molmassen \bar{M}_n , Dispersitäten \mathcal{D} und molaren Anteilen F_{BMA} .

Probe	\bar{M}_n [g/mol]	\mathcal{D}	F_{BMA} [mol%]	$T_{g,1}$ [°C]	$T_{g,2}$ [°C]
XI	40600	1,41	64	/	54
XII	100200	1,67	91	111	34

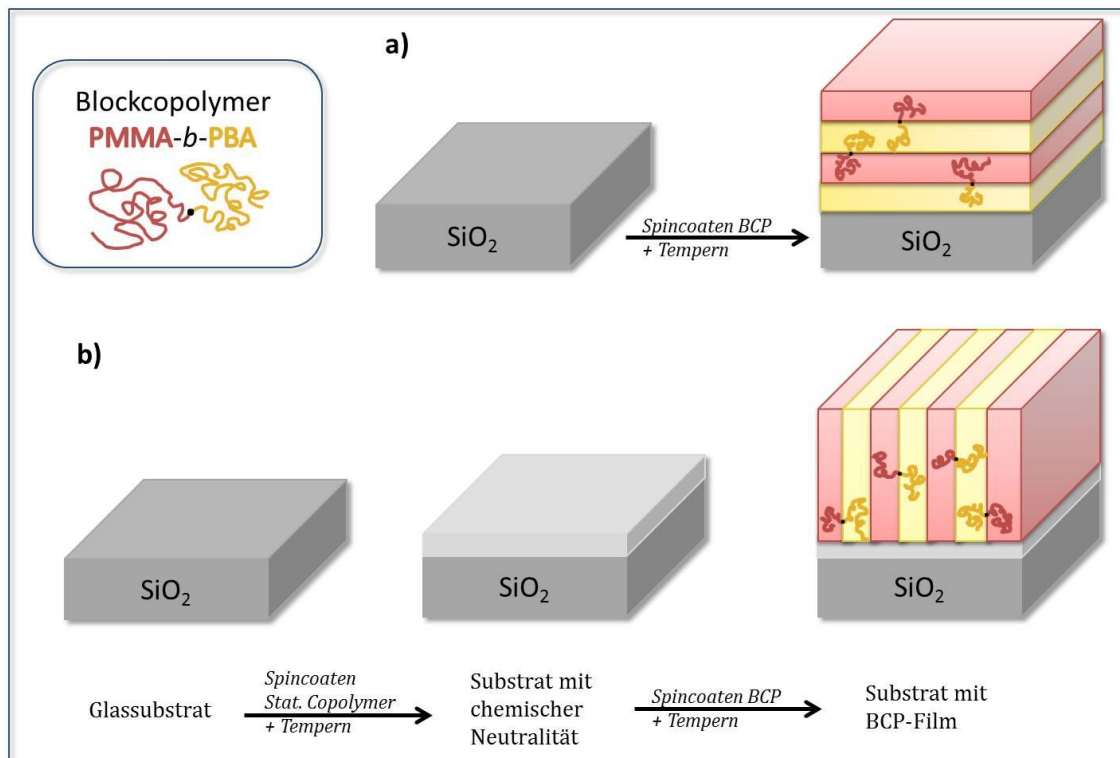
Für Probe **XII** konnten zwei signifikante T_g -Werte bestimmt werden, die auf eine MPS hindeuten. Bei der Probe **XI** wurde nur die $T_{g,2}$ für den PBMA-Block festgestellt, da der zweite Glasübergang ($T_{g,1}$) sehr breit war und nicht ausgewertet werden konnte. Trotz der Ergebnisse der thermischen Untersuchung für Probe **XI** zeigen die AFM-Höhenprofile ein phasensepariertes System (siehe Abschnitt 4.4.2).

4.4 Bestimmung der Mikrophasenseparation der Blockcopolymersysteme mittels AFM

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, siehe Abschnitt 2.6) bietet eine gute Möglichkeit die Höhenprofile der Probenoberfläche zu ermitteln und zusätzlich Informationen über die mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Die Untersuchung der synthetisierten Blockcopolymere (BCP) mit Hilfe des AFMs eignet sich hervorragend um detaillierte Informationen über die Mikrophasenseparation (MPS) der jeweiligen Polymersysteme zu erhalten.

4.4.1 Untersuchung des Blockcopolymersystems P(MMA-co-CMA)-b-PBA

In diesem Abschnitt erfolgt die AFM-Untersuchung der Oberfläche des BCP-Systems P(MMA-co-CMA)-b-PBA, sowie der Oberfläche des Polymersystems ohne Coumarin-Einheiten (PMMA-b-PBA). Die Orientierung der jeweiligen Morphologie des BCPs ist von der Oberflächenenergie der einzelnen Blöcke abhängig. Aufgrund der niedrigeren Oberflächenenergie des PBA-Blocks (31 mN/m) im Vergleich zum PMMA-Block (41 mN/m) neigt dieser zur Entmischung an der freien Oberfläche.¹⁶⁷⁻¹⁷⁰ Der polare Ausgangsblock (PMMA) bevorzugt die Anordnung auf dem polaren Glas-Substrat, wodurch die Orientierung der jeweiligen Blöcke parallel zum Substrat erfolgt [siehe Schema 4-1 a)]. Durch diesen Effekt wäre die Untersuchung der MPS an der Probenoberfläche nicht durchführbar und folglich ist eine Vorbehandlung der Substratoberfläche von entscheidender Bedeutung. Ein übliches Vorgehen um eine chemische Neutralität des Substrats zu erreichen, ist die Behandlung der Oberfläche mit einem statistischen Copolymer-Film, der die gleichen Monomereinheiten wie das BCP enthält.¹⁷¹⁻¹⁷³ Dadurch wurde am Anfang ein dünner PMMA-co-PBA-co-PHEMA-Film (Zusammensetzung siehe Anhang A, Tabelle A-7) per *spincoating* auf das Glassubstrat aufgetragen und im Anschluss im Vakuumofen getempert, um eine kovalente Bindung zwischen den OH-Gruppen der HEMA-Einheiten im Copolymer und dem Glassubstrat (SiO₂) zu erzeugen. Im zweiten Schritt wurde das BCP per *spincoating* auf das Substrat aufgetragen und ebenfalls im Vakuumofen getempert, bis sich das Gleichgewicht der Morphologie eingestellt hat. Schema 4-1 soll dieses Prinzip veranschaulichen. Die detaillierte Probenpräparation ist dem Abschnitt 6.6.3 zu entnehmen.



Schema 4-1 Übersicht über Probenpräparation für AFM-Messungen: a) ohne Vorbehandlung der Substratoberfläche; b) mit Vorbehandlung der Substratoberfläche.

Durch die Vorbehandlung des Substrats erfolgte eine senkrecht zum Substrat ausgerichtete Orientierung der einzelnen BCP-Domänen. Die verschiedenen Proben des BCP-Systems P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA (**IX**, **VII**, **VI**, **V**) wurden mit dem AFM untersucht und die AFM-Höhenprofile für die unterschiedlichen Polymeroberflächen sind in Abbildung 4-26 dargestellt. Für ein Verständnis der in der vorliegenden Arbeit befindlichen AFM-Höhenprofile ist anzumerken, dass die für die AFM-Bilder gewählte Farbskala die tiefer gelegenen Objekte dunkel, rotbraun kennzeichnet und die höher gelegenen Bereiche hell, gelb darstellt. Für die Messung der folgenden Höhenprofile wurde die Krafteinwirkung auf die Probenoberfläche (*PF setpoint*) automatisch vom AFM-Messprogramm gesetzt. Dadurch wird zum einen die Cantileverspitze geschont und zum anderen wird die Probenoberfläche nicht beeinflusst.

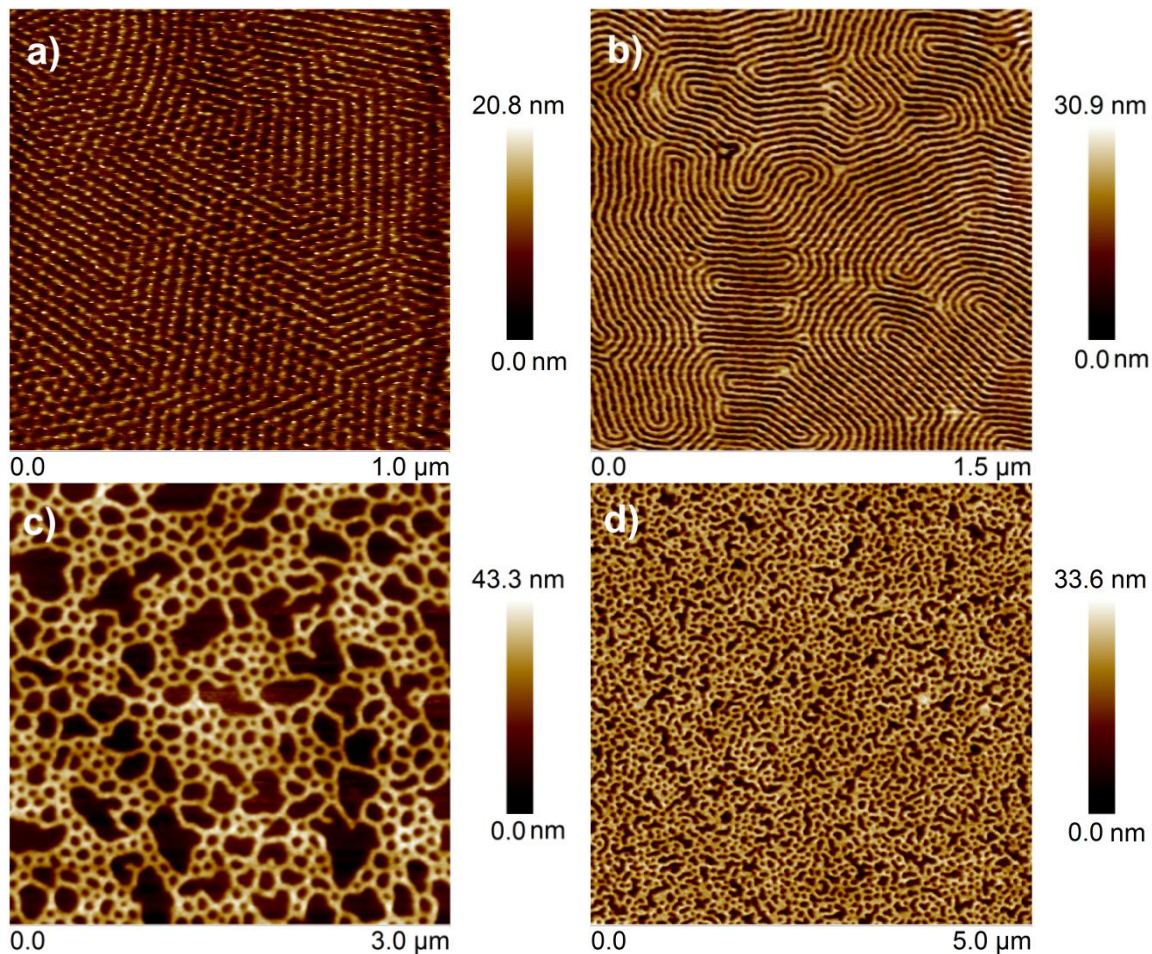


Abbildung 4-26 Höhenprofile von P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA mit unterschiedlichen Zusammensetzungen: a) Probe **IX** mit $F_{BA} = 79$ mol%; b) **VII** mit $F_{BA} = 68$ mol%; c) **VI** mit $F_{BA} = 61$ mol%; d) **V** mit $F_{BA} = 52$ mol%; Polymerfilme wurden bei 160 °C über Nacht getempert. Cantilever: FESPA. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

Die AFM-Höhenprofile in Abbildung 4-26 stellen unterschiedliche, phasen-separierte Strukturen für das Blockcopolymersystem P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA dar, wobei eine Abhängigkeit der MPS von der Zusammensetzung des Blockcopolymers festzustellen ist. Die Phasenseparation bei Probe **IX** [Abbildung 4-26 a)] besteht aus einer Anordnung runder Objekte, eingebettet in einem dunklen Hintergrund, die sich zu Domänen mit Domänengrenzen anordnen. Aus der lokalen Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der DMT-Modul-Profile (siehe Abschnitt 4.6) folgt, dass es sich um P(MMA-*co*-CMA)-Sphären handelt, die sich in einer PBA-Matrix (dunkle Phase) befinden. Der mittlere Domänenabstand D der regelmäßig angeordneten Sphären kann mit Hilfe der PSD-Funktion ermittelt werden (siehe Abschnitt 2.7.4). Die sich wiederholenden Strukturgrößen in der PSD-Verteilung demonstrieren hierbei die Sphären (Abbildung 4-27), wobei das Maximum des Peaks in der Verteilung den Domänenabstand der Sphären darstellt.

Der ermittelte Durchschnittsabstand zwischen den Sphärenzentren liegt bei 33,7 nm ($f = 29,7 \mu\text{m}^{-1}$).

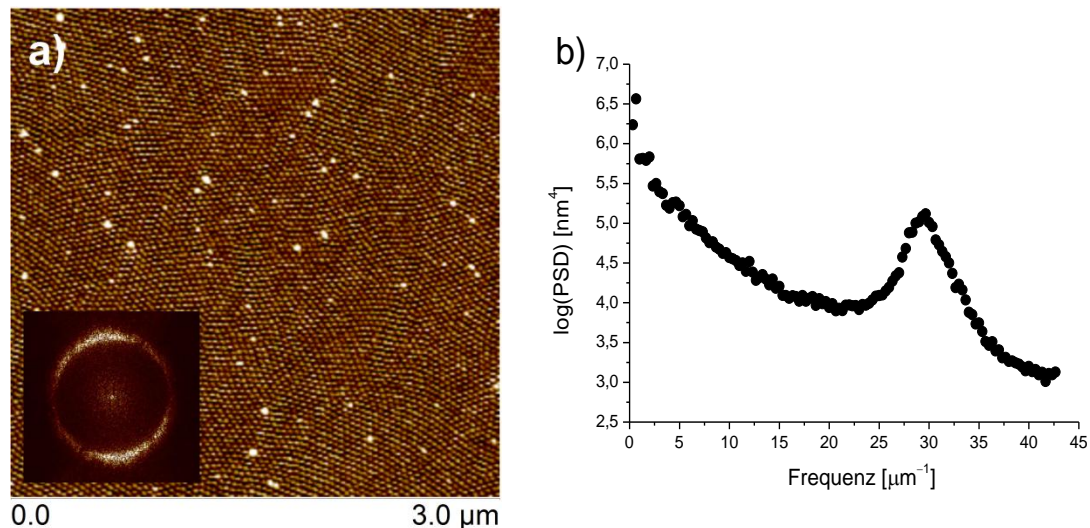


Abbildung 4-27 Bestimmung des Domänenabstands mittels PSD-Funktion: a) AFM-Höhenprofil von Probe **IX**, wobei der Ausschnitt die FFT zeigt. Cantilever: FESPA. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel. b) zweidimensionale, isotropische PSD-Verteilung des Höhenprofils.

Die in Abschnitt 4.2.3 aufgeführten Blockcopolymere **VIII** und **IX** besitzen eine ähnliche Polymerzusammensetzung (F_{BA} , siehe Tabelle 4-15) und die daraus resultierende Strukturähnlichkeit der beiden Polymere konnte mit den AFM-Untersuchungen nachgewiesen werden. Für die im Höhenprofil der Probe **VIII** (Anhang B, Abbildung B-1) veranschaulichten Sphären wurde ein Domänenabstand von 32,6 nm bestimmt.

Die Probe **VII** in Abbildung 4-26 b) zeigt, dass der zunehmende P(MMA-*co*-CMA)-Anteil ($F_{\text{BA}} = 68 \text{ mol}\%$) zu einer Änderung in der Morphologie führt (siehe Tabelle 4-19). Die höher gelegenen Objekte sind P(MMA-*co*-CMA)-Zylinder, die parallel zur Oberfläche in einer PBA-Matrix (dunkle Phase) liegen. Die Zylinder erscheinen in einer mäanderförmigen Struktur mit verschiedenen Kontaktpunkten und Biegungswechseln. Diese bemerkenswerte Struktur wird in Abschnitt 4.5 näher erläutert. Der Domänenabstand der Zylinder wurde auch hier mittels der PSD-Funktion bestimmt und die PSD-Verteilung ist in Abbildung 4-28 dargestellt. Die sich wiederholende Strukturgröße der Domänen liegt bei 31,8 nm ($f = 31,4 \mu\text{m}^{-1}$). Obwohl sich die drei BCP **VII**, **VIII** und **IX** teilweise in ihrer Morphologie unterscheiden, wurde für die drei P(MMA-*co*-CMA)-Blöcke (Sphären und Zylinder) der Polymerproben ein ähnlicher Domänenabstand bestimmt (siehe Tabelle 4-19).

Dieses Ergebnis war zu erwarten, da das makroRAFT-Agens ($\bar{M}_n = 12000$ g/mol, siehe Tabelle 4-15) für die BCP **VII**, **VIII** und **IX** identisch ist. Im Gegensatz zu diesem Ergebnis wurde bei der Probe **X** für den kürzeren P(MMA-co-CMA)-Block ($\bar{M}_n = 5800$ g/mol, siehe Tabelle 4-15) ein kleinerer Domänenabstand von ca. 19,5 nm ermittelt [PSD-Verteilung siehe Abbildung B-2 b), Anhang B]. Das Blockcopolymer **X** ($F_{BA} = 69$ mol%) besitzt die gleiche Polymerzusammensetzung wie Probe **VII** ($F_{BA} = 68$ mol%, siehe Tabelle 4-15) und das AFM-Höhenprofil (siehe Abbildung B-2 a), Anhang B) zeigt wie bei Probe **VII** höher gelegene P(MMA-co-CMA)-Zylinder, die in einer PBA-Matrix eingebettet sind.

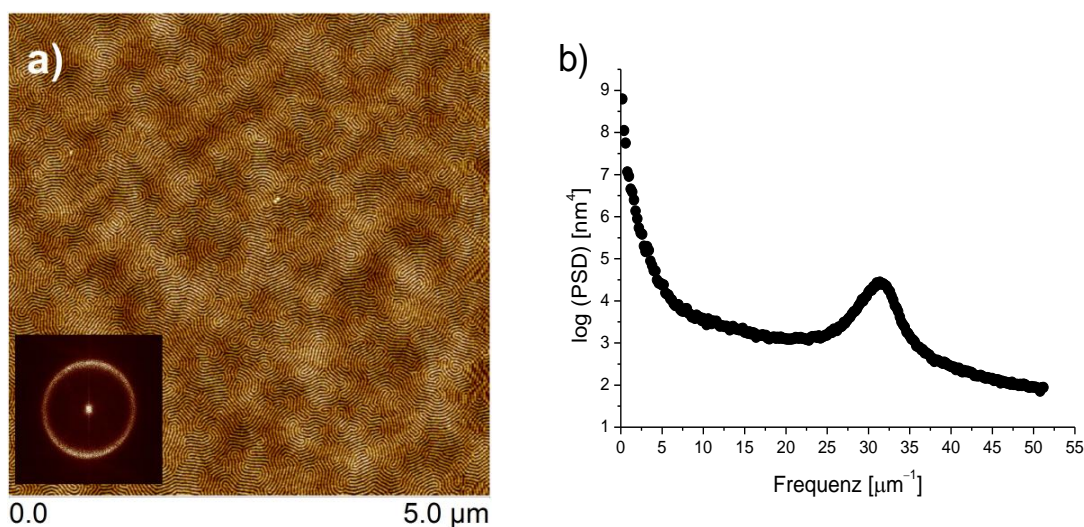


Abbildung 4-28 Bestimmung des Domänenabstands mittels PSD-Funktion: a) AFM-Höhenprofil von Probe **VII**, wobei der Ausschnitt die FFT zeigt. Cantilever: FESPA. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel. b) zweidimensionale, isotropische PSD-Verteilung des Höhenprofils.

Bei der Betrachtung der Probenoberflächen von **V** und **VI** [Abbildung 4-26 c) und d)] wird eine Insel-Loch-Morphologie sichtbar. Die höher gelegenen P(MMA-co-CMA)-Domänen stellen perforierte Lamellen dar, die horizontal zum Substrat orientiert sind und in einer darunterliegenden PBA-Phase eingebettet sind. Bei Betrachtung der Blockcopolymerdimension von Probe **V** und **VI** fällt auf, dass die PBA-Gebiete in beiden Fällen größer als erwartet sind. Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei diesen Phasenbereichen um parallel zur Oberfläche orientierte PBA-Lamellen handelt, in denen die Blöcke wahrscheinlich zum größten Teil senkrecht zur Oberflächenebene ausgerichtet sind.

In dem AFM-Höhenprofil von Probe **V** [Abbildung 4-26 d)] erscheint die PMMA-Domäne im Vergleich zur Domäne von Probe **VI** [Abbildung 4-26 c)] mit

zunehmenden molaren Anteil des makroRAFT-Agens ($F_{\text{MMA-co-CMA}}$) größer. Die starke Streuung bei der durchgeführten FFT spiegelt die große Schwankung bei den Werten der Lamellenabstände wider. Deshalb zeigt die PSD-Verteilung beider Proben einen breit verteilten Peak, wobei das mittlere Maximum für Probe **VI** bei ca. 85,7 nm liegt und für Probe **V** bei ca. 86,2 nm. Da das makroRAFT-Agens für die BCP **V** und **VI** identisch ist (siehe Tabelle 4-15), war eine Übereinstimmung der Domänenabstände beider Proben zu erwarten.

Der Domänenabstand der perforierten Lamellen liegt für Probe **VI** bei ca. 85,7 nm und für Probe **V** bei ca. 86,2 nm, wobei die PSD-Verteilungen der beiden Höhenprofile dem Anhang B (Abbildung B-3 und Abbildung B-4) zu entnehmen sind. Da das makroRAFT-Agens für die BCP **V** und **VI** identisch ist (siehe Tabelle 4-8), war wieder eine Übereinstimmung der Domänenabstände beider Proben zu erwarten. Tabelle 4-19 fasst nochmal die Zusammensetzungen der unterschiedlichen BCP, sowie die ermittelten Domänenabstände der P(MMA-co-CMA)-Phase zusammen.

Tabelle 4-19 Morphologie der synthetisierten BCP [P(MMA-co-CMA)-*b*-PBA].

Probe	F_{BA} [mol%]	D [nm]	Morphologie
V	52	86,2	Parallel perforierte Lamellen
VI	61	85,7	Parallel perforierte Lamellen
VII	68	31,8	Zylinder
VIII	75	32,6	Sphären
IX	79	33,7	Sphären
X	69	19,5	Zylinder

Vergleich der Blockcopolymersysteme P(MMA-co-CMA)-*b*-PBA und PMMA-*b*-PBA

Unabhängig von den in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Blockcopolymerisationen wurde ein zusätzliches Polymersystem ohne Coumarin-Einheiten (PMMA-*b*-PBA) hergestellt, wobei die Reaktionsbedingungen für die Herstellung des Systems der Tabelle A-13 in Anhang A zu entnehmen sind. Dieses BCP dient als Referenzsystem um einen Einfluss der Coumarin-Einheiten auf die MPS des Systems ausschließen zu können. In diesem kurzen Unterkapitel soll ein Vergleich der AFM-Untersuchungen der phasenseparierten Systeme mit und ohne UV-vernetzende Einheiten erfolgen. In Abbildung 4-29 sind AFM-Höhenprofile von dem BCP

4.4 Bestimmung der Mikrophasenseparation der Blockcopolymersysteme mittels AFM

PMMA-*b*-PBA, das sich jeweils in seiner Molmasse sowie Zusammensetzung (Tabelle 4-20) unterscheidet, dargestellt.

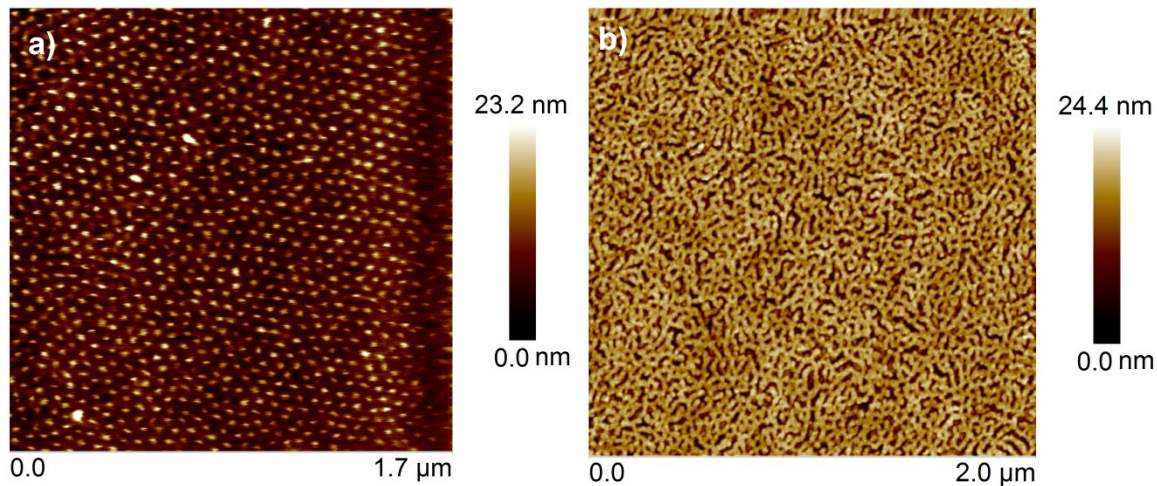


Abbildung 4-29 AFM-Höhenprofile für das BCP PMMA-*b*-PBA: a) mit $F_{BA} = 85$ mol% und $\bar{M}_n = 78300$ g/mol; b) mit $F_{BA} = 55$ mol% und $\bar{M}_n = 43000$ g/mol. Cantilever: ScanAsystAir. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

Tabelle 4-20 Übersicht für die BCP PMMA-*b*-PBA aus Abbildung 4-29 mit molaren Anteil von BA im BCP, F_{BA} , der Molmasse und Dispersität des makroRAFT-Agens PMMA, $\bar{M}_{n,PMMA}$ und D_{PMMA} , sowie Molmasse und Dispersität des BCP, $\bar{M}_{n,PMMA-b-PBA}$ und $D_{PMMA-b-PBA}$.

Probe	$\bar{M}_{n,PMMA}$ [g/mol]	D_{PMMA}	$\bar{M}_{n,PMMA-b-PBA}$ [g/mol]	$D_{PMMA-b-PBA}$	F_{BA} [mol%]	Anzahl der BA- Einheiten
PMMA ₉₅ - <i>b</i> - PBA ₅₃₇	11900	1,32	78300	1,22	85	537
PMMA ₁₆₇ - <i>b</i> - PBA ₂₀₅	20900	1,36	43000	1,33	55	205

Das BCP PMMA₉₅-*b*-PBA₅₃₇ in Abbildung 4-29 a) zeigt die für den molaren Anteil von BA ($F_{BA} = 85$ mol%) typische Sphärenstruktur, wobei die PMMA-Sphären in einer darunterliegenden PBA-Matrix eingebettet sind. Bei dem BCP mit dem geringeren BA-Anteil ($F_{BA} = 55$ mol%) ordnet sich die PMMA-Phase zu horizontal orientierten perforierten Lamellen an, die ebenfalls in einer PBA-Matrix eingebettet sind [Abbildung 4-29 b)]. Insgesamt zeigen die BCP ohne Coumarin-Einheiten (Abbildung 4-29) eine ähnliche MPS wie die Polymersysteme mit photovernetzbaaren Coumarin aus dem vorangegangenen Abschnitt. Der Einbau kleiner Mengen von Vernetzer-Anteilen wirkt sich somit nicht auf die MPS aus, lediglich

die Zusammensetzung der Blockkomponenten im System beeinflusst bei einer konstant gehaltenen Temperatur die MPS des Blockcopolymers.

Untersuchung der Mikrophasenseparation bei erhöhten Temperaturen

Das Phasenverhalten von Blockcopolymeren ist stark temperaturabhängig, da mit steigender Temperatur die Mischbarkeit der einzelnen Blöcke zunimmt (siehe Abschnitt 2.5.1) und ab der kritischen Temperatur T_{ODT} erfolgt der Übergang in eine gemischte, homogene Phase. Folglich wurde das Phasenverhalten des BCPs P(MMA-co-CMA)-*b*-PBA mit Hilfe des AFMs bei erhöhten Temperaturen untersucht. Für diese Messungen wurde das AFM mit einer Heizzelle ausgestattet, die die Proben auf Temperaturen bis zu ca. 250 °C aufheizen kann. Die folgenden Untersuchungen wurden mit dem BCP **VII** (siehe Tabelle 4-15) durchgeführt. Für eine bessere Unterscheidung der einzelnen AFM-Proben wird eine zusätzliche Nummerierung eingeführt (siehe Tabelle 4-21), wobei die Probe **VII (1)** zweimal hintereinander aufgeheizt wurde (**VII (1a)** und **VII (1b)**).

Tabelle 4-21 Übersicht über BCP P(MMA₉₅-co-CMA₉)-*b*-PBA₂₂₉ (**VII**) für verschiedene Aufheiz-Zyklen.

Probe	Aufheiz-Zyklen
VII (1a)	25 °C – 180 °C
VII (1b)	25 °C – 210 °C
VII (2)	25 °C – 160 °C

Die Probe **VII** wurde zuerst zwei Aufheiz-Zyklen unterzogen. Der erste Zyklus wurde in einem Temperaturbereich von 25 bis 180 °C durchgeführt und der zweite Zyklus von 25 bis 210 °C. In Abbildung 4-30 sind Ausschnitte der AFM-Höhenprofile der Probe **VII (1a)** bei den jeweiligen Temperaturen des ersten Aufheiz-Zyklus dargestellt. Das Höhenprofil bei 25 °C (Abbildung 4-30 a)) zeigt die bereits in Abbildung 4-26 b) vorgestellte Zylinderstruktur. Die Messungen bei hohen Temperaturen bringen einige Messprobleme mit sich (siehe Abschnitt 6.6.3). Bei den Temperaturen 70 °C und 130 °C (Abbildung 4-30 b) und c)) kommt es an bestimmten Stellen der Struktur (Defekte, siehe Abschnitt 4.5.1) zur Schädigung der Probenoberfläche (tiefe „Löcher“, beispielhaft gekennzeichnet durch weißen Rahmen in Abbildung 4-30). Durch eine zu groß gewählte Kräfteinstellung für den Cantilever (*PF setpoint*) kann die Probenoberfläche, besonders bei hohen Temperaturen, beschädigt werden. Für die Probe **VII (1)** wurde für beide Aufheiz-Zyklen der *PF setpoint* von dem AFM-Messprogramm automatisch gesetzt, wobei

4.4 Bestimmung der Mikrophasenseparation der Blockcopolymersysteme mittels AFM

diese Kraft für die Polymeroberfläche zu hoch ist. Mit zunehmender Kettenbeweglichkeit ($T > 180\text{ °C}$) kann das System ausheilen und die „Löcher“ verschwinden. Allerdings muss dem Material genügend Zeit für den Ausheilprozess gegeben werden, da sich sonst die Gleichgewichtsmorphologie nicht einstellen kann und die Strukturschädigung („Löcher“) nach dem Abkühlen noch vorhanden ist (Ausgangsprobe für zweiten Aufheiz-Zyklus; siehe weißer Rahmen in Abbildung 4-31 a)). Bei den Abbildung 4-31 e) und f) musste der polynome Hintergrund rechnerisch aus den AFM-Profilen entfernt werden, sodass die Oberflächenstruktur der MPS besser zu sehen ist.

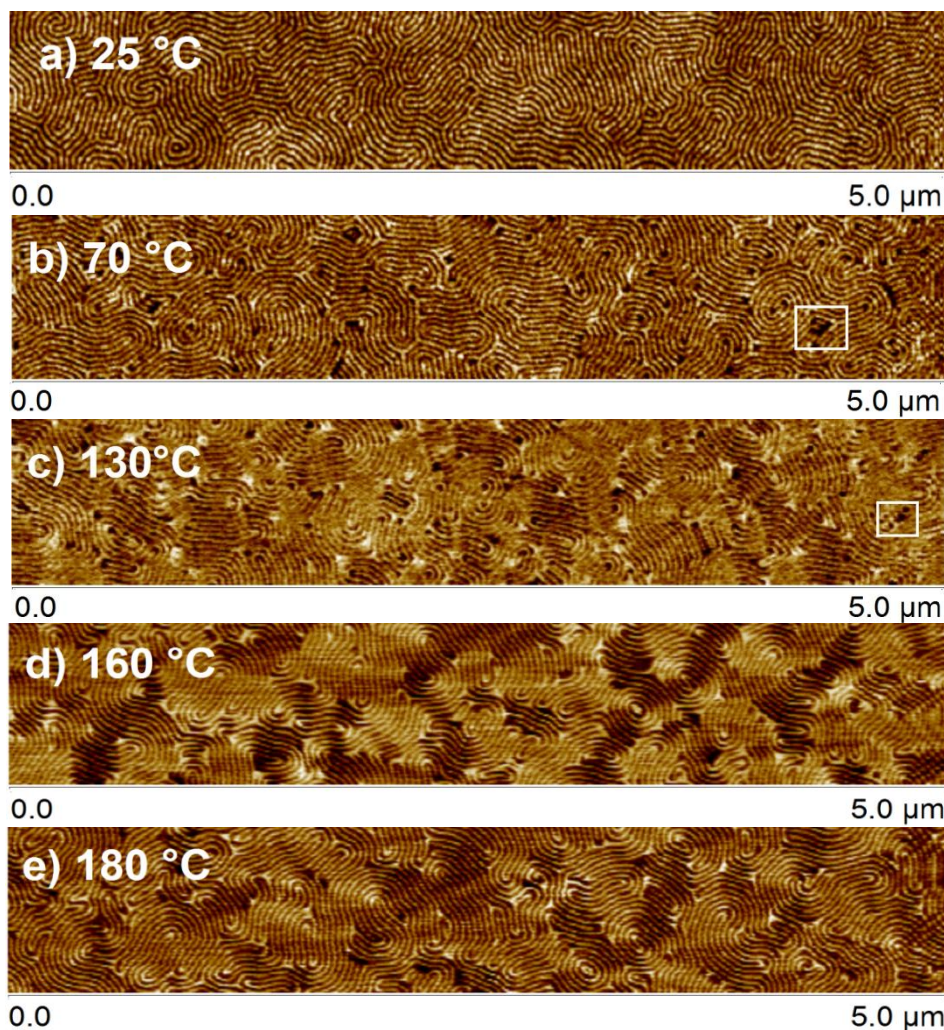


Abbildung 4-30 AFM-Höhenprofile von Probe **VII (1a)** für den ersten Aufheiz-Zyklus von 25 bis 180 °C. Der weiße Rahmen in b) und c) kennzeichnet beispielhaft die „Löcher“. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Cantilever: ScanAsystAir.

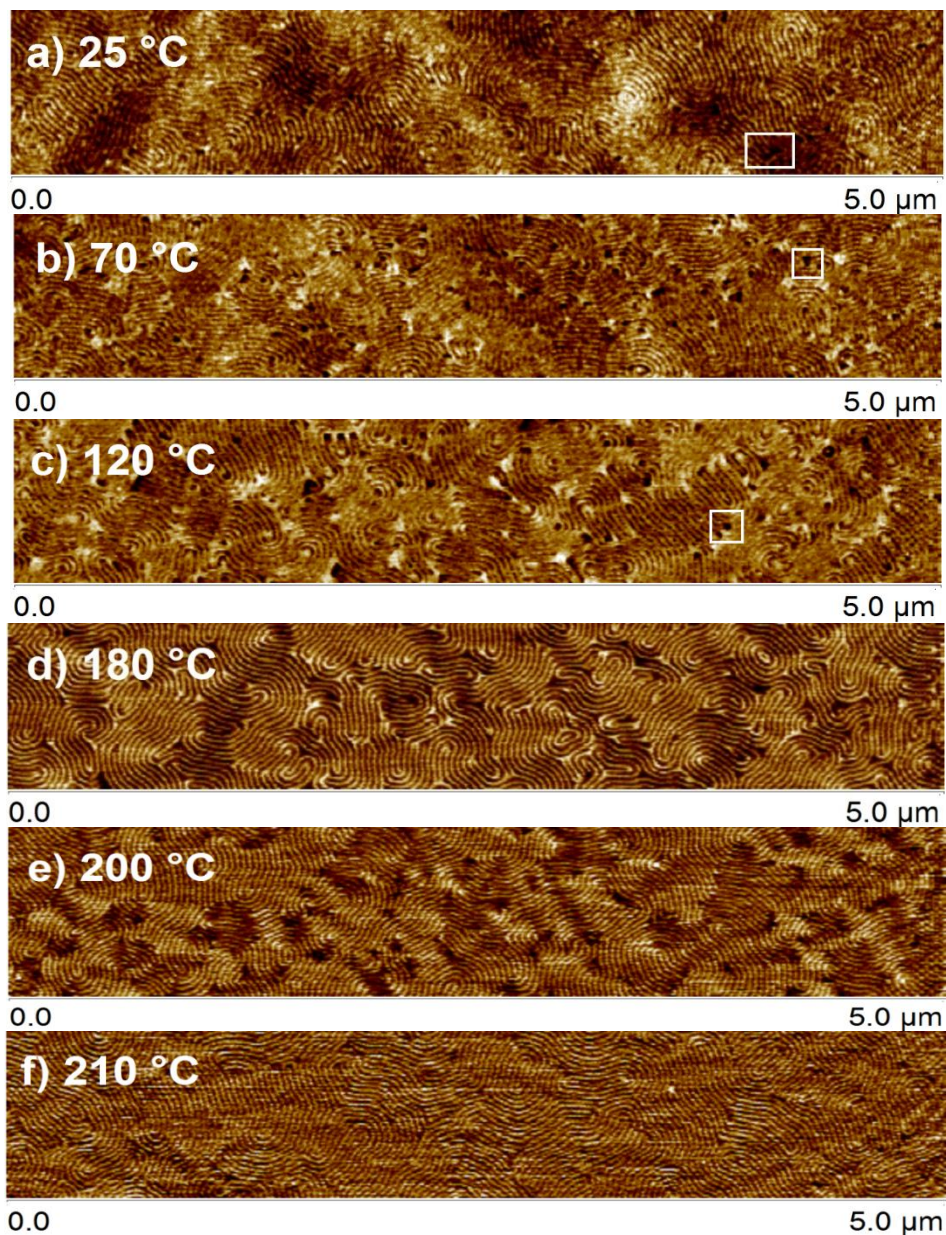


Abbildung 4-31 AFM-Höhenprofile von Probe **VII (1b)** für den zweiten Aufheiz-Zyklus von 25 bis 210 °C. Der weiße Rahmen in a), b) und c) kennzeichnet beispielhaft die „Löcher“. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Cantilever: ScanAsystAir.

Zur Vermeidung der Strukturschädigung durch den Cantilever wird eine weitere AFM-Probe [**VII(2)**] mit einem konstant niedrigen *PF setpoint* untersucht. Die Untersuchung der Probe **VII (2)** erfolgt in einem Temperaturbereich von 25 bis 160 °C (Abbildung 4-32). Bei der Messung der Probe **VII (2)** wird deutlich, dass über den gesamten Temperaturbereich keine Schädigung der Probenoberfläche auftritt. Das Höhenprofil zeigt nach dem Abkühlen (Abbildung 4-32 e)) dieselbe klare Strukturdefinition wie die Ausgangsprobe bei 25 °C [Abbildung 4-32 a)]. Der

kontrollierte *PF setpoint* ist für die Messungen optimal gewählt, allerdings konnten mit diesem Wert nicht so hohe Temperaturen wie in Abbildung 4-31 erreicht werden. Grund für dieses Messproblem könnte das thermische Rauschen des Cantilevers (siehe Abschnitt 6.6.3) bei hohen Temperaturen sein. Um diesen Effekt zu überprüfen, wurden ähnliche Messungen mit dem RFESP-Cantilever durchgeführt, da dieser im Vergleich zum ScanAsystAir-Cantilever eine größere Federkonstante k_c besitzt (3 N/m vs. 0,4 N/m). Die Verringerung des thermischen Rauschens bei höheren Temperaturen kann zwar festgestellt werden, allerdings können weiterhin keine Messungen bei Temperaturen über 200 °C durchgeführt werden. Daraus lässt sich schließen, dass ein wesentlich größeres Problem die Messungen behindert. Mit steigender Temperatur nimmt die Klebrigkeit des gewählten Blockcopolymersystems zu und aufgrund zu hoher Adhäsion kann sich der Cantilever nicht von der Probe zurückziehen, wodurch eine Messung nicht mehr vorgenommen werden kann.

Zusätzlich wurden die Domänenabstände der Zylinder in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Dafür wurden die Höhenprofile mit einem Ausschnitt von $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ mittels PSD-Funktion bei unterschiedlichen Temperaturen ausgewertet. Abbildung 4-33 zeigt die grafische Auftragung der Domänenabstände in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der Domänenabstand D für die Proben **VII (1a)** und **VII (1b)** nimmt anfangs bei beiden Aufheiz-Zyklen einen relativ konstanten Wert von ca. 33 nm an. Ab einer Temperatur von ca. 140 °C verkleinert sich der Zylinderabstand auf ca. 30 nm. Bei der zweiten Probe **VII (2)** kann für den gewählten Temperaturbereich kein signifikantes Abfallen des Domänenabstandes festgestellt werden. Die Werte schwanken zwischen 34 – 35 nm und aufgrund von Messproblemen konnte die Probe bei höheren Temperaturen nicht untersucht werden. Die Verringerung des Domänenabstands bei Probe **VII (1a)** und **VII (1b)** könnte auf den Beginn des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs zurückgeführt werden.^{174,175} Allerdings konnten ab 220 °C keine weiteren Temperaturuntersuchungen mittels AFM durchgeführt werden und ein vollständiges Auflösen der Zylinderstrukturen für die Probe **VII** konnte bis zu dieser Temperatur nicht festgestellt werden.

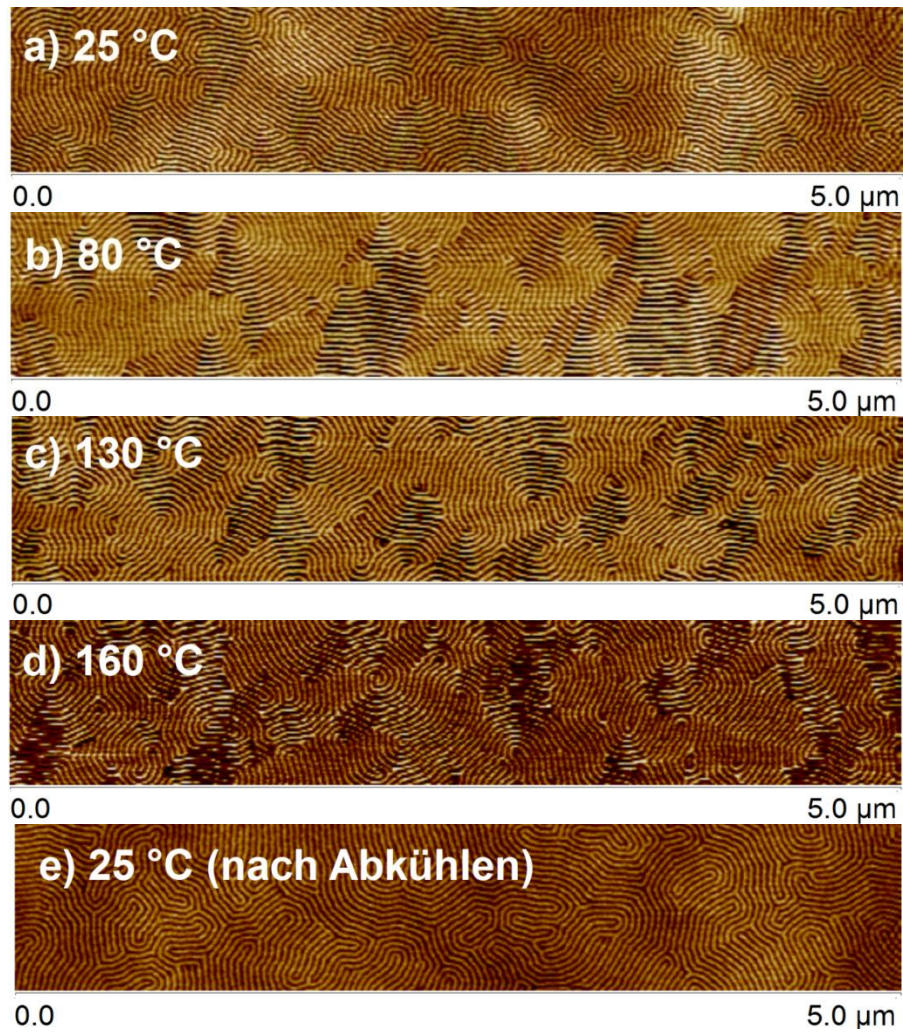


Abbildung 4-32 AFM-Höhenprofile von Probe **VII (2)** für einen Aufheiz-Zyklus von 25 bis 160 °C. *PF setpoint* von 0,045 V manuell gesetzt. Cantilever: ScanAsystAir.

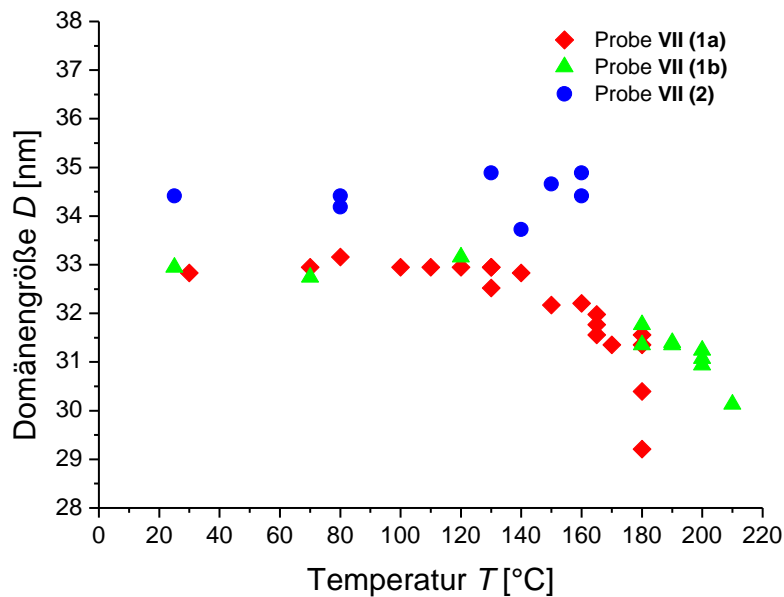


Abbildung 4-33 Entwicklung der Domänenabstände der Zylinder in Abhängigkeit von der Temperatur.

Fazit

Insgesamt erfolgte mittels AFM-Untersuchungen eine umfassende Charakterisierung der MPS für das hergestellte Blockcopolymersystem P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA, wobei die BCP eine vielfältige Morphologie in Abhängigkeit von ihrer jeweiligen Zusammensetzung aufweisen. Um einen Einfluss der eingebauten Coumarin-Einheiten auf die MPS ausschließen zu können, wurde vergleichsweise das BCP PMMA-*b*-PBA ohne Coumarin-Anteil analysiert, wobei eine ähnliche Morphologie für beide BCP-Systeme je nach Zusammensetzung ihrer Blockkomponenten im System nachgewiesen werden konnte. Somit wirkt sich der Einbau kleiner Mengen von photo-vernetzbaaren Coumarin-Anteilen in das BCP nicht auf die MPS des Systems aus. Zusätzlich wurde das Phasenverhalten des Polymers P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA (Probe VII) bei erhöhten Temperaturen mittels in-situ-AFM-Untersuchungen analysiert, wobei das BCP-System in einem Temperaturbereich von 21 °C bis 210 °C in einem stabilen phasenseparierten Zustand vorliegt. Der Ordnungs-Unordnungs-Zustand (ODT) für das System wurde in diesem Temperaturbereich nicht festgestellt, da der ODT bei langkettigen Blockcopolymeren oft weit über der thermischen Stabilitätsgrenze liegt. Lediglich eine Abnahme der Zylinderabstände konnte ab einer Temperatur von ca. 180 °C beobachtet werden, wobei das vollständige Auflösen der Zylinderstruktur ausblieb. Eine weitere Möglichkeit zur Erreichung des ODTs besteht in der

Veränderung des Polymersystems, z. B. durch Verringerung des Polymerisationsgrades N des bestehenden Blockcopolymers P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA (siehe Abschnitt 4.8) oder durch Variation der unterschiedlichen Blockkomponenten. Letzterer Fall wird in dem folgendem Abschnitt diskutiert.

4.4.2 Untersuchung des Blockcopolymersystems P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBMA

In diesem Abschnitt wird die MPS des Blockcopolymersystems P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBMA mit Hilfe des AFMs bestimmt. Die folgenden AFM-Untersuchungen wurden zusätzlich bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, um einen eventuellen Übergang des BCPs von einer geordneten Phase in eine gemischte, homogene Phase beobachten zu können. Damit die Probenoberfläche nicht durch die Krafteinwirkung des Cantilevers geschädigt wird (besonders bei hohen Temperaturen), wurde der *PF setpoint* für die Messungen automatisch vom AFM-Messprogramm eingestellt.

Abbildung 4-34 zeigt exemplarisch zwei Höhenprofile für den zweiten Aufheiz-Zyklus der Probe **XI** bei 21 °C (Raumtemperatur, RT) und 110 °C. Bei dem ersten Aufheiz-Zyklus wurde die AFM-Probe von RT auf 110 °C und bei dem zweiten Zyklus von RT auf 190 °C aufgeheizt. Da sich die Höhenprofile bei den unterschiedlichen Temperaturen ähneln, werden im Folgenden ausgewählte Bilder mit einer guten Auflösung dargestellt.

Die phasenseparierte Probe **XI** in Abbildung 4-34 a) zeigt eine Zylinderstruktur, wobei bereits durch die molare Zusammensetzung des BCPs ($F_{\text{BMA}} = 67 \text{ mol\%}$; siehe Tabelle 4-19) diese Morphologie vermutet werden konnte. Aus der lokalen Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften folgt, dass die höher gelegenen Objekte die P(MMA-*co*-CMA)-Zylinder sind, die sich liegend in einer PBMA-Matrix (dunkle Phase) anordnen. Die Zylinder erscheinen, wie bei Probe **VII**, in einer mäanderförmigen Struktur mit verschiedenen Kontaktpunkten und Biegungswechseln. Allerdings sind bei dem zweiten Aufheiz-Zyklus der Probe **XI** [Abbildung 4-34 a) und b)] kleine teilweise geschlossene P(MMA-*co*-CMA)-Flächen zu erkennen (weiß eingerahmt). In diesen Bereichen kann es zu einer Störung der Gleichgewichtsmorphologie kommen, da das schnelle Abkühlen der Probe nach dem ersten Aufheiz-Zyklus zu einer unvollständigen Anordnung der Blöcke führen kann. Bei der Untersuchung der Probe **XI** in dem Temperaturbereich der AFM-

4.4 Bestimmung der Mikrophasenseparation der Blockcopolymersysteme mittels AFM

Heizzelle konnte kein Ordnungs-Unordnungs-Übergang festgestellt werden. Der ermittelte Durchschnittsabstand zwischen den Zylindern liegt bei 35 nm ($f = 28,4 \mu\text{m}^{-1}$), wobei die PSD-Verteilung des Höhenprofils für Probe **XI** in Abbildung B-5 (Anhang B) dargestellt ist.

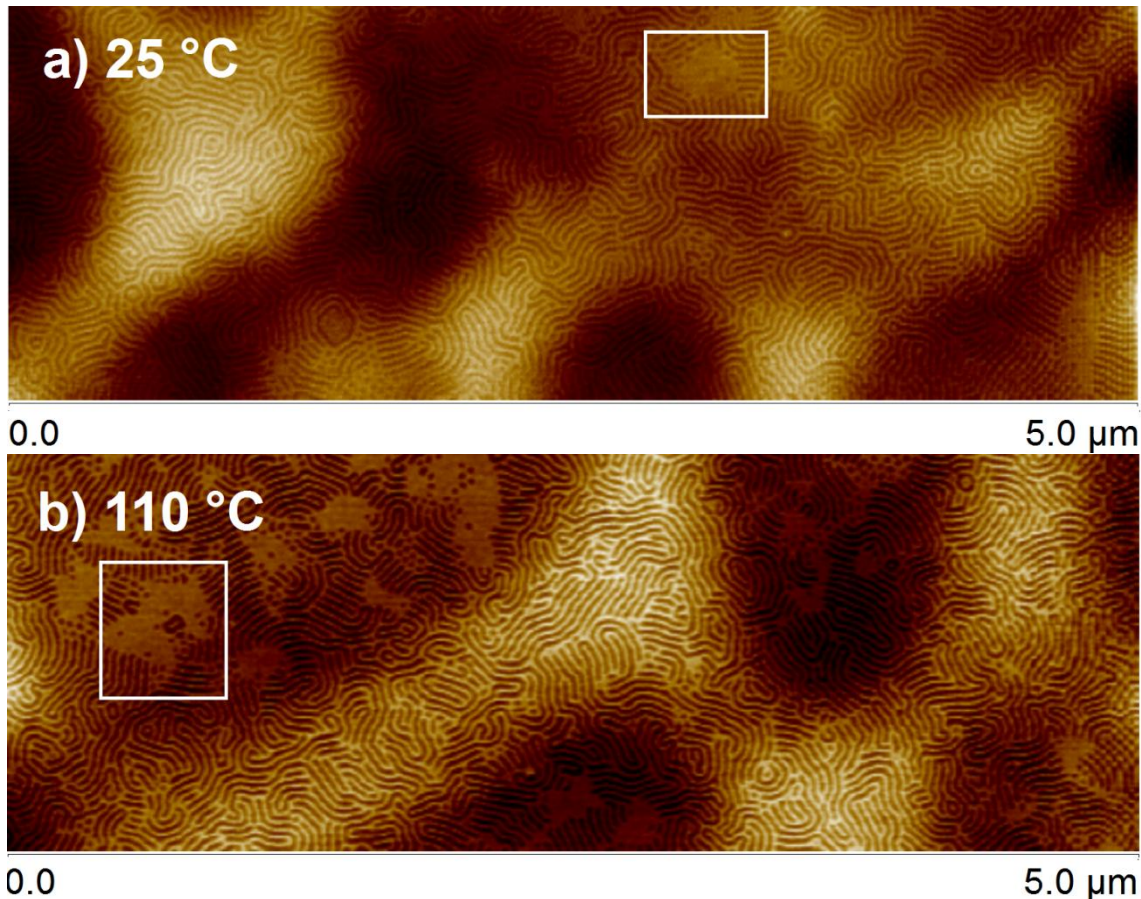


Abbildung 4-34 AFM-Höhenprofile von Probe **XI** für den zweiten Aufheiz-Zyklus: a) bei 21 °C nach dem ersten Aufheiz-Zyklus; b) bei 110 °C. Cantilever: FESPA. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel. Die weißen Rahmen veranschaulichen die kleinen geschlossenen P(MMA-co-CMA)-Bereiche.

Eine weitere Probe des Blockcopolymersystems P(MMA-co-CMA)-*b*-PBMA wurde in einem Temperaturbereich von 21 °C (RT) bis 150 °C mittels AFM untersucht. Abbildung 4-35 zeigt exemplarisch das AFM-Höhenprofil der Probe **XII** bei 150 °C. Durch das Einsetzen des thermischen Rauschens bei sehr hohen Temperaturen (siehe Abschnitt 6.6.3), konnte die Probe insgesamt nur bis 150 °C aufgeheizt werden. In Abbildung 4-35 ist für Probe **XII** eine Sphärenstruktur zu erkennen, wobei die regelmäßig angeordneten P(MMA-co-CMA)-Sphären in einer PBMA-Matrix (dunkle Phase) eingebettet sind. Bei erhöhten Temperaturen wurde für die

Probe kein Übergang in die homogene Phase festgestellt. Der Domänenabstand D der Sphären wurde mittels PSD -Funktion (siehe Anhang B, Abbildung B-6) ermittelt und liegt bei ca. 39 nm ($f = 25,4 \mu\text{m}^{-1}$).

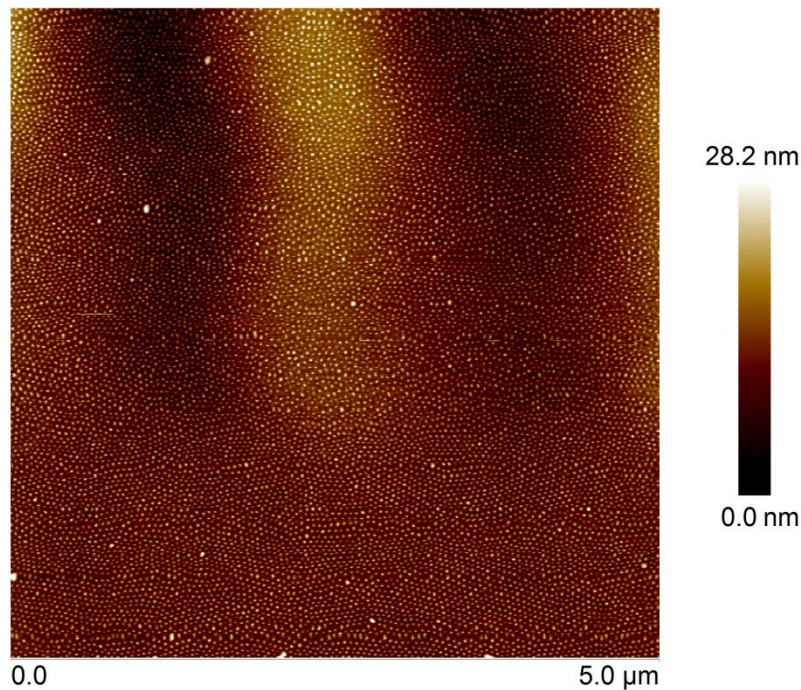


Abbildung 4-35 AFM-Höhenprofile von Probe **XII** bei 150 °C für den ersten Aufheiz-Zyklus. Cantilever: FESPA. PF setpoint automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

Die Domänenabstände beider Proben (**XI**, **XII**) weichen minimal voneinander ab, wobei beide BCP denselben Ausgangsblock mit einer identischen Molmasse besitzen (siehe Tabelle 4-15). Tabelle 4-22 fasst nochmals die Zusammensetzungen der unterschiedlichen BCP, sowie die ermittelten Domänenabstände der P(MMA-*co*-CMA)-Phase zusammen.

Tabelle 4-22 Morphologie der synthetisierten BCP [P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBMA].

Probe	F_{BMA} [mol%]	D [nm]	Morphologie
XI	64	35	Zylinder
XII	91	39	Sphären

Fazit

Dünne Polymerfilme des synthetisierten Blockcopolymerensystems P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBMA konnten mittels AFM analysiert werden und zeigen eine MPS mit

einer vielfältigen Morphologie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des BCPs. Trotz der Ähnlichkeit der eingebauten Monomereinheiten (Methacrylate) in dem BCP und der damit verbundenen geringeren Entmischungstendenz des Materials konnte für das System kein ODT bei höheren Temperaturen ermittelt werden. Eine Möglichkeit zur Verschiebung des ODTs zu geringeren Temperaturen wäre die Synthese des BCPs P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PMMA, da dieses Material im Vergleich zu den anderen Systemen die kleinste Entmischungstendenz besitzt. Eine weitere Möglichkeit zur Erreichung des ODTs besteht in der Verringerung des Polymerisationsgrads N des BCPs, wobei dieser Fall für das Polymersystem P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA untersucht wurde und die Diskussion in Abschnitt 4.8 erfolgt.

4.5 Einfluss der Temperbedingungen auf die Mikrophasenseparation

Die in Abschnitt 4.1 und 4.2 erläuterte Synthese zeigt, dass die RAFT-Polymerisation eine exakte Kontrolle der molekularen Architektur der Polymere ermöglicht. Darüber hinaus kann mit Hilfe des Temperprozesses die Struktur und Dynamik des BCP-Systems polymerphysikalisch kontrolliert werden. Zur Erreichung einer klaren MPS der einzelnen Blöcke im Polymersystem müssen diese zunächst bei einer hohen Temperatur getempert werden. Durch die Erwärmung der BCP auf eine Temperatur oberhalb ihrer jeweiligen T_g erhöht sich die Kettenbeweglichkeit des Polymers, wodurch sich die Morphologie der jeweiligen BCP im thermodynamischen Gleichgewichtszustand ausbilden kann. Somit stellen die Temperbedingungen einen wichtigen Einflussfaktor für die Ausbildung der MPS der BCP dar (siehe Abschnitt 2.5.3).

In Abschnitt 4.3 wurde das thermische Verhalten der in dieser Arbeit synthetisierten BCP näher erläutert. Die Glasübergangstemperaturen der Polymere weisen insgesamt eine breite Spanne auf, von minimal -40 °C bis maximal 120 °C . Um eine Kettenbeweglichkeit der Polymere und somit eine Anordnung der Strukturen garantieren zu können, wurden die BCP bei Temperaturen oberhalb der T_g der beiden Blöcke ($T > 120\text{ °C}$) getempert. Um den Effekt des Temperprozesses zu veranschaulichen, wurde die Oberfläche vom BCP P(MMA₃₉₀-*co*-CMA₂₉)-*b*-PBA₅₂₆ (Probe **VI**) mittels AFM vor und nach dem Tempern bei 160 °C untersucht. Abbildung 4-36 zeigt die jeweiligen Höhenprofile.

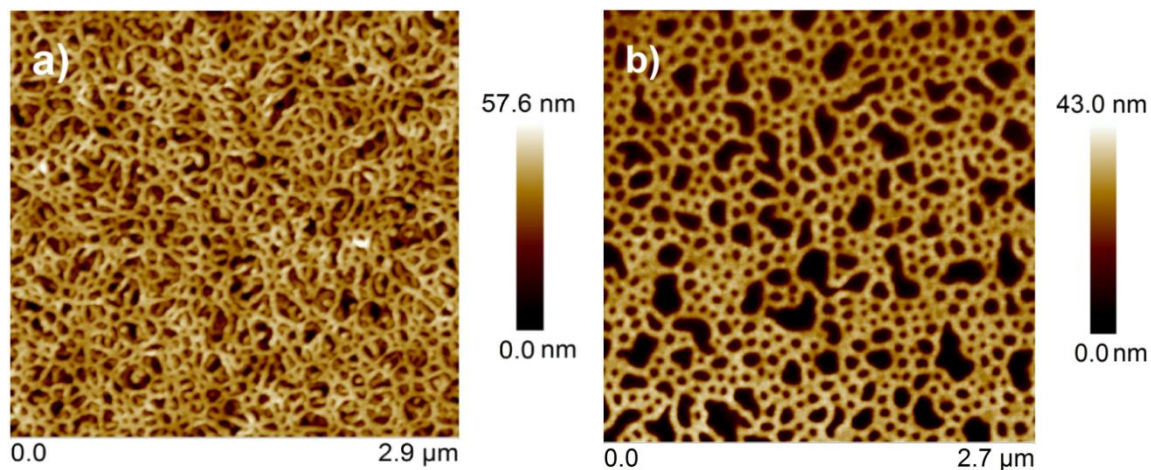


Abbildung 4-36 AFM-Höhenprofile von Probe VI: a) vor dem Tempern; b) nach dem Tempern bei 160 °C über Nacht. Cantilever: FESPA. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

In Abbildung 4-36 a) besteht die Oberfläche vor dem Tempern aus ungeordneten „Spagetti-förmigen“ P(MMA-*co*-CMA)-Strängen, wobei der zweite Block (PBA) nicht eindeutig erkennbar ist. Der durch das *Spincoaten* präparierte, mikrophasenseparierte Polymerfilm befindet sich in einem thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand, der bis zum Tempern stabil ist. Nach der Temperaturbehandlung (Tempern) oberhalb der T_g der beiden Blöcke ordnen sich die P(MMA-*co*-CMA)-Domänen in einer unregelmäßigen Formation perforierter Lamellen an, die flach und parallel zum Substrat in einer darunterliegenden Domäne (PBA) eingebettet vorliegen. Während des Temperns kann das Polymersystem relaxieren und das BCP befindet sich im Gleichgewichtszustand. Die Zuweisung der unterschiedlichen Blöcke erfolgte durch Bestimmung der E-Moduln aus dem jeweiligen DMT-Profil (Abbildung 4-46, Abschnitt 4.6.2). Nach dem Tempern wird ein signifikanter Höhenunterschied deutlich [Abbildung 4-36 b)] und die Domänen des weichen PBA-Blocks ordnen sich in unterschiedlich großen Bereichen [dunkle Gebiete in Abbildung 4-36 b)] an. Die P(MMA-*co*-CMA)-Phase hat sich zu einer schwammartigen Trennwand angeordnet und grenzt die dazwischen liegenden PBA-Bereiche mit einer einheitlichen Trennwandstärke voneinander ab. Die beiden AFM-Profile in Abbildung 4-36 veranschaulichen, dass der Temperprozess einen großen Einfluss auf die Morphologie hat. Das thermodynamische Gleichgewicht wurde nach einer Temperzeit von 12 h bei 160 °C erreicht und somit hat weiteres Tempern keine zusätzlichen Auswirkungen auf die Morphologie. Um den Effekt des Temperns genauer zu analysieren, wurden

die Tempertemperaturen sowie die Temperzeiten variiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen in den folgenden Unterkapiteln erläutert werden.

4.5.1 Defektdefinition für Probe P(MMA₉₅-CO-CMA₉)-*b*-PBA₂₂₉ [VII]

Der Einfluss des Tempervorgangs wurde an der mäanderförmigen Struktur des BCPs P(MMA₉₅-CO-CMA₉)-*b*-PBA₂₂₉ (VII, $F_{BA} = 68$ mol%) analysiert. Für die quantitative Beschreibung der Zylinderstruktur aus Abbildung 4-26 b) (siehe Abschnitt 4.4.1) wurden Defekte definiert. Die Anordnung der parallel zur Oberfläche liegenden Zylinder wurde als Idealstruktur angenommen und die Abweichungen von dieser Idealstruktur wurden als Defekte definiert. Dabei konnten drei Defektklassen festgestellt werden: Kurven, Kreuzungen und Sackgassen. Abbildung 4-37 stellt alle Defektklassen exemplarisch dar.

Zylinder, die sich um 180 ° biegen, werden als Kurven definiert. Zylinder, die sich um weniger als 180 ° biegen, sind Krümmungen und werden nicht zur Klasse der Kurven gezählt, da sie aus definierten Defekten resultieren. Die Kreuzungen sind Verbindungen von mindestens drei Zylindern. Die Endpunkte der Zylinder werden als Sackgassen definiert. Diese Sackgassen können dabei einzeln [Abbildung 4-37 c)] oder auch in einer großen Anzahl [Abbildung 4-37 d)] auftreten. Sackgassen sind dabei nicht zu verwechseln mit Kurven, da beide auf den ersten Blick eine gewisse Ähnlichkeit besitzen. Die Sackgasse kann zusätzlich einen Abgang darstellen, wobei der Zylinder nicht endet, sondern in die Probe abtaucht. Da mit dem AFM allerdings nur die Untersuchung der Oberfläche möglich ist, kann keine Aussage zu den unteren Polymerschichten getroffen werden und somit kann ein Unterschied zwischen einer Sackgasse und einem Abgang nicht getroffen werden.

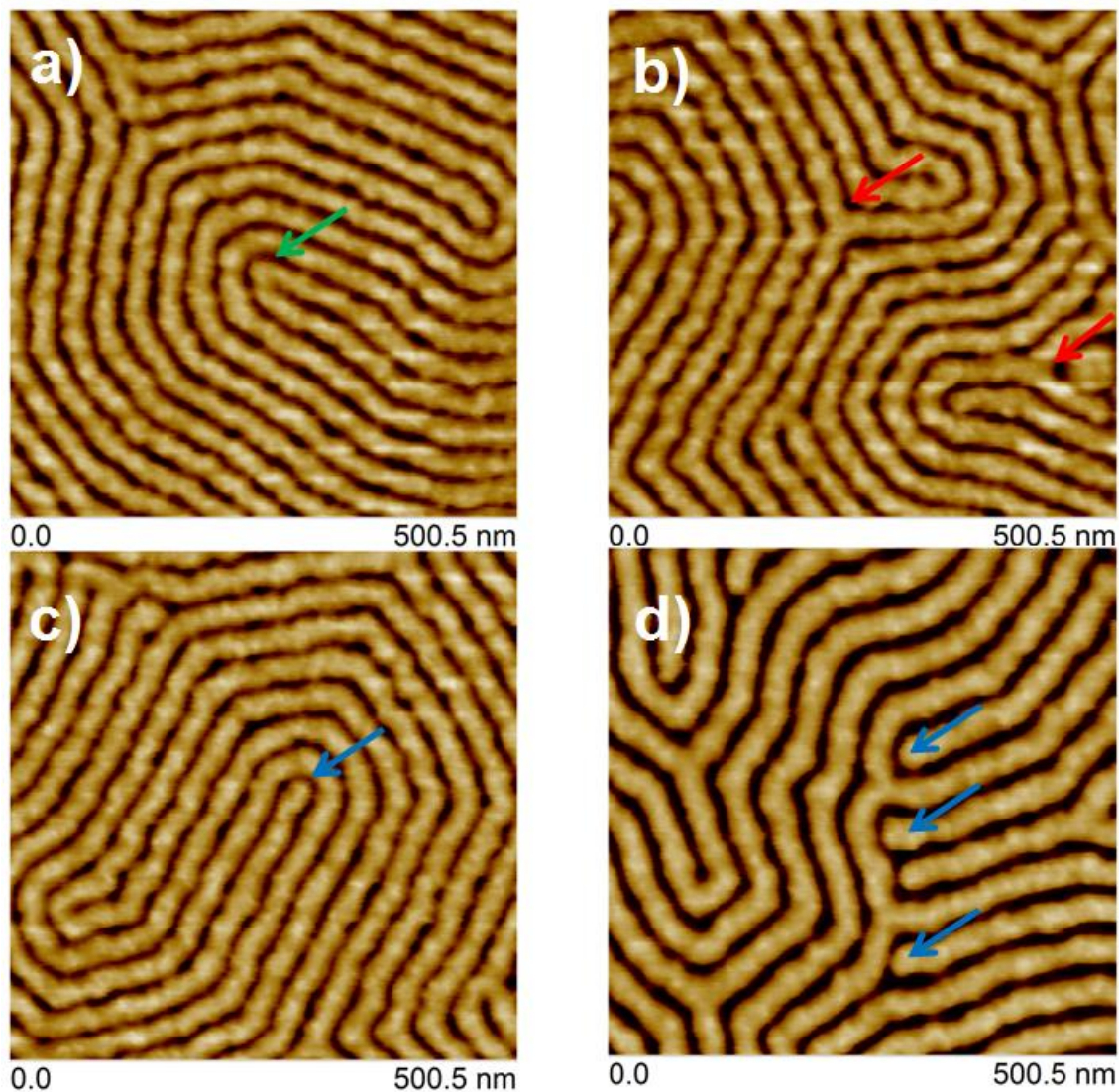


Abbildung 4-37 Definition der Defektklassen für Probe **VII**: a) Kurven (grüner Pfeil); b) Kreuzungen (roter Pfeil); c) und d) Sackgassen (blauer Pfeil). Cantilever: ScanAsystAir. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

4.5.2 Abhängigkeit von der Temperzeit

Das BCP P(MMA_{30-co}-CMA)-*b*-PBA₇₀ (Probe **VII**) wurde bei 160 °C in einem Vakuumofen getempert, wobei die Temperzeiten von 0,5 h bis 4 h variierten. Die Oberflächen der Proben wurden im Anschluss an das Tempern mittels AFM untersucht, wobei für alle Proben möglichst identische Bedingungen geschaffen wurden. So wurden für alle Messungen der *PF setpoint* konstant bei 0,045 V gehalten und der Cantilever ScanAsystAir verwendet. In Abbildung 4-38 sind die unterschiedlichen Höhenprofile mit den dazugehörigen Höhenverteilungskurven

dargestellt. Die Verteilungskurven verdeutlichen, wie oft eine bestimmte Höhe in dem jeweiligen Höhenprofil zu sehen ist. Bei den normierten Verteilungen nimmt das Integral der gesamten Kurve den Wert eins an, wodurch der Anteil ρ einer Höhe im Bild eine relative Größe ohne Einheit darstellt. Um die Verteilungen besser miteinander vergleichen zu können, wurde das globale Maximum der Höhe jeder Verteilung auf 0 nm gesetzt. Dabei ist anzumerken, dass es sich bei den AFM-Messungen nur um relative Höhen handelt. Abbildung 4-38 a) zeigt das per *spincoating* erhaltene, nicht getemperte Ausgangsmaterial P(MMA_{95-co}-CMA₉)-*b*-PBA₂₂₉ (VII). Die Probenpräparation für das AFM ist in Abschnitt 6.6.3 zu finden. Zusätzlich anzumerken ist, dass die Proben in einem Vakuumofen aufgeheizt wurden, der die Temperatur von 160 °C erst nach ca. 40 min erreichte.

Bei dem nicht getemperten Ausgangsmaterial in Abbildung 4-38 a) ist deutlich erkennbar, dass eine MPS mit einer gewissen Unregelmäßigkeit schon angedeutet wird, aber die Phasen noch nicht vollständig orientiert vorliegen. Die Verteilungskurve in Abbildung 4-38 a) zeigt ein breit verteiltes Maximum. Nach einer Temperzeit von 30 min, wobei der in der Aufheizphase befindliche Vakuumofen in dieser Zeit eine Temperatur von ca. 125 °C angenommen hat, ist im Höhenprofil von Abbildung 4-38 b) eine relativ homogene Oberfläche zu erkennen, sowie eine zunehmende Entmischung der Phasen. Dies wird durch die Bildung einer Schulter in der Verteilungskurve bestätigt. Ein signifikanter Unterschied ist schon nach einer Temperzeit von 1 h zu erkennen. Das Höhenprofil in Abbildung 4-38 c) zeigt die zunehmende Orientierung der Zylinder und in der Höhenverteilungskurve sind nun zwei Maxima zu erkennen. Dabei entspricht das erste kleinere Maximum der Höhe der Täler (dunkler Bereich im Profil) und das zweite Maximum bei 0 nm der Höhe der Zylinder (heller Bereich). Bei den Proben in Abbildung 4-38 c) bis e) ist mit zunehmender Temperzeit eine Abnahme der Defektzahl zu erkennen und mit zunehmender Orientierung der Domänen vergrößern sich die Bereiche parallel verlaufender Zylinder. Die Defektentwicklung in Abhängigkeit von der Temperzeit und -temperatur wird in Abschnitt 4.5.4 näher erläutert. Weiterhin nähern sich die Maxima in den Höhenverteilungen mit zunehmender Temperzeit an, d. h. die Höhendifferenz zwischen den Zylindern und den Tälern nimmt leicht ab. Ab einer Temperzeit von 2 h [Abbildung 4-38 f) und g)] sind sowohl im Höhenprofil als auch in der Verteilungskurve keine signifikanten Veränderungen mehr zu erkennen. Zusätzlich wurde bei allen Proben in Abbildung 4-38 der Domänenabstand der Zylinder mittels PSD-Funktion bestimmt, wobei insgesamt für alle Proben ein Zylinderabstand von ca. 30 nm festgestellt wurde. Da der Wert für alle

Proben konstant bleibt, konnte keine Abhängigkeit des Domänenabstands von der Temperzeit festgestellt werden.

Zusätzlich zu den Höhenprofilen werden in Abbildung 4-39 die Profile des DMT-Moduls mit den zugehörigen Verteilungskurven dargestellt. Für den DMT-Modul wurde keine Kalibration vorgenommen, wodurch der Modul mit der Einheit Volt angegeben wird und als relativer Wert zu betrachten ist.

Die Profile des DMT-Moduls zeigen ähnliche Resultate wie die Höhenprofile in Abbildung 4-38. Das breite Maximum in der Verteilungskurve des DMT-Moduls in Abbildung 4-39 a) bestätigt eine homogene Oberfläche. So ist auch in Abbildung 4-39 die zunehmende Orientierung der Zylinder nach 1 h erkennbar. Mit steigender Temperzeit bildet sich ein zweites Maximum in der Verteilungskurve des DMT-Moduls, wobei das Maximum mit dem niedrigeren DMT-Modul-Wert die Täler repräsentiert (PBA-Domäne) und das Maximum mit dem höheren Wert den P(MMA-co-CMA)-Zylindern entspricht (helle Bereiche). Die Form der Verteilungskurven der Proben in Abbildung 4-39 c) bis g) bleibt bestehen, nur die relativen Werte des DMT-Moduls schwanken ohne sichtbare Tendenz.

Die nicht getemperte Probe in Abbildung 4-39 a) wurde durch das *Spincoaten* einer verdünnten Polymerlösung auf ein Substrat hergestellt. Das Höhenprofil sowie der DMT-Modul spiegeln eine homogene Oberfläche wider, wodurch eine im Vergleich zu den getemperten Proben unregelmäßige Orientierung der Phasen klar zu erkennen ist. Die Kettenbeweglichkeit ist erst ab einer Temperatur oberhalb der T_g beider Blöcke gegeben und für die Ausbildung des geordneten Zustands benötigt das Polymersystem ausreichend Energie. Dies scheint bei einer Temperatur von 160 °C nach 1 h Temperzeit gegeben zu sein. Mit zunehmender Temperzeit vervollständigt sich die Ausbildung der Phasenseparation und die Defekte der Morphologie können ausheilen. Dieser Vorgang benötigt mehr Zeit als die eigentliche Strukturbildung, da sich für die Ausheilung wesentlich mehr Ketten auf einmal bewegen müssen und die Triebkräfte geringer sind. Als nächstes soll der Einfluss der Temperaturvariation beim Tempern erläutert werden.

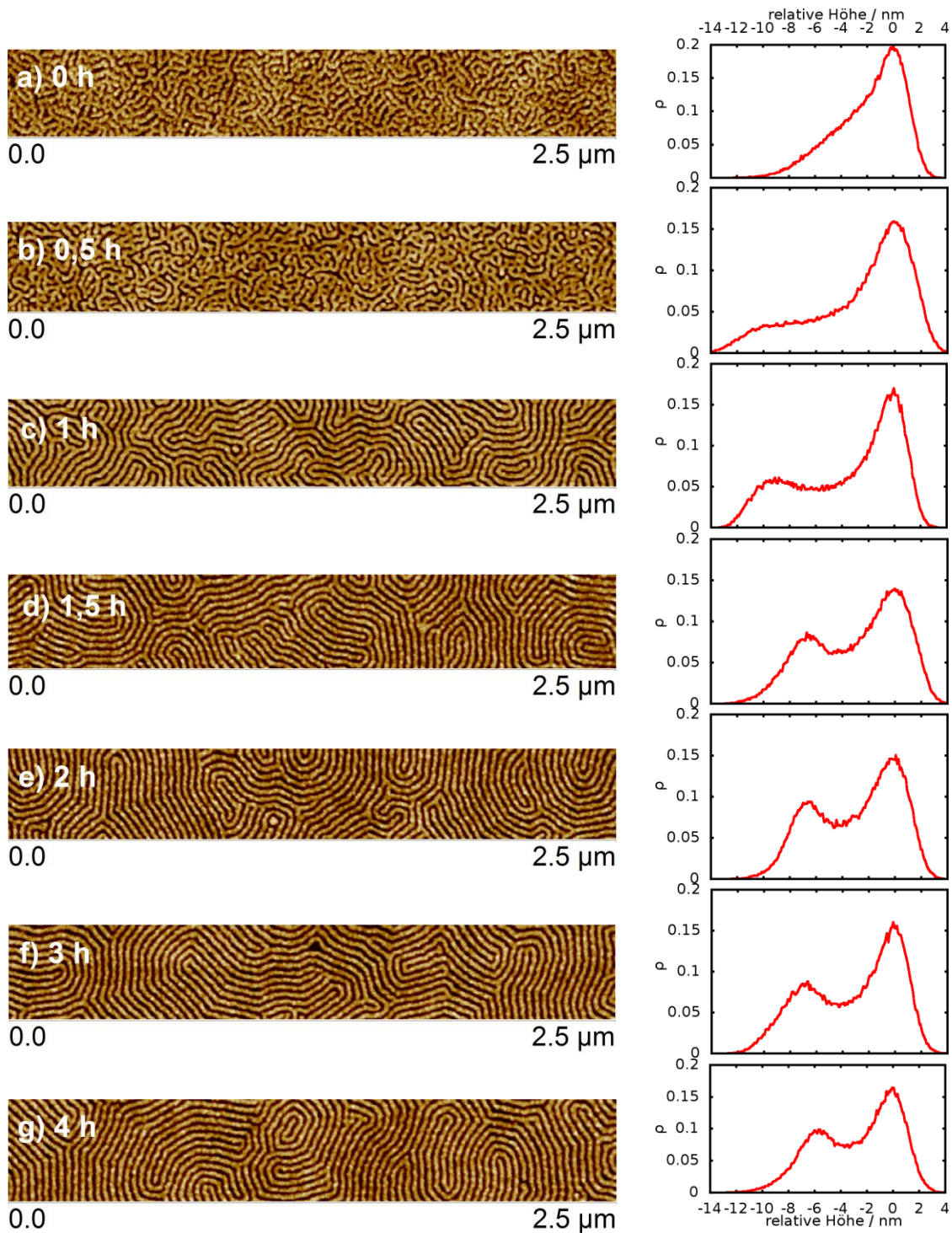


Abbildung 4-38 AFM-Höhenprofile und Höhenverteilungskurven für P(MMA₉₅-co-CMA₉)-b-PBA₂₂₉ (VII) nach verschiedenen Temperzeiten bei 160 °C. Cantilever: ScanAsystAir. *PF setpoint* manuell festgelegt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

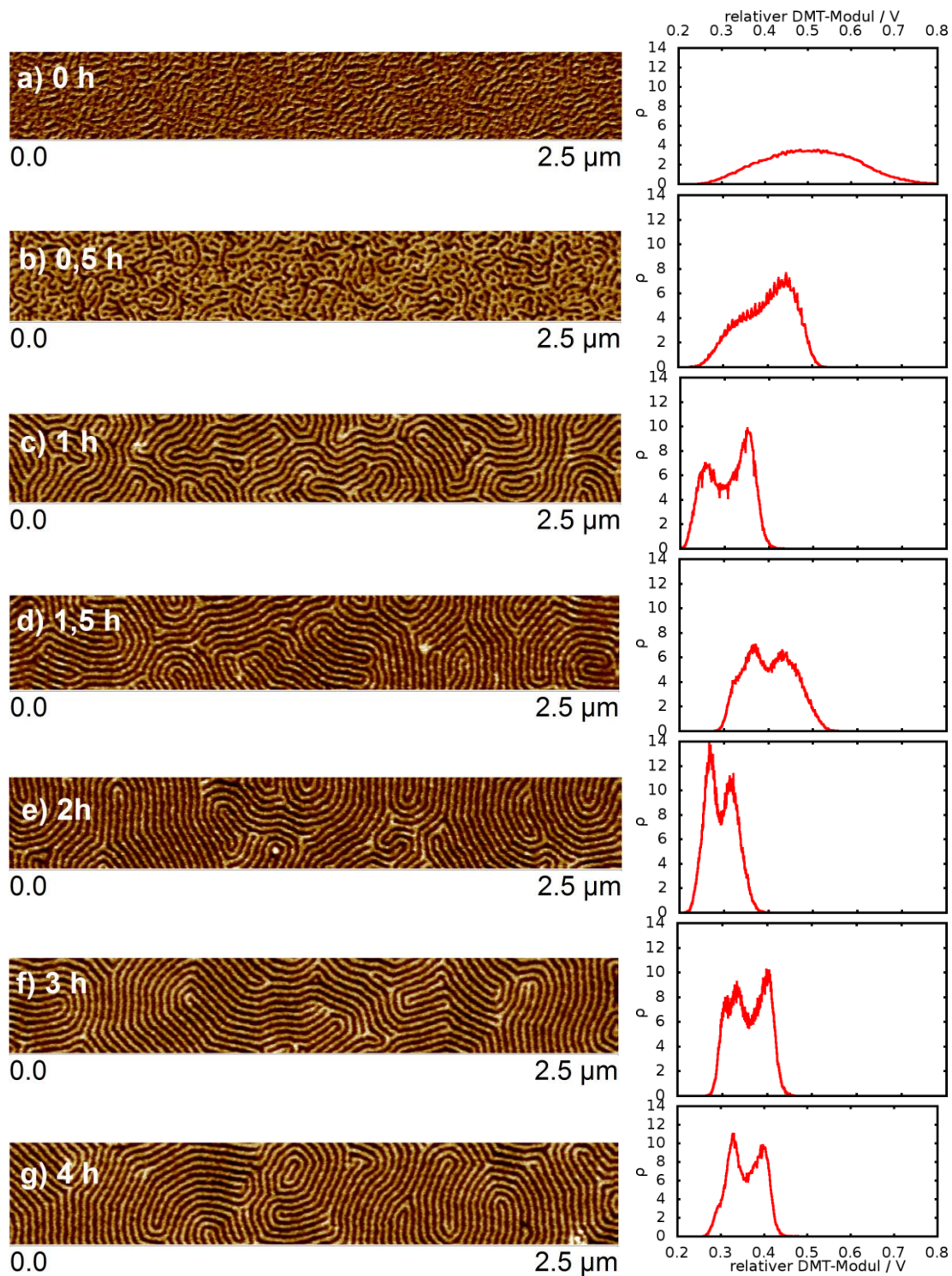


Abbildung 4-39 Profile und Verteilungskurven des DMT-Moduls für P(MMA₉₅-co-CMA₉)-b-PBA₂₂₉ (VII) nach verschiedenen Temperzeiten bei 160 °C. Cantilever: ScanAsystAir. *PF setpoint* manuell festgelegt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

4.5.3 Abhängigkeit von der Tempertemperatur

Das BCP P(MMA_{30-co}-CMA)-*b*-PBA₇₀ (VII) wurde bei drei unterschiedlichen Temperaturen (120 °C, 160 °C, 180 °C) in einem Vakuumofen getempert. Die Proben wurden für eine lange Zeit (15 bis 18 h) getempert, um einen Einfluss der Temperzeit ausschließen zu können. Die Oberflächen der Proben wurden im Anschluss an das Tempern mittels AFM untersucht und die Höhenprofile sind in Abbildung 4-40 dargestellt.

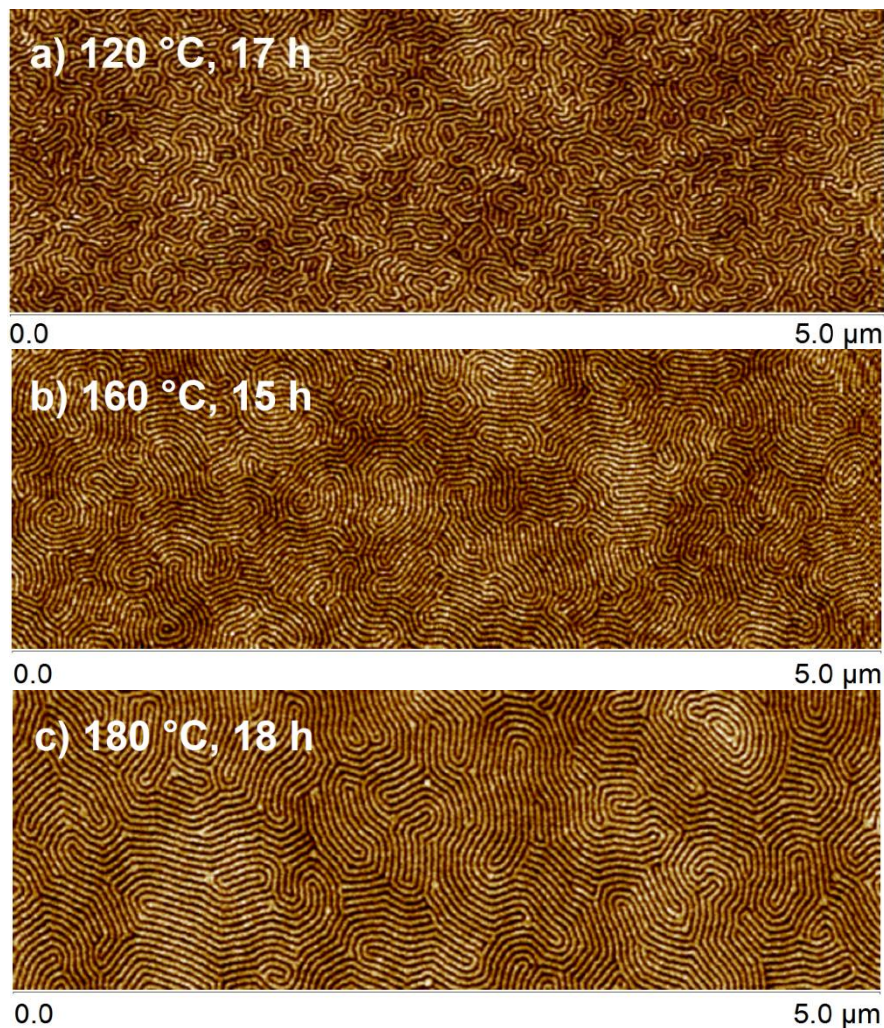


Abbildung 4-40 AFM-Höhenprofile von P(MMA_{95-co}-CMA₉)-*b*-PBA₂₂₉ (VII) für unterschiedliche Temperaturen beim Temperprozess. Verwendete Cantilever: für a) und c) RFESP; b) ScanAsystAir. *PF setpoint* manuell festgelegt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

Abbildung 4-40 veranschaulicht für alle drei Proben eine Zylinderstruktur, die in unterschiedlich ausgeprägter Form vorliegt. Die Probe in Abbildung 4-40 a) wurde bei einer Temperatur von 120 °C getempert, also im Bereich der T_g des P(MMA-*co*-

CMA)-Blocks. Das Höhenprofil [Abbildung 4-40 a)] veranschaulicht eine unregelmäßige Orientierung der P(MMA-*co*-CMA)-Domäne und die Ausbildung von parallel verlaufenden Zylindern konnte auch nach einer Temperzeit von 17 h nicht erreicht werden. Folglich reicht die Energie bei dieser Temperatur noch nicht aus, um eine vollständig ausgeprägte Orientierung der MPS zu erreichen. Im Gegensatz dazu verdeutlichen die Proben in Abbildung 4-40 b) und c), dass mit zunehmender Temperatur die Bereiche parallel verlaufender Zylinder immer größer werden und weniger Defekte zu erkennen sind. Weiterhin wurden die Zylinderabstände der Proben in Abbildung 4-40 mittels PSD-Funktion bestimmt, wobei der Domänenabstand für alle Proben zwischen 32 und 33 nm liegt und somit nicht von der Tempertemperatur abhängt. Die Entwicklung der Defekte unter Berücksichtigung der Temperzeiten und Temperaturen soll im folgenden Unterkapitel erläutert werden.

4.5.4 Defektentwicklung in Abhängigkeit von der Temperzeit und Temperatur

Bei der Probe P(MMA₉₅-*co*-CMA₉)-*b*-PBA₂₂₉ (VII) wurden in Abschnitt 4.5.1 unterschiedliche Defekte definiert. Zur quantitativen Betrachtung der Defekte wurden von den jeweiligen Proben in Abbildung 4-38 c) bis g) (Abschnitt 4.5.2) zusätzliche AFM-Höhenprofile mit den Maßen 3 μm x 3 μm aufgenommen, wobei die Proben in Abbildung 4-38 a) und b) in der Auswertung nicht berücksichtigt wurden, da die Phasen noch nicht vollständig orientiert vorliegen. Die Defekte (Kurven, Sackgassen, Kreuzungen) wurden in den Höhenprofilen der Proben c) bis g) einzeln ausgezählt. Die Ergebnisse der Auszählung sind in Abbildung 4-41 grafisch dargestellt, wobei die entsprechenden ausgezählten Höhenprofile im Anhang B in Abbildung B-7 bis Abbildung B-11 zu finden sind.

In Abbildung 4-41 ist die Entwicklung der Defektdichte in Abhängigkeit von der Temperzeit dargestellt. Dabei sind die Defektklassen farblich unterschiedlich gekennzeichnet. Die Sackgassen werden durch blaue Dreiecke dargestellt, die Kreuzungen durch rote Dreiecke und die Kurven durch grüne Dreiecke. Da die Anzahl der Kurven pro μm^2 wesentlich geringer ist als bei den anderen Defektklassen, wurden diese mit einer anderen Skalierung aufgetragen (rechte y-Achse in Abbildung 4-41). Zusätzlich wurde in Abbildung 4-41 die Summe aller Defektklassen gegen die Temperzeit aufgetragen (schwarze Sterne).

Insgesamt zeigt sich, dass die Defektdichte für alle Defektklassen mit zunehmender Temperzeit abnimmt. Dies bestätigt das Ergebnis der Höhenprofile in Abbildung 4-38. Die geringe Gesamtanzahl der Kurven kommt wahrscheinlich zustande, da die Bildung der Kurven energetisch sehr ungünstig ist. Bei der Kurvenbildung werden die Polymerstränge stark verzerrt, da durch die Krümmung die Innenseite des Zylinders gestaucht und die Außenseite gedehnt wird. Die anderen Defektklassen (Kreuzungen, Sackgassen) scheinen insgesamt stabiler zu sein, da die Polymerstränge bei dieser Strukturausbildung eine geringere Verzerrung aufweisen. Um eine bessere Abschätzung der Defektdichteentwicklung mit der Temperzeit treffen zu können, wurde mit dem BCP P(MMA_{95-co}-CMA₉)-*b*-PBA₂₂₉ (VII) ein Langzeitexperiment durchgeführt. Dementsprechend wurden mehrere Proben des BCPs in einem Zeitintervall von 2 bis 34 h bei 160 °C getempert. Abbildung 4-42 zeigt den grafischen Verlauf für diese Proben.

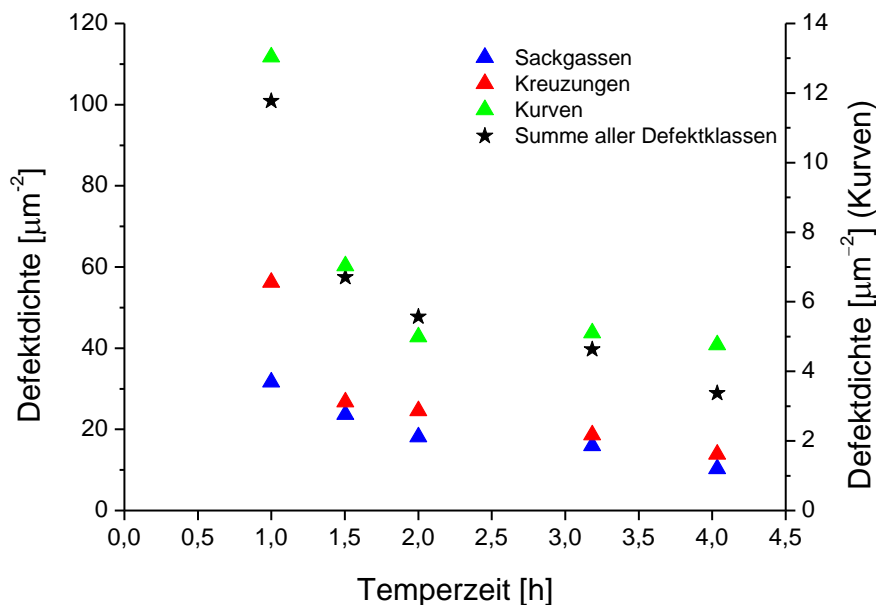


Abbildung 4-41 Entwicklung der Defektdichte mit der Temperzeit für P(MMA_{95-co}-CMA₉)-*b*-PBA₂₂₉ (VII). Die wurde Probe bei 160 °C getempert. Cantilever: ScanAsystAir.

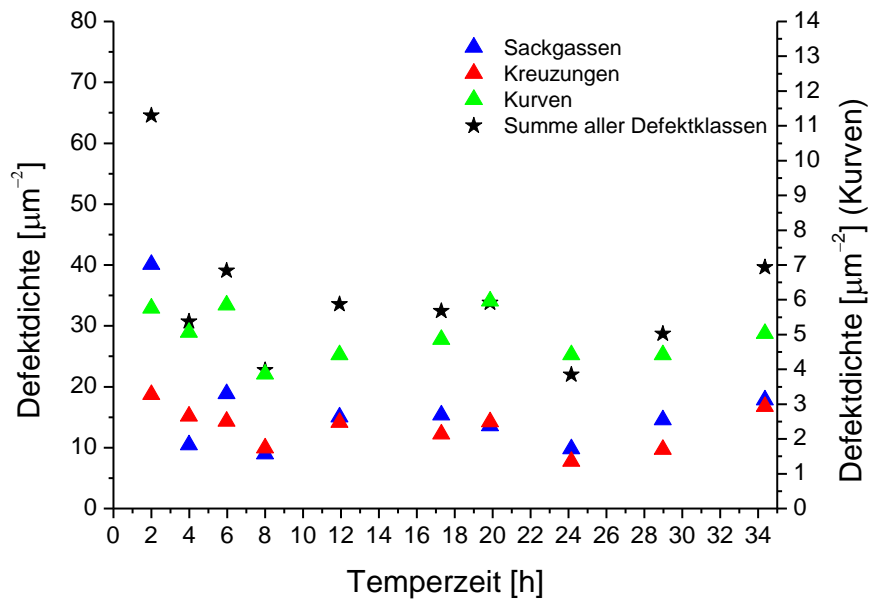


Abbildung 4-42 Entwicklung der Defektdichte in Abhängigkeit von der Temperzeit für P(MMA₉₅-co-CMA₉)-b-PBA₂₂₉ (VII). Die Probe wurde bei 160 °C getempert. Cantilever: ScanAsystAir.

Eine Abnahme der Defektdichten ist bis zu einer Temperzeit von ca. 12 h zu beobachten, wobei das Polymersystem im Anschluss seine Gleichgewichtsmorphologie erreicht hat. Für die Bestimmung der mittleren Defektdichte im Gleichgewicht wurde der Mittelwert der Defektdichten mit Standardabweichung für die Proben von 12 h bis 34 h (Abbildung 4-42) berechnet. Tabelle 4-23 zeigt die ermittelten Ergebnisse, wobei festzustellen ist, dass die mittlere Defektdichte der Sackgassen und Kreuzungen jeweils doppelt bis dreimal so groß ist wie die der Kurven. Ein komplettes Ausheilen des Materials konnte auch nach einer Temperzeit von ca. 34 h nicht festgestellt werden. Dieser Effekt kann auf die Dispersität des BCPs und Verunreinigungen der Probe zurückgeführt werden.

Tabelle 4-23 Mittlere Defektdichte von P(MMA₉₅-co-CMA₉)-b-PBA₂₂₉ (VII). Die Proben wurden bei 160 °C von 12 h bis 34 h in einem Vakuumofen getempert.

Defektklasse	Mittlere Defektdichte [μm^{-2}]
Kurven	5 ± 1
Sackgassen	14 ± 3
Kreuzungen	12 ± 3
Summe aller Defekte	32 ± 6

Zum Schluss soll die Defektdichte in Abhängigkeit von der Tempertemperatur betrachtet werden. In Abbildung 4-40 (Abschnitt 4.5.3) sind drei Proben des Blockcopolymers **VII** dargestellt, die bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden. Für diese Proben wurden wiederum Höhenprofile mit den Maßen $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ aufgenommen, in denen die Defekte für eine quantitative Bestimmung einzeln ausgezählt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-43 grafisch dargestellt und die entsprechenden Höhenprofile sind im Anhang B (Abbildung B-12 bis Abbildung B-14) zu finden.

Insgesamt ist eine starke Abnahme der Defektdichte aller Defektklassen mit zunehmender Tempertemperatur erkennbar. In Abschnitt 4.5.3 konnte bereits festgestellt werden, dass bei einer Temperatur von $120\ \text{°C}$ die zugeführte Energie für eine vollständig ausgeprägte Orientierung der MPS im System nicht ausreicht. Die hohe Defektdichte (Abbildung 4-43) bestätigt eine unregelmäßige Anordnung der Zylinder-Domänen in dem Material. Mit zunehmender Temperatur werden die Bereiche parallel verlaufender Zylinder größer und somit kommt es zu einer Abnahme der Defekte. Die Abnahme der Defektdichte mit zunehmender Temperatur ist auf die Kettenbeweglichkeit der Polymere zurückzuführen, wobei sich das System bei einer Temperatur von $120\ \text{°C}$ knapp oberhalb der T_g des P(MMA-*co*-CMA)-Blocks befindet. Durch die Temperaturerhöhung auf $160\ \text{°C}$ wird dem Polymersystem mehr Energie zugeführt, wodurch die Abnahme der Defektdichte begünstigt wird. Für die Probe bei $160\ \text{°C}$ wurden nach einer Temperzeit von 12 h keine signifikanten Änderungen der Defektdichte mehr festgestellt (siehe Abbildung 4-42) und das Polymersystem befindet sich in einem Gleichgewichtszustand. Gleiches gilt für die Probe bei $180\ \text{°C}$, wobei durch die höhere Temperatur dem System mehr Energie zugeführt wird und im Vergleich zu der Probe bei $160\ \text{°C}$ eine geringe Abnahme der Defektdichte festgestellt wurde. Dieser Effekt kann auf die Dispersität des BCPs und Verunreinigungen der Probe zurückgeführt werden.

Die Abnahme der Defektdichte mit zunehmender Temperatur lässt darauf schließen, dass bei weiterer Temperaturzunahme die Möglichkeit für ein komplettes Ausheilen der Defekte im System besteht. Dieser Effekt wurde in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht weiter untersucht, da mit zunehmenden Tempertemperaturen auch die Gefahr der Schädigung des Polymers besteht. Außerdem wird durch mögliche Verunreinigungen der Probe und die Dispersität des Blockcopolymers die Ausbildung einer defektfreien MPS ausgeschlossen.

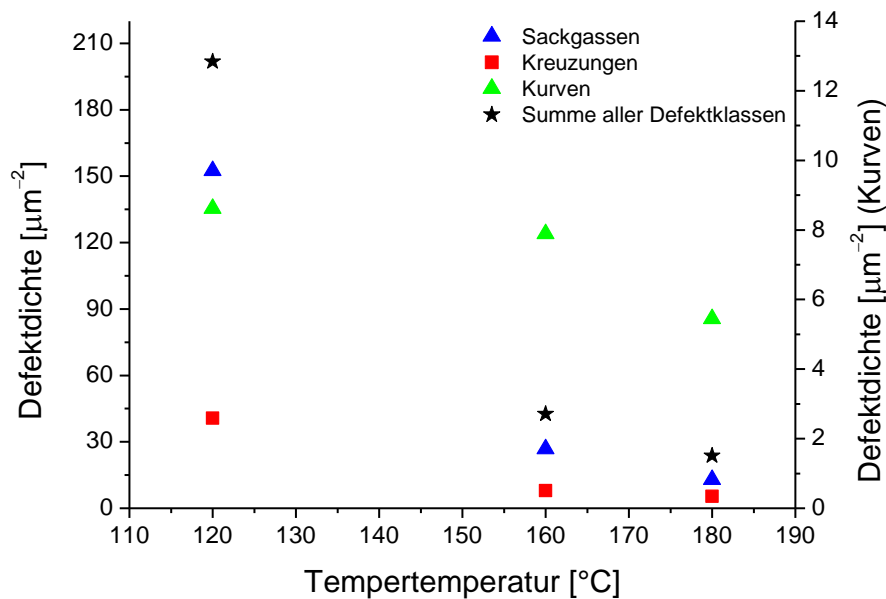


Abbildung 4-43 Entwicklung der Defektdichte in Abhängigkeit von der Tempertemperatur für P(MMA₉₅-co-CMA₉)-b-PBA₂₂₉ (VII). Cantilever: ScanAsystAir.

4.5.5 Fazit

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Tempervorgang einen außerordentlichen Einfluss auf die Ausbildung der Mikrophasenseparation hat. Sowohl die Temperzeit als auch die Tempertemperatur müssen richtig gewählt werden, um dem Polymersystem die Möglichkeit zur vollständigen Phasenseparation zu geben. Für die Ausbildung des geordneten Zustands benötigt das System ausreichend Energie und somit höhere Temperaturen, da die Beweglichkeit aller Ketten in dem Polymersystem erst ab einer Temperatur oberhalb der T_g beider Blockkomponenten erreicht wird. Mit zunehmender Temperzeit und -temperatur vervollständigt sich die Ausbildung der Phasenseparation im System und die in Probe VII festgestellten Defekte der Morphologie können ausheilen. Dieser Vorgang benötigt mehr Zeit als die eigentliche Strukturbildung, da sich für die Ausheilung der Defekte wesentlich mehr Ketten auf einmal bewegen müssen und die Triebkräfte geringer sind. Trotz alledem konnte für das BCP VII für die oben beschriebenen Temperbedingungen keine defektfreie MPS festgestellt werden. Dieser Effekt wird auf die Dispersität des Blockcopolymers und mögliche Verunreinigungen der Probe zurückgeführt. Eine Abhängigkeit des Zylinderabstandes von der Temperzeit bzw. -temperatur wurde nicht festgestellt. Insgesamt wurden für die in der vorliegenden Arbeit

verwendeten BCP eine ausreichende Tempertemperatur von 160 °C und eine Temperzeit von mindestens 12 h festgestellt.

4.6 Bestimmung mechanischer Eigenschaften

Für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der BCP auf nanoskopischer Skala wurde der AFM-Modus *PeakForce-QNM*[™] benutzt. Bei dieser Messmethode können nicht nur topologische Informationen der Probe bestimmt werden, sondern auch mechanische Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Adhäsion, Deformation und Energiedissipation. Die genaue Erklärung dieses speziellen Modus ist dem Abschnitt 2.7.3 zu entnehmen. In den folgenden Unterkapiteln sollen die mechanischen Eigenschaften der Proben **V**, **VI** und **VII** des Blockcopolymers P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA (siehe Tabelle 4-15, Abschnitt 4.2.3) analysiert werden, um eine qualitative Zuordnung der phasenseparierten Domänen zu den jeweiligen Blöcken treffen zu können.

4.6.1 Verwendung von *PeakForce-QNM*[™] bei P(MMA₃₉₀-*co*-CMA₂₉)-*b*-PBA₄₂₆

Die MPS von Probe **V** wurde in Abschnitt 4.4.1 ausführlich diskutiert. Durch die lokale Charakterisierung der DMT-Modul-Profile sowie Adhäsionsprofile kann eine eindeutige Zuordnung der jeweiligen Phasen getroffen werden. Abbildung 4-44 zeigt die unterschiedlichen AFM-Profile der Probe **V**. Das AFM-Höhenprofil von Probe **V** in Abbildung 4-44 a) zeigt, dass die höher gelegenen Domänen perforierte Lamellen bilden, die wiederum in einem darunterliegenden Bereich (dunkle Phase) eingebettet sind. Im Gegensatz zum Höhenprofil veranschaulicht das Adhäsionsprofil in Abbildung 4-44 c), dass die tiefer gelegenen Gebiete eine hohe Klebrigkeit besitzen, wohingegen die perforierten Lamellen eine geringere Adhäsion aufweisen. Bei der AFM-Messung ($T = 21\text{ °C}$) besitzt der PBA-Block durch seine niedrige T_g eine wesentlich höhere Klebrigkeit als der P(MMA-*co*-CMA)-Block, wodurch eine erste Zuordnung der unterschiedlichen Bereiche getroffen werden kann. Das DMT-Modul-Profil in Abbildung 4-44 b) veranschaulicht die tiefer gelegene Phase als weichen Bereich, der von einem härteren Gebiet (perforierte Lamellen) umgeben ist. Zusätzlich zu den signifikanten Aussagen wurden die DMT-Moduln für die jeweiligen Blöcke aus dem DMT-Modul-Profil bestimmt, wobei die ausführliche Beschreibung dem Abschnitt 2.7.3 zu entnehmen ist. Die Verteilungen der DMT-Modulwerte der Oberfläche entsprechen in guter

Näherung einer Gauß-Verteilung und wurden deshalb mit einer entsprechenden Funktion angepasst, um den Fehler anhand der Standardabweichung σ zu bestimmen. Abbildung 4-45 zeigt die Rohdaten der DMT-Modulwerte der Oberfläche und die jeweils angepasste Gaußkurve für Probe V.

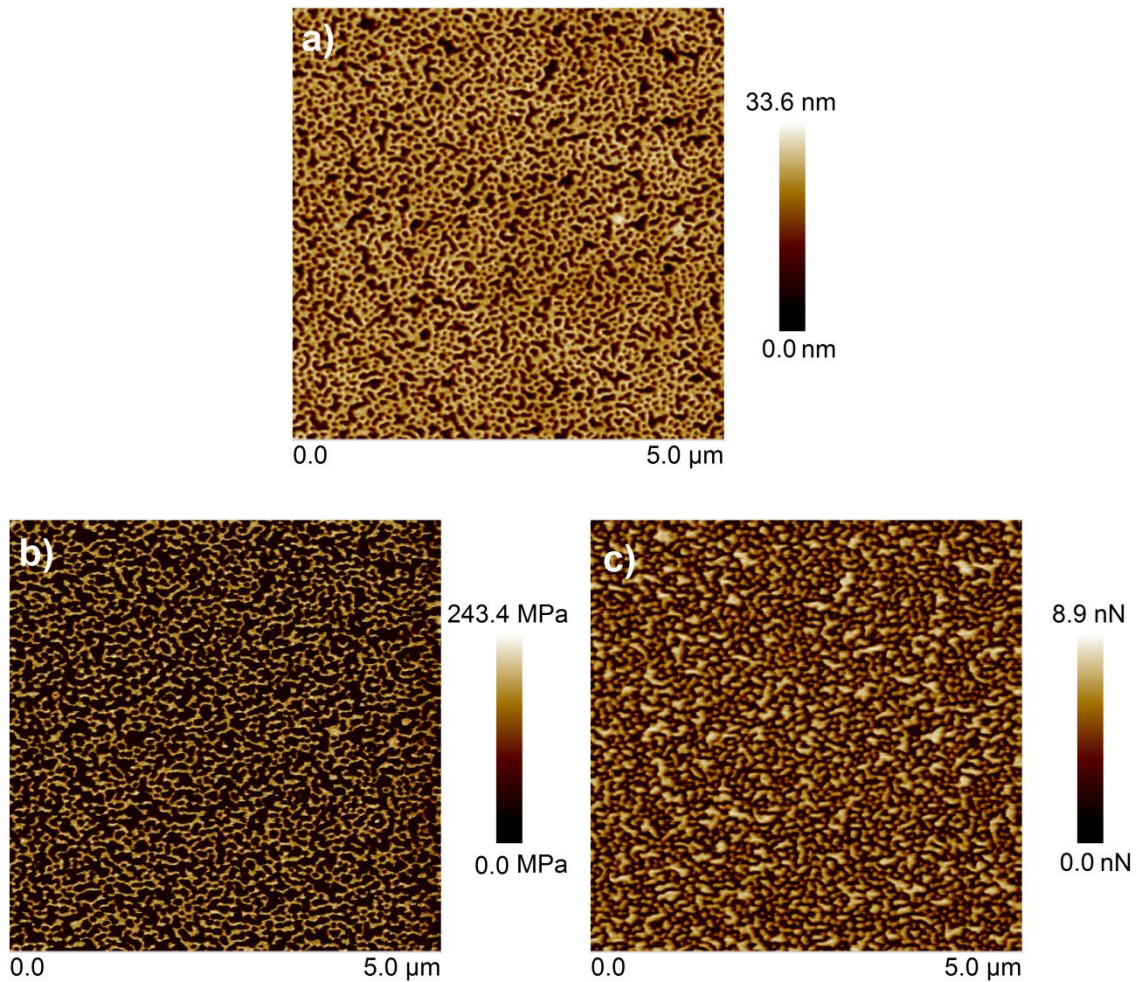


Abbildung 4-44 AFM-Profile für die Probe V ($F_{BA} = 52$ mol%): a) Höhenprofil; b) DMT-Modulprofil; c) Adhäsionsprofil. Cantilever: FESPA. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

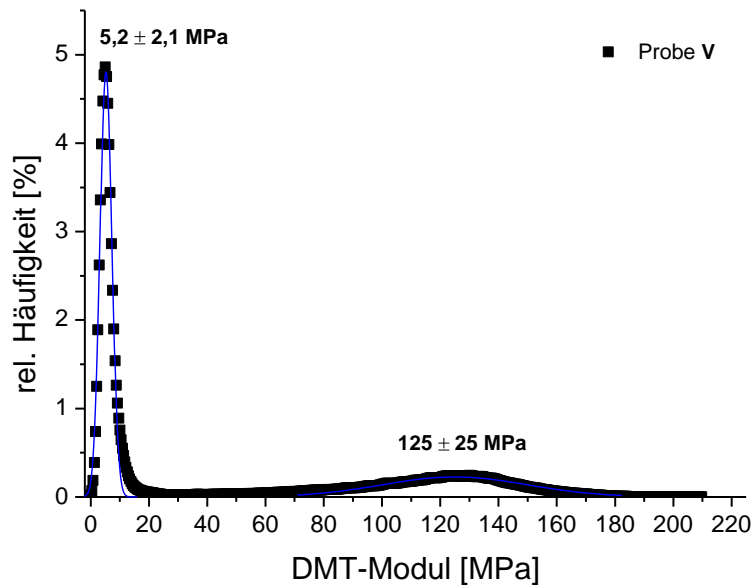


Abbildung 4-45 Häufigkeitsverteilung der DMT-Moduln für die gesamte Probenfläche von Abbildung 4-44 b) für die Probe **V**. Scanbereich: $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. Die Rohdaten wurden mittel Gauß-Funktionen (blau) angepasst um einen Mittelwert und die Standardabweichung zu bestimmen.

Es wurden jeweils die aus den Gauß-Verteilungen ermittelten DMT-Moduln E_{DMT} und als Fehler die Standardabweichung der Gauß-Kurve verwendet. In der Häufigkeitsverteilung kennzeichnet der schmale Peak ($5,2 \pm 2,1 \text{ MPa}$) dabei das dunkle Gebiet in Abbildung 4-44 b) und der breite Peak ($125 \pm 25 \text{ MPa}$) das helle Gitter. Die qualitative Interpretation der erhaltenen Daten zeigt, dass die dunklen Gebiete weicher sind als die hellen Bereiche. Da PMMA einen wesentlich höheren Modul hat als PBA, können durch die DMT-Modul-Bestimmung die dunklen Gebiete dem PBA-Block zugeordnet werden und die hellen Regionen dem P(MMA-co-CMA)-Block. Es ist zu erwähnen, dass der Elastizitätsmodul der P(MMA-co-CMA)-Domäne im Gegensatz zu dem Elastizitätsmodul reinem PMMAs (ca. 3 GPa) viel niedriger ist.¹⁷⁶ Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Polymerschichten vom PBA, die unterhalb der Oberfläche liegen, wahrscheinlich zu einem niedrigen effektiven Modul des P(MMA-co-CMA)-Blocks führen. Bei dem Messmodus des AFMs muss für die Bestimmung des Moduls die Spitze des Cantilevers in die Probenoberfläche eintauchen, wodurch die unteren Polymerschichten die Messung beeinflussen. Um eine genauere Aussage zu den Moduln der BCP tätigen zu können, wurden der globale Elastizitätsmodul der Probe **V** mittels DMA bestimmt. Der erhaltene Wert liegt in der Größenordnung der lokalen Elastizitätsmoduln, die mit der *PeakForce-QNM*TM-Methode ermittelt wurden. Der globale Elastizitätsmodul für Probe **V** beträgt ca. 180 MPa und liegt

damit nicht wie erwartet zwischen den beiden ermittelten lokalen Moduln. Allerdings sind für die Bestimmung der Modulwerte nach der Theorie von *Derjaguin, Muller* und *Toporov* gewisse Voraussetzungen nötig. Um den tatsächlichen E -Modul zu berechnen, nicht nur den reduzierten Modul E_r (siehe Gleichung (59), Abschnitt 6.6.3), wird die Poissonzahl der Probe ν_s benötigt, die quadratisch in die Bestimmung des tatsächlichen E -Modul der Probe (siehe Gleichung (36), Abschnitt 2.7.3) eingeht.¹⁷⁷ Diese war bei den Proben nicht bekannt und wurde deshalb bei dem voreingestellten Wert von 0,3 belassen. Tatsächlich können die Werte für viskoelastische Materialien im Bereich von 0,3 bis 0,5 liegen, wodurch von einer Abweichung bei den lokalen Moduln ausgegangen werden muss. Die detaillierte Beschreibung zur Kalibrierung des AFMs ist dem Abschnitt 6.6.3 zu entnehmen.

4.6.2 Verwendung von *PeakForce-QNM*™ bei P(MMA_{390-co-CMA}₂₉)-*b*-PBA₅₂₆

Die Proben **VI** und **V** ähneln sich stark in ihrer Morphologie, die bereits in Abschnitt 4.4.1 genauer diskutiert wurde. Somit wurde bei Probe **VI** ($F_{BA} = 61$ mol%, siehe Tabelle 4-15) ebenfalls vermutet, dass der P(MMA-*co*-CMA)-Block die perforierten Lamellen bildet, die wiederum in einer PBA-Matrix eingebettet sind. Abbildung 4-46 zeigt die unterschiedlichen AFM-Profile der Probe **VI**.

Das Höhenprofil in Abbildung 4-46 a) zeigt deutlich die in Abschnitt 4.4.1 beschriebene MPS von Probe **VI**. Das DMT-Modul-Profil [Abbildung 4-46 b)] zeigt für die tiefer liegenden Bereiche einen niedrigen DMT-Modul an, wobei diese Gebiete von einem härteren Bereich (helles Gitter) umgeben sind. Weiterhin zeigt das Adhäsionsprofil in Abbildung 4-46 c), dass die großen klebrigen Bereiche, die hell erscheinen, mehr Adhäsion aufzeigen als das dunkle Gitter. Sowohl das Modulprofil als auch das Adhäsionsprofil lassen eine eindeutige Zuordnung der phasenseparierten Domänen zu den jeweiligen Blöcken zu. Somit kann bestätigt werden, dass die perforierten P(MMA-*co*-CMA)-Lamellen in einer PBA-Matrix eingebettet sind. Zusätzlich konnten die DMT-Moduln der jeweiligen Blöcke bestimmt werden. Abbildung 4-47 stellt die Rohdaten der DMT-Modulwerte der Oberfläche und die jeweils angepasste Gaußkurve für Probe **VI** dar.

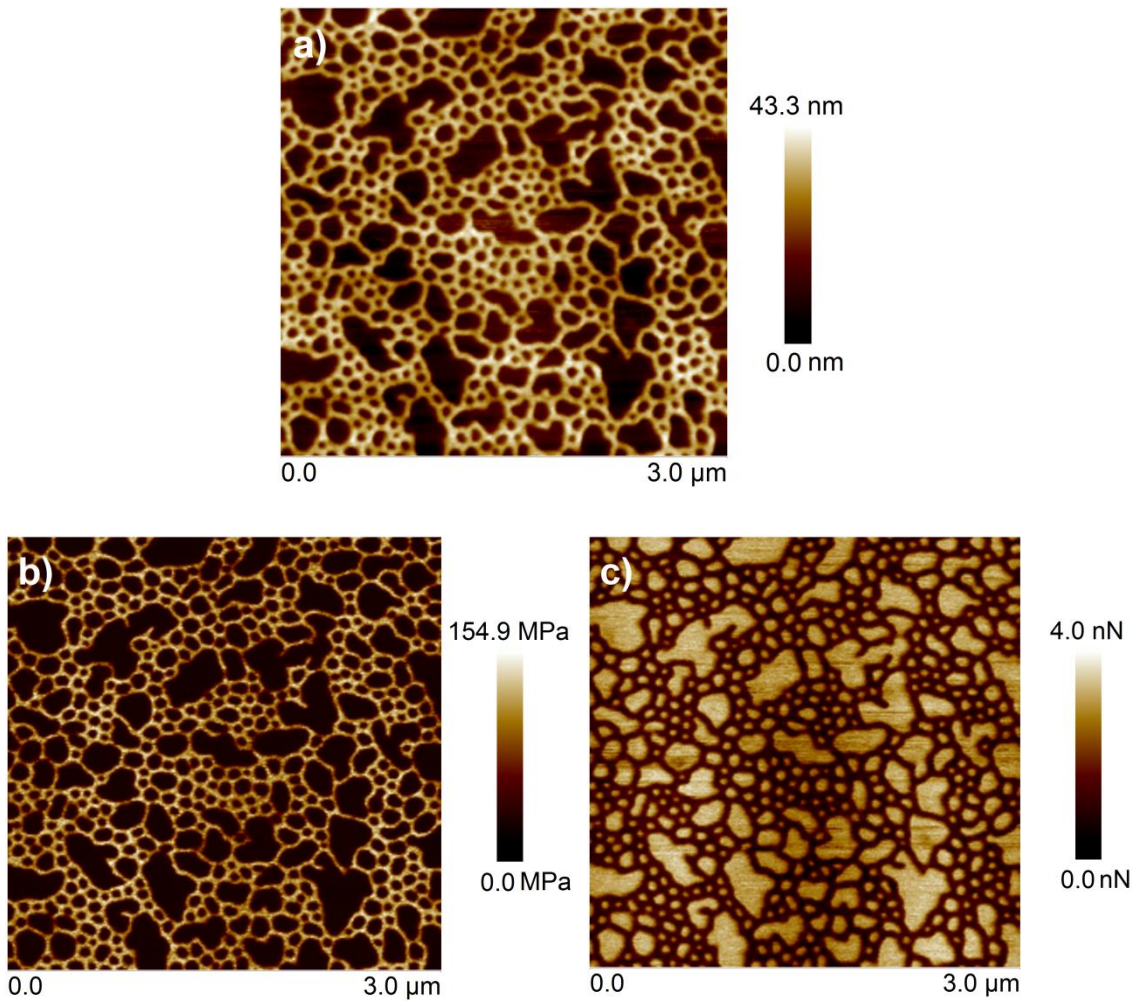


Abbildung 4-46 AFM-Profile für die Probe **VI** ($F_{BA} = 61$ mol%); a) Höhenprofil; b) DMT-Modulprofil; c) Adhäsionsprofil. Cantilever: FESPA. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

Der signifikante Peak bei 6,7 MPa kennzeichnet den dunklen Hintergrund in Abbildung 4-46 b) und der breite Peak bei 86 MPa das helle Gitter. Die Zuordnung der lokalen Moduln zu den jeweiligen Blöcken erfolgt wie in dem Unterkapitel zuvor. Somit repräsentieren die in dem Höhenprofil tiefer gelegenen Bereiche den PBA-Block und die höheren Domänen den P(MMA-co-CMA)-Block. Der mit der DMA ermittelte globale Modul für die Probe **VI** liegt bei ca. 60 MPa. Er liegt somit zwischen den zwei Werten und veranschaulicht den erwarteten Durchschnitt der beiden lokalen Moduln.

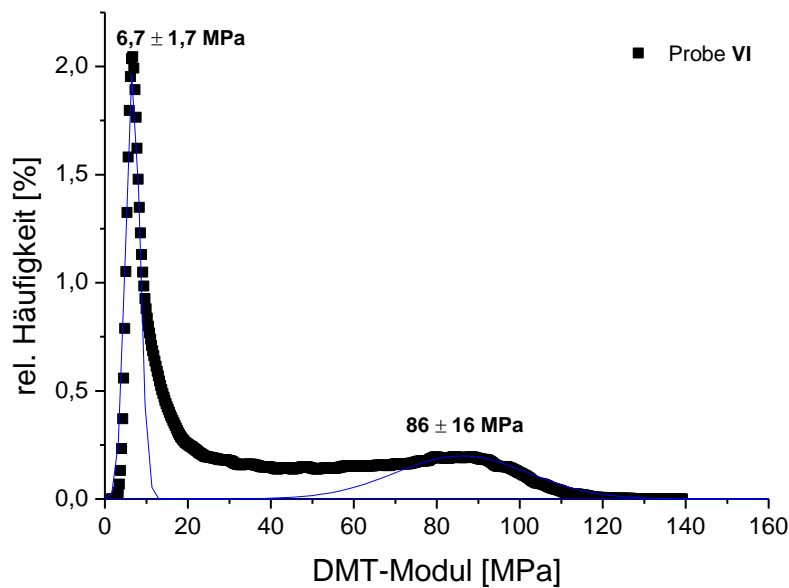


Abbildung 4-47 Häufigkeitsverteilung der DMT-Moduln für die gesamte Probenfläche von Abbildung 4-46 b) für die Probe **VI**. Scanbereich: $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$. Die Rohdaten wurden mittel Gauß-Funktionen angepasst um einen Mittelwert und die Standardabweichung zu bestimmen.

4.6.3 Verwendung von *PeakForce-QNM*[™] bei $\text{P}(\text{MMA}_{95}\text{-co-CMA}_9)\text{-b-PBA}_{229}$

Die bemerkenswerte Morphologie von Probe **VII** ($F_{\text{BA}} = 68\ \text{mol}\%$, siehe Tabelle 4-15) wird nochmal in dem AFM-Höhenprofil in Abbildung 4-48 gezeigt, wobei die mäanderförmige Struktur bereits in Abschnitt 4.4.1 ausführlich diskutiert wurde. Das Höhenprofil veranschaulicht den Phasenwechsel zwischen den höher gelegenen Zylindern, die in dem AFM-Bild hell dargestellt werden und den dazwischen liegenden tieferen Bereichen, die in dem Profil dunkel gekennzeichnet sind und im Folgenden als Täler bezeichnet werden.

In dem folgenden Unterkapitel sollen die mechanischen Eigenschaften für diese Probe bestimmt werden, wobei zu der Durchführung der Messung zu sagen ist, dass für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls bei dem angewendeten *PeakForce-QNM*[™]-Modus der Cantilever tiefer in die Probenoberfläche eintauchen muss. Bei der Betrachtung des Höhenprofils (Abbildung 4-48) fiel auf, dass die waagrecht ausgerichteten Täler (grüner Kasten in Abbildung 4-48), die zwischen den Zylindern liegen, tiefer und breiter wirken als die senkrecht ausgerichteten Täler (roter Kasten in Abbildung 4-48).

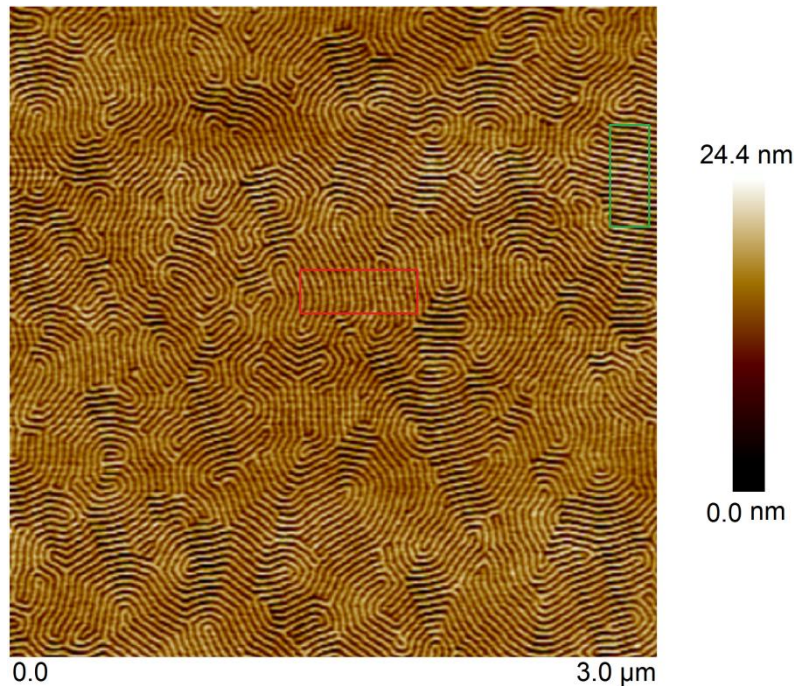


Abbildung 4-48 Vergrößerter Ausschnitt ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$) des AFM-Höhenprofils von Probe **VII** ($F_{\text{BA}} = 68\ \text{mol}\%$). Der grüne Rahmen kennzeichnet die waagrecht ausgerichteten Domänen und der rote Rahmen die senkrecht ausgerichteten. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Scanbereich: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$. Cantilever: RFESP. Auflösung 512×512 Pixel.

Dieses optische Phänomen liegt vermutlich daran, dass die waagerechten Täler in der schnellen, waagerechten Messrichtung liegen (siehe Abschnitt 6.6.3). Bei dieser Scanrichtung bewegt sich der Cantilever in waagerechter Richtung über die Probenoberfläche und dabei drückt die Spitze des Cantilevers am Startpunkt des Tals zwischen die Zylinder und schiebt diese dabei auseinander. Setzt die Spitze ihren Weg in waagerechter Richtung fort, so kann sie tiefer eindringen, da die Zylinder etwas weiter voneinander entfernt sind. Trifft die Cantileverspitze nun auf die senkrecht ausgerichteten Strukturen, drückt die Spitze bei fortgesetzter Messrichtung abwechselnd auf einen Zylinder und ein Tal, wodurch die Täler nicht stark aufgeweitet werden und die Spitze nicht so tief eindringen kann. Normalerweise wird dieses Messproblem mit Nutzung eines geringeren *PF setpoints* behoben. Allerdings wird für die Bestimmung des DMT-Moduls eine ausreichende Eindringtiefe in die Probenoberfläche (hoher *PF setpoint*) benötigt.

Abbildung 4-49 zeigt das DMT-Modul-Profil von Probe **VII**. Insgesamt wird deutlich, dass die Zylinder einen höheren DMT-Modul aufweisen als die dazwischen liegenden Täler. Somit können die Zylinder dem P(MMA-co-CMA)-Block zugeordnet werden und die Täler der PBA-Phase, wodurch eine Verschiebung der härteren Zylinder in der weichen Matrix sinnvoll erscheint. Das

zuvor beschriebene Messproblem wird auch in Abbildung 4-49 deutlich, da die DMT-Moduln der waagrecht ausgerichteten Zylinder im Gegensatz zu den senkrecht ausgerichteten einen höheren Wert besitzen. Um eine quantitative Aussage zum DMT-Modul treffen zu können, wurde ein Verfahren von *Raaij et al.* übernommen und auf die Zylinderstruktur von Probe **VII** angewendet.¹⁷⁸ Dabei wurden in dem DMT-Modul-Profil (Abbildung 4-49) stichprobenartig Querschnitte durch die waagrecht (grün) sowie senkrecht (rot) ausgerichteten Zylinder gelegt. In Abbildung 4-49 sind exemplarisch zwei dieser Querschnitte (1; 2) gekennzeichnet.

Abbildung 4-50 zeigt die Auftragung der Rohdaten der DMT-Moduln für die zwei gekennzeichneten Bereiche aus dem DMT-Profil (Abbildung 4-49). Die Maxima repräsentieren dabei die jeweiligen P(MMA-co-CMA)-Blöcke (Zylinder) und die Minima die PBA-Phase (Täler). Tabelle 4-24 fasst die ermittelten mittleren DMT-Moduln \bar{E}_{DMT} für die Blöcke mit der jeweiligen Standardabweichung zusammen, wobei der DMT-Modul $E_{DMT,1}$ den P(MMA-co-CMA)-Block kennzeichnet und $E_{DMT,2}$ den PBA-Block.

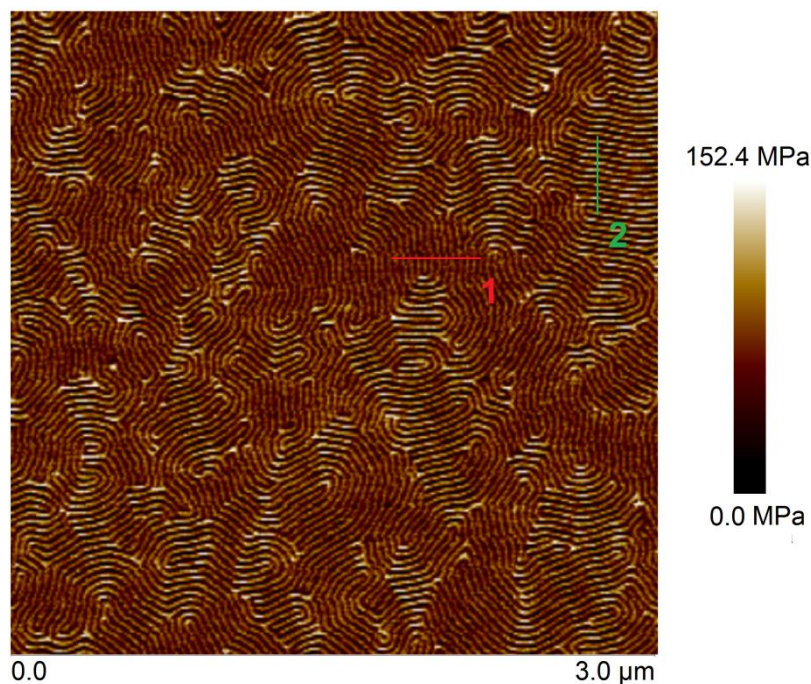


Abbildung 4-49 Vergrößerter Ausschnitt (3 µm x 3 µm) des DMT-Modul-Profiles von Probe **VII**. Der rote Querschnitt (1) kennzeichnet senkrecht und der grüne Querschnitt (2) die waagrecht ausgerichteten Zylinder. Scanbereich: 5 µm x 5 µm. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Cantilever: REFESP. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

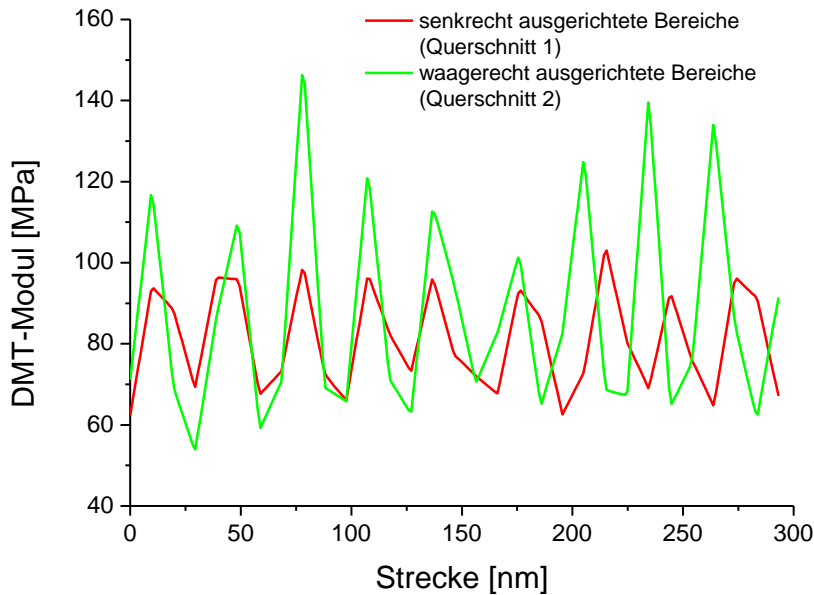


Abbildung 4-50 Auftragung der DMT-Moduln für die Querschnitte 1 (rot) und 2 (grün) der Probe **VII** in Abbildung 4-49. Die Maxima kennzeichnen die jeweiligen P(MMA-co-CMA)-Zylinder und die Minima die PBA-Täler.

Tabelle 4-24 Mittelwerte der DMT-Moduln für die jeweiligen Blöcke des BCPs **VII** in waagerechter und senkrechter Ausrichtung, wobei der mittlere DMT-Modul $\bar{E}_{\text{DMT},1}$ den P(MMA-co-CMA)-Block kennzeichnet und $\bar{E}_{\text{DMT},2}$ den PBA-Block repräsentiert

Blockausrichtung	$\bar{E}_{\text{DMT},1}$ [MPa]	$\bar{E}_{\text{DMT},2}$ [MPa]
waagrecht	$122,8 \pm 14,8$	$64,4 \pm 5,1$
senkrecht	$93 \pm 9,6$	$67 \pm 3,4$

Insgesamt kann eine durch die Blockausrichtung hervorgerufene Abweichung für die mittleren DMT-Moduln der unterschiedlichen Blockkomponenten festgestellt werden. Dieser Effekt kann auf die oben beschriebene Messrichtung zurückgeführt werden. Die Probe **VII** zeigt eine dicht gepackte Zylinderstruktur, bei der die jeweiligen Blöcke eng beieinander liegen. Der Radius der Cantileverspitze ($R \sim 8$ nm) begrenzt die Auflösung des AFMs und je näher die Blöcke nebeneinander liegen, desto schwerer wird eine Messung der separaten Phasen (siehe Abschnitt 6.6.3) und die Wahrscheinlichkeit für die Messung überlappender Phasen steigt. Bei den DMT-Moduln der waagrecht ausgerichteten Blöcke liegt eine größere Differenz zwischen den P(MMA-co-CMA)- und PBA-Modulwerten vor als bei den senkrecht ausgerichteten Blöcken. Bei der waagerechten Scanrichtung der Cantileverspitze kommt es bei den senkrecht ausgerichteten Blöcken zu einem ständigem Wechsel zwischen den Phasen, wohingegen bei den waagrecht

ausgerichteten Blöcken die jeweilige Homophase über eine längere Distanz gemessen werden kann. Dadurch werden die mittleren DMT-Moduln für die waagrecht ausgerichteten Blöcke als die aussagekräftigeren Werte angesehen.

Zusätzlich wurden die DMT-Modulwerte für die gesamte Probenoberfläche des DMT-Profiles bestimmt (Abbildung 4-49). Die Rohdaten der DMT-Modulwerte der Oberfläche und die jeweils angepasste Gaußkurve für Probe **VII** sind in Abbildung 4-51 dargestellt.

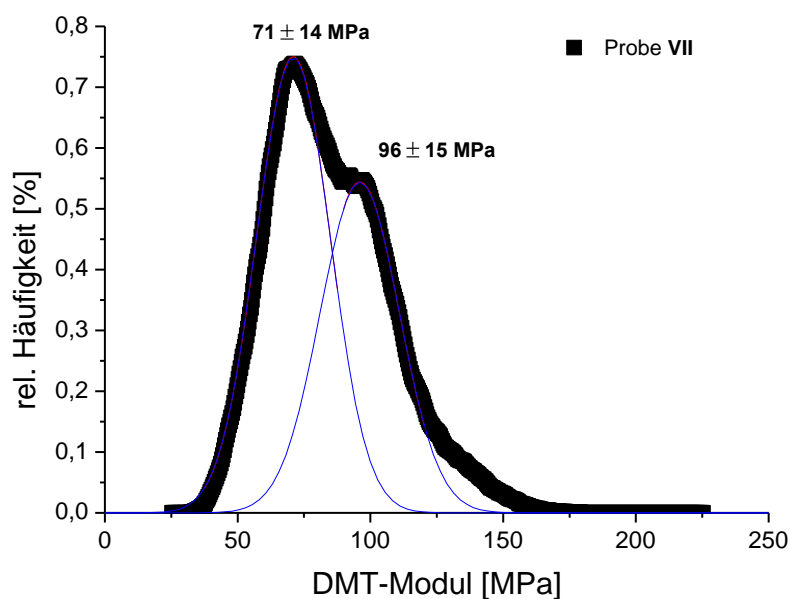


Abbildung 4-51 Häufigkeitsverteilung der DMT-Moduln für die gesamte Probenfläche von Abbildung 4-49 für die Probe **VII**. Scanbereich: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$. Die Rohdaten wurden mittel Gauß-Funktionen angepasst um einen Mittelwert und die Standardabweichung zu bestimmen.

Es wurden jeweils die aus den Gauß-Verteilungen ermittelten DMT-Moduln E_{DMT} verwendet und als Fehler die Standardabweichung der Gauß-Kurve verwendet. In der Häufigkeitsverteilung kennzeichnet der Peak bei $71 \pm 14\ \text{MPa}$ die tiefer gelegene PBA-Phase und der Peak bei $96 \pm 15\ \text{MPa}$ den P(MMA-co-CMA)-Block. Da für die Bestimmung der beiden DMT-Modulwerte ($96\ \text{MPa}$, $71\ \text{MPa}$) die gesamte Probenoberfläche in Abbildung 4-49 verwendet wurde und nicht wie davor zwei Querschnitte einer gewählten Strecke, repräsentieren die DMT-Moduln aussagekräftige Mittelwerte für die Probe **VII**. Trotz alledem muss festgehalten werden, dass durch die oben beschriebenen Messprobleme (Spitzenradius, Scanrichtung) die DMT-Modul-Werte für die Probe **VII** mit ihrer dicht gepackten Zylinderstruktur insgesamt nur als Näherungswerte zu betrachten sind.

4.6.4 Fazit

In diesem Abschnitt wurden die lokalen DMT-Moduln der einzelnen Blöcke für drei unterschiedliche Proben des Blockcopolymersystems P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA mittels AFM bestimmt. Die ermittelten DMT-Moduln der Proben **V**, **VI** und **VII** werden in der folgenden Tabelle zusammengefasst, wobei der DMT-Modul $E_{DMT,1}$ den P(MMA-*co*-CMA)-Block kennzeichnet und $E_{DMT,2}$ den PBA-Block repräsentiert.

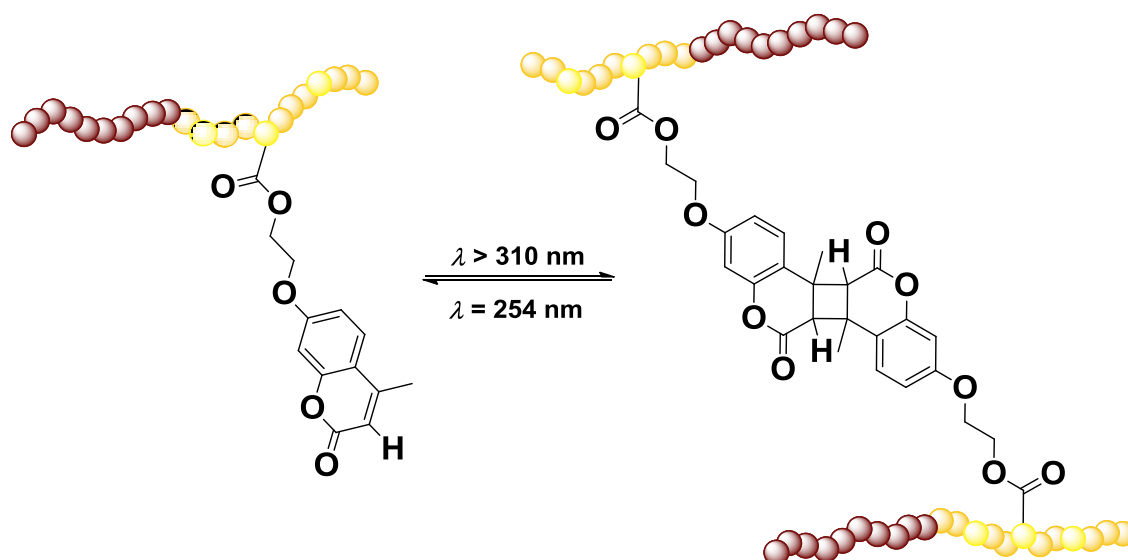
Tabelle 4-25 Übersicht der DMT-Moduln E_{DMT} für die Proben **V**, **VI** und **VII** des BCPs P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA.

Probe	F_{BA} [mol%]	$E_{DMT,1}$ [MPa]	$E_{DMT,2}$ [MPa]
V	54	125 ± 25	5,2 ± 2,1
VI	63	86 ± 16	6,7 ± 1,7
VII	70	96 ± 15	71 ± 14

Die Größenordnung der DMT-Moduln für die P(MMA-*co*-CMA)-Blöcke besitzt für alle Proben eine ähnliche Tendenz, wobei die Abweichung von dem Modulwert reinen PMMAs durch die Messmethode erklärt werden konnte. Der DMT-Modul des PBA-Blocks von Probe **VII** hat im Vergleich zu den anderen Proben einen höheren Wert, was wiederum durch die Messprobleme bzw. dicht gepackte Zylinderanordnung zustande kommt. Da bei den Proben **V** und **VI** größere PBA-Bereiche vermessen werden konnten, werden diese DMT-Moduln-Werte als die aussagekräftigeren Werte angesehen. Das AFM ermöglicht die Bestimmung der lokalen DMT-Moduln der einzelnen phasenseparierten Bereiche und somit deren Zuordnung zu den jeweiligen Blöcken des Polymersystems. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass es sich dabei um keine Absolutwerte handelt und sie lediglich eine Tendenz aufzeigen können.

4.7 UV-induzierte Dimerisierungsreaktion und Dimerspaltung

Die in den ersten Block P(MMA-co-CMA) eingebauten photo-vernetzbaren Coumarin-Einheiten können eine reversible Photodimerisierung eingehen (siehe Abschnitt 2.8.2). Die Vernetzungen können die gebildeten polymeren Mikrostrukturen stabilisieren und die mechanischen Eigenschaften des Polymersystems verändern. Von besonderem Interesse ist dabei, dass in der vorliegenden Arbeit alle Vernetzungsprozesse im festen Zustand des Systems durchgeführt wurden, wohingegen in der Literatur vorwiegend Vernetzungsreaktionen des Coumarins in Lösung bekannt sind.^{161,179} Der UV-induzierte Dimerisierungsprozess des BCP-Materials erfolgte bei unterschiedlichen Wellenlängen und bei verschiedenen Temperaturen. Die reversible Photodimerisierung wird in Schema 4-2 veranschaulicht. Die rotbraune Polymerkette stellt den PBA-Block und die gelbe Kette den P(MMA-co-CMA)-Block dar.



Schema 4-2 Reversible photochemische Dimerisierung der CMA-Einheiten in den synthetisierten BCP, wobei die rotbraune Polymerkette den PBA-Block und die gelbe Kette den P(MMA-co-CMA)-Block darstellt.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Dimerisierung und die Dimerspaltung näher erläutert. Beide Reaktionsschritte wurden mit UV/Vis-Spektroskopie und AFM analysiert. Weiterhin wurden mit Hilfe der DMA die Auswirkungen der Bestrahlung von $\lambda > 310 \text{ nm}$ auf die mechanischen Eigenschaften der BCP untersucht.

4.7.1 Dimerisierung der Coumarin-Einheiten des BCPs P(MMA-co-CMA)-b-PBA

Die photochemische Dimerisierung des BCPs P(MMA₃₉₀-co-CMA₂₉)-b-PBA₅₂₆ (Probe VI) wurde mit Hilfe von UV/Vis-Spektroskopie analysiert. Dafür wurden dünne Polymerfilme mit Schichtdicken von 1,8 bis 3,4 μm hergestellt und bei zwei unterschiedlichen Temperaturen mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda > 310$ nm bestrahlt. Die detaillierte Probenpräparation ist dem Abschnitt 6.6.4 zu entnehmen. Zuerst wurde die Vernetzung der im P(MMA-co-CMA)-Block befindlichen Coumarin-Einheiten bei einer Bestrahlung von $\lambda > 310$ nm und einer Temperatur von 21 °C (Raumtemperatur, RT) untersucht. In Abbildung 4-52 ist eine Abnahme der Absorbanz der Coumarin-Doppelbindung (siehe Schema 4-2) bei $\lambda = 317$ nm mit zunehmender Bestrahlungszeit zu erkennen, wodurch ein erfolgreicher Vernetzungsprozess verdeutlicht wird.

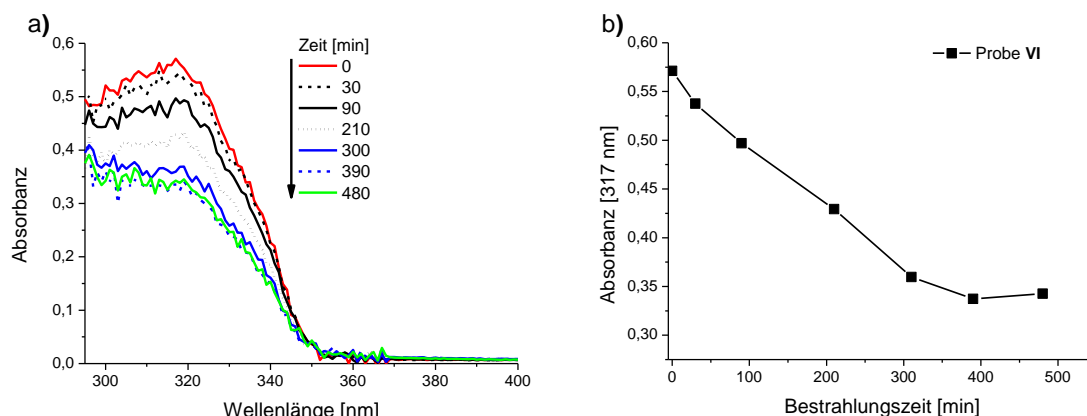


Abbildung 4-52 a) zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von Probe VI bei einer Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda > 310$ nm bei $T = 21$ °C; b) zeitabhängige Entwicklung der Absorptionsbande bei 317 nm.

Der Vernetzungsprozess der Coumarin-Einheiten wurde bei einer Temperatur unterhalb der T_g des P(MMA-co-CMA)-Blocks durchgeführt. Aufgrund der fehlenden Kettenbeweglichkeit können nicht alle CMA-Einheiten eine Vernetzung eingehen. Um eine ausreichende Beweglichkeit der CMA-Einheiten garantieren zu können, wurde ein Polymerfilm der Probe VI bei einer Temperatur oberhalb ihrer T_g ($T = 125$ °C) bestrahlt. Für einen Vergleich der Vernetzungsprozesse für beide Temperaturen (21 °C und 125 °C) wurde mit Hilfe der folgenden Gleichung der Grad der Photodimersierung (PD) bestimmt:

$$\text{PD} [\%] = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \cdot 100 \quad (43)$$

wobei A_0 die Absorption der Coumarin-Einheiten vor der UV-Bestrahlung ($t = 0$) darstellt und A_t die Absorption nach der jeweiligen Bestrahlungszeit t ist. Abbildung 4-53 zeigt die Auftragung des Photodimerisierungsgrades gegen die Bestrahlungszeit für die Vernetzungsprozesse bei den jeweiligen Temperaturen.

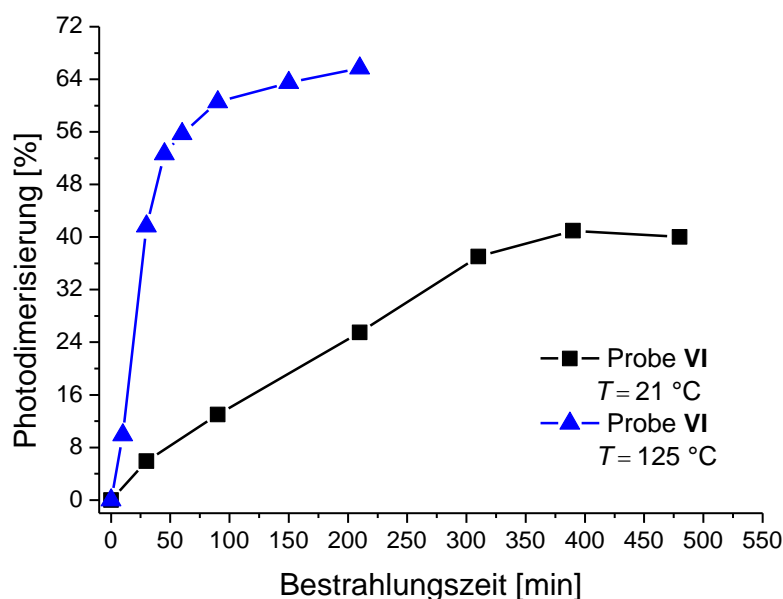


Abbildung 4-53 Anstieg des Photodimerisierungsgrades für dünne Polymerfilme der Probe VI mit zunehmender Bestrahlungszeit ($\lambda > 310\text{ nm}$) bei $T = 21\text{ °C}$ und 125 °C .

Mit der Erhöhung der Kettenbeweglichkeit (Abbildung 4-53, $T = 125\text{ °C}$) wird innerhalb kurzer Bestrahlungszeit ($t = 210\text{ min}$) ein Photodimerisierungsgrad von 66 % erreicht. Wohingegen bei einer eingeschränkten Beweglichkeit (Abbildung 4-53, $T = 21\text{ °C}$) nach einer wesentlich längeren Bestrahlungszeit ($t = 500\text{ min}$) ein geringerer Photodimerisierungsgrad ($\text{PD} = 40\text{ %}$) erreicht wurde. Da die Moleküle in einer Polymerlösung die bestmögliche Beweglichkeit besitzen, wurde das BCP (Probe VI) in THF gelöst ($c = 2,85 \cdot 10^{-7}\text{ mol/L}$). Das Ergebnis der UV/Vis-Messung für das gelöste BCP wird in Abbildung 4-54 gezeigt.

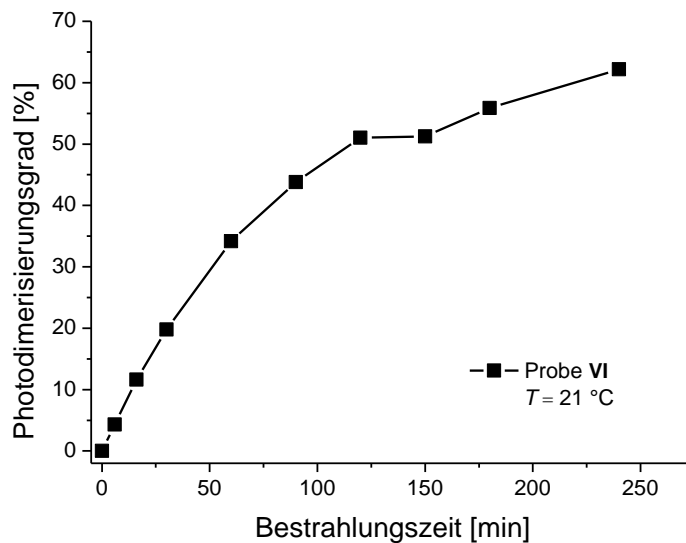


Abbildung 4-54 Entwicklung des Photodimerisierungsgrades für die Probe VI in THF mit zunehmender Bestrahlungszeit.

Für die Polymerlösung wurde nach einer Bestrahlungszeit von $t = 240$ min ein Vernetzungsgrad von 62 % ermittelt. Im Vergleich zur Polymerlösung konnte für dünne Polymerfilme ein ebenso effizienter Vernetzungsprozess ermittelt werden. Allerdings muss für eine effiziente Photodimerisierung von Polymerfilmen eine ausreichende Kettenbeweglichkeit der jeweiligen Blöcke und somit der Coumarin-Einheiten gegeben sein (Bestrahlung oberhalb der T_g , 125 °C).

Der Vernetzungsprozess wurde zusätzlich mit dem AFM untersucht. Dafür wurden dünne Polymerfilme des BCPs P(MMA₃₉₀-co-CMA₂₉)-*b*-PBA₅₂₆ (Probe VI) mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda > 310$ nm bestrahlt (die Probenpräparation ist dem Abschnitt 6.6.3 zu entnehmen). Die Vernetzung wurde bei Temperaturen von 21 °C und 125 °C durchgeführt. Danach wurden die Proben bei 160 °C über Nacht im Vakuumofen getempert. Abbildung 4-55 zeigt die AFM-Ergebnisse der behandelten Proben vor und nach der Bestrahlung sowie dem Tempern. In Abbildung 4-55 ist zusätzlich eine Referenzprobe dargestellt, die ohne Bestrahlung über Nacht bei 160 °C getempert wurde.

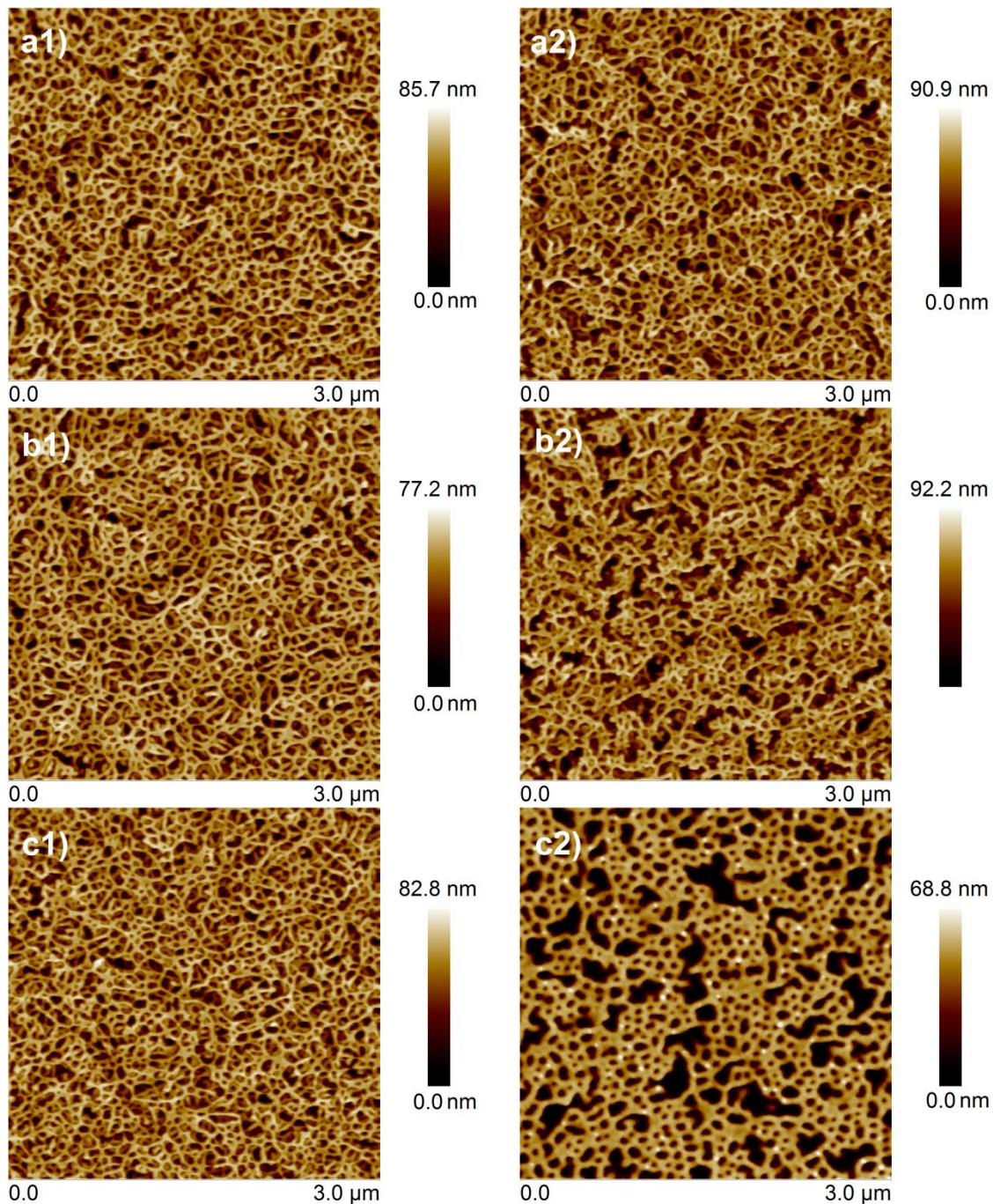


Abbildung 4-55 AFM Höhenprofile der Probe VI: a1) per *spincoating* erhaltene Ausgangsprobe; a2) nach 4 h Bestrahlung ($\lambda > 310$ nm) bei $T = 21$ °C und Tempern bei 160 °C über Nacht; b1) gespinoatete Ausgangsprobe; b2) nach 4 h Bestrahlung ($\lambda > 310$ nm) bei $T = 125$ °C und Tempern bei 160 °C über Nacht; c1) per *spincoating* erhaltene Ausgangsprobe; c2) ohne Bestrahlung und nach Tempern bei 160 °C über Nacht.

Die Abbildung 4-55 a2) und b2) verdeutlichen eine erfolgreiche Photodimerisierung im BCP P(MMA-*co*-CMA)₃₇-*b*-PBA₆₃ (Probe VI). Die Vernetzungen zwischen den Polymerketten erschweren es dem BCP-System, die Gleichgewichts-

morphologie während des Temperns auszubilden. Somit bleibt die ungeordnete Struktur der per *spincoating* erhaltenen Ausgangsproben [a1) und b1)] nach dem Tempern erhalten. Die AFM-Ergebnisse verdeutlichen, dass bereits eine geringe Anzahl von Coumarin-Einheiten einen deutlichen Einfluss auf das BCP-System besitzt. Obwohl bei der Vernetzung bei 21 °C ein niedriger Photodimerisierungsgrad festgestellt wurde, reicht die geringe Anzahl an vernetzenden CMA-Einheiten aus, um das Polymersystem an der Ausbildung der Gleichgewichtsmorphologie zu hindern. Die Probe in Abbildung 4-55 b2) wurde im Gegensatz zu a2) zuerst auf 125 °C aufgeheizt und nach 10 min mit UV-Licht bestrahlt. Die Kettenbeweglichkeit in Probe b2) wird mit zunehmender Temperatur größer, wodurch das Material versucht die Gleichgewichtsmorphologie (große tiefe Bereiche) auszubilden. Allerdings wird dem Polymersystem nicht genügend Zeit zur Strukturanordnung gegeben, da die Bestrahlung der Probe nach 10 min bei 125 °C erfolgte. Die Referenzprobe in Abbildung 4-55 c2) zeigt nach dem Temperprozess die in Abschnitt 4.4.1 beschriebene Gleichgewichtsmorphologie, die sich durch große, tiefe Bereiche bestehend aus der PBA-Phase an der Oberfläche auszeichnet.

Während des Temperns der Referenzprobe kann das BCP-System im thermodynamischen Gleichgewichtszustand eine geordnete, phasenseparierte Struktur ausbilden. Die Umstrukturierung des BCPs wird in den AFM-Profilen durch die signifikante Höhenabnahme von 82,8 auf 68,8 nm erkennbar [Abbildung 4-55 c1) und c2)]. Wohingegen bei den vernetzten BCP-Systemen [Abbildung 4-55 a2) und b2)] eine Höhenzunahme nach dem Temperprozess erkennbar ist. Die P(MMA-co-CMA)-Phase wird durch die Vernetzungen daran gehindert, die Gleichgewichtsmorphologie während des Temperns auszubilden. Die PBA-Blöcke ordnen sich zu den, für die Probe VI typischen, großen Bereichen an, wodurch es zu einer Anhebung der P(MMA-co-CMA)-Phase und somit zu einer Höhenzunahme im AFM-Profil kommen kann. Dieser Effekt erscheint besonders ausgeprägt in Abbildung 4-55 b2), da die PBA-Phase in der Probe schon während des Aufheizens auf 125 °C Zeit zur Umstrukturierung hatte. Insgesamt wurde bei der Probe in Abbildung 4-55 b2) eine Zunahme der Höhe von 77,2 auf 92,2 nm festgestellt.

Die Vernetzungen haben einen zusätzlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften: Wird das Polymersystem durch Veränderung der Temperatur oder durch das Anlegen einer Kraft aus dem Gleichgewichtszustand gedrängt, ist eine Relaxation nur eingeschränkt möglich. Durch die Vernetzungen kommt es zu topologischen Einschränkungen des Systems und die Frustration zwischen der

Netzwerk-Konnektivität und der Unverträglichkeit der Blockkomponenten wirkt sich auf die mechanischen Eigenschaften aus. Der Einfluss der Photodimerisierung auf die mechanischen Eigenschaften des BCPs P(MMA-co-CMA)-*b*-PBA (Proben **V** und **VI**) wurde mittels DMA untersucht. Die globalen Elastizitätsmoduln für die Proben **V** und **VI** wurden nach jedem Bestrahlungsvorgang ($\lambda > 310$ nm) bei $T = 21$ °C (RT) mit Hilfe der DMA ermittelt. Abbildung 4-56 zeigt den Verlauf der Elastizitätsmoduln in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit.

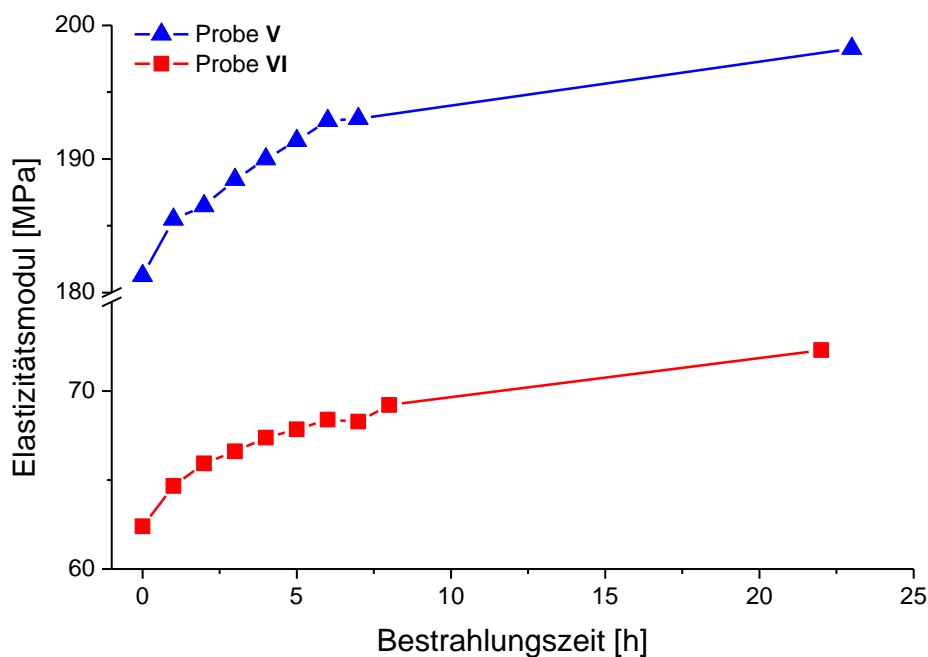


Abbildung 4-56 Entwicklung der Elastizitätsmoduln für dünne Polymerfolien der Proben **V** und **VI** in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit ($\lambda > 310$ nm).

Die Proben **V** und **VI** werden mit zunehmender Bestrahlungszeit und steigender Vernetzungsanzahl härter (10–15 %), wodurch eine erfolgreiche photochemische Dimerisierung festgestellt werden kann. Die Zunahme des absoluten E-Moduls ist bei der Probe mit dem höheren P(MMA-co-CMA)-Anteil (**V**) ausgeprägter als bei der Probe mit niedrigerem (**VI**). Dieser Effekt erklärt sich dadurch, dass die CMA-Einheiten in dem PMMA-Block eingebaut sind. Somit besitzen Proben mit einem größeren PMMA-Anteil eine größere Menge an Vernetzern.

Fazit

Insgesamt wurde bei der Bestrahlung des BCP-Systems P(MMA-co-CMA)-*b*-PBA mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda > 310$ nm eine erfolgreiche photochemische Dimerisierung der Coumarin-Einheiten festgestellt. Die AFM-Ergebnisse ver-

deutlichen, dass die Vernetzung eines geringen CMA-Anteils einen großen Einfluss auf die Morphologie des Polymersystems hat. In der vorliegenden Arbeit wurden alle Vernetzungsprozesse im festen Zustand des Systems durchgeführt und bei der Bestrahlung der Proben unterhalb der T_g des P(MMA-co-CMA)-Blocks wurde eine hohe Effizienz für die Dimerisierung der CMA-Einheiten festgestellt. Die unkomplizierte Durchführbarkeit der photochemischen Dimerisierung des Coumarin-Derivats stellt neue und einfache Wege für Material-Design und Modifikation von BCP bereit.

4.7.2 Dimerspaltung der Coumarin-Einheiten des BCPs P(MMA-co-CMA)-*b*-PBA

Die photochemische Dimerspaltung des BCPs P(MMA₃₉₀-co-CMA₂₉)-*b*-PBA₅₂₆ (Probe VI) wurde mit Hilfe von UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Dafür wurden die vernetzten Proben aus Abschnitt 4.7.1 bei zwei Temperaturen (21 °C und 125 °C) mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm bestrahlt. Wie im Verlauf dieser Arbeit bereits erwähnt, ist der Anstieg der Absorbanz bei $\lambda = 317$ nm auf den Aufbau der Coumarin-Doppelbindung in Folge einer Dimerspaltung zurückzuführen (siehe Schema 4-2). Abbildung 4-57 zeigt das zeitabhängige UV/Vis-Spektrum für Probe VI bei $T = 21$ °C und die Zunahme der für die Coumarin-Doppelbindung charakteristischen Absorptionsbande bei 317 nm.

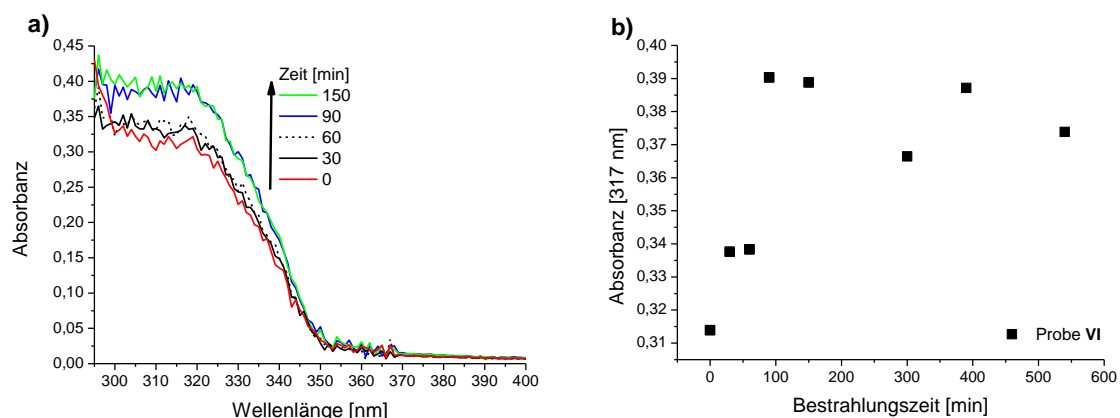


Abbildung 4-57 a) zeitabhängiges UV/Vis-Spektrum von Probe VI bei einer Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm bei $T = 21$ °C; b) zeitabhängige Entwicklung der Absorptionsbande bei 317 nm.

Abbildung 4-57 stellt eine erfolgreiche Dimerspaltung bei $T = 21$ °C dar. Mit Gleichung (43) aus Abschnitt 4.7.1 wurde zusätzlich der Photodimerisierungsgrad der Reaktion bestimmt. In Abbildung 4-58 werden die Spaltungsprozesse für eine

Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ bei einer Temperatur von $21 \text{ }^\circ\text{C}$ und $125 \text{ }^\circ\text{C}$ verglichen. Dafür wurde in Abbildung 4-58 der Grad der Photodimerisierung für beide Temperaturen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit aufgetragen.

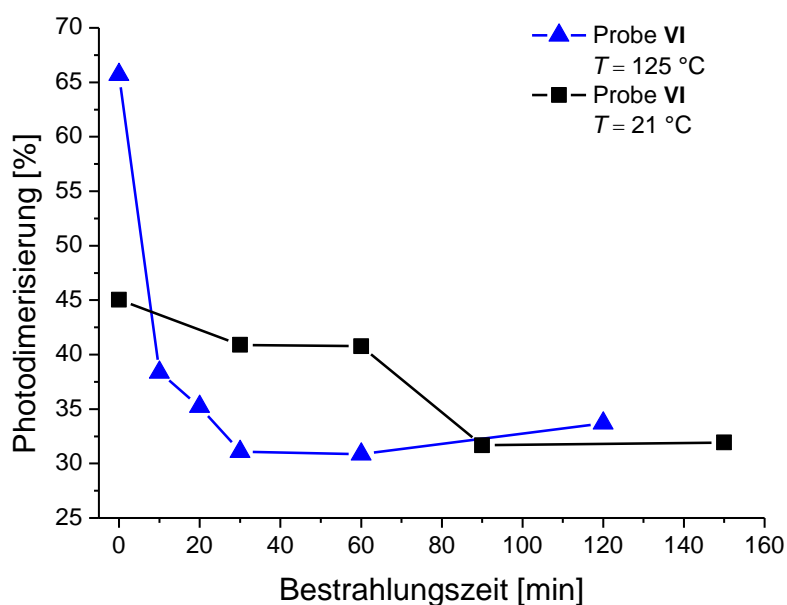


Abbildung 4-58 Entwicklung des Photodimerisierungsgrades für dünne Polymerfilme der Probe **VI** mit zunehmender Bestrahlungszeit ($\lambda = 254 \text{ nm}$) bei $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$ und $125 \text{ }^\circ\text{C}$. Die unterschiedlichen Ausgangspunkte für die Dimerspaltung resultieren aus den Endwerten der Vernetzungsreaktion beider Proben (siehe Abbildung 4-53).

Bei einer erhöhten Kettenbeweglichkeit (Abbildung 4-58, $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$) konnte der Photodimerisierungsgrad innerhalb kurzer Bestrahlungsdauer ($t = 30 \text{ min}$) von 66 % auf ca. 31 % herabgesetzt werden. Der Dimerisierungsgrad für den Polymerfilm **VI** bei $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 4-58) konnte nach einer Bestrahlungsdauer von $t = 90 \text{ min}$ um ca. 13 % verringert werden. Im Vergleich zur Probe **VI** bei $125 \text{ }^\circ\text{C}$ besitzt der bei RT vernetzte Polymerfilm (**VI**) weniger vernetzte Coumarin-Einheiten, woraus sich ein geringerer Grad für die Dimerspaltung ($\sim 13 \%$) ergibt. Insgesamt konnte für beide Spaltungsreaktionen keine vollständige Dimerspaltung erreicht werden. Neben der photochemischen Analyse der Polymerfilme wurde die Dimerspaltung zusätzlich in einer Polymerlösung (Probe **VI**) untersucht. Das Ergebnis der UV/Vis-Messung für das gelöste BCP ($c = 2,85 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$) wird in Abbildung 4-59 gezeigt.

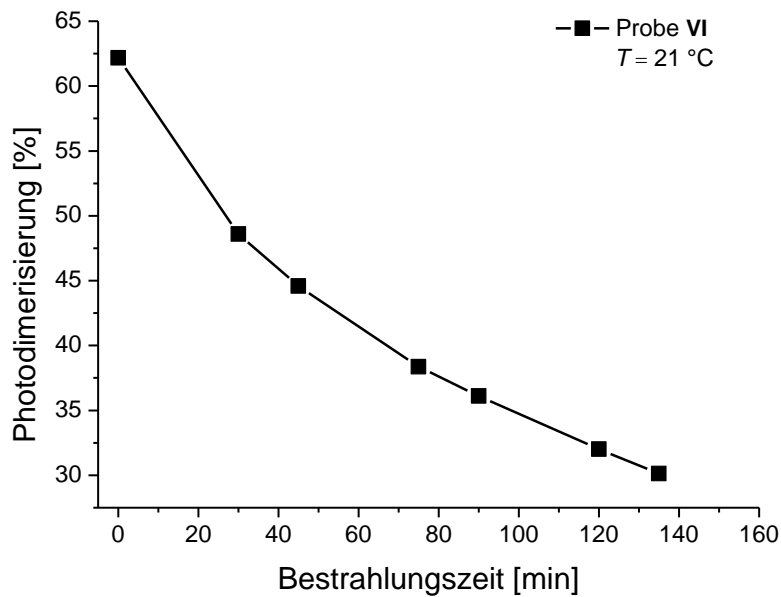


Abbildung 4-59 Entwicklung des Photodimerisierungsgrades für die Probe **VI** in THF mit zunehmender Bestrahlungszeit.

In Abbildung 4-59 wurde für die in THF gelöste Probe **VI** eine Abnahme des Photodimerisierungsgrades von ca. 62 % auf 31 % mit zunehmender Bestrahlungsdauer festgestellt. Folglich konnte für die UV-Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm) des im festen und flüssigen Zustand vorliegenden BCPs (**VI**) keine vollständige Dimerspaltung erreicht werden. Der für die UV-Bestrahlung der Probe **VI** verwendete Bandpassfilter besitzt bei der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm eine Transmission von ca. 78 %, die durch die zusätzliche Verwendung eines Lichtleiters herabgesetzt wird. Ursachen für die unvollständige Dimerspaltung der Coumarin-Einheiten können zum einen die zu geringe Transmission bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm sein und zum anderen können bei der Dimerspaltung durch die hohe Energie der UV-Strahlung bei $\lambda = 254$ nm Nebenreaktionen stattfinden (siehe Abschnitt 2.8.2).

Weiterhin wurde der Spaltungsprozess für die mit dem AFM untersuchten Polymerfilme aus Abschnitt 4.7.1 analysiert. Dafür wurden die Proben nach der Vernetzung [Abbildung 4-60 a2) und b2)] mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm bei 21 °C und 125 °C bestrahlt und im Anschluss bei 160 °C über Nacht im Vakuumofen getempert. Abbildung 4-60 zeigt die vernetzten AFM-Proben aus dem Abschnitt 4.7.1 und die Ergebnisse der Dimerspaltung.

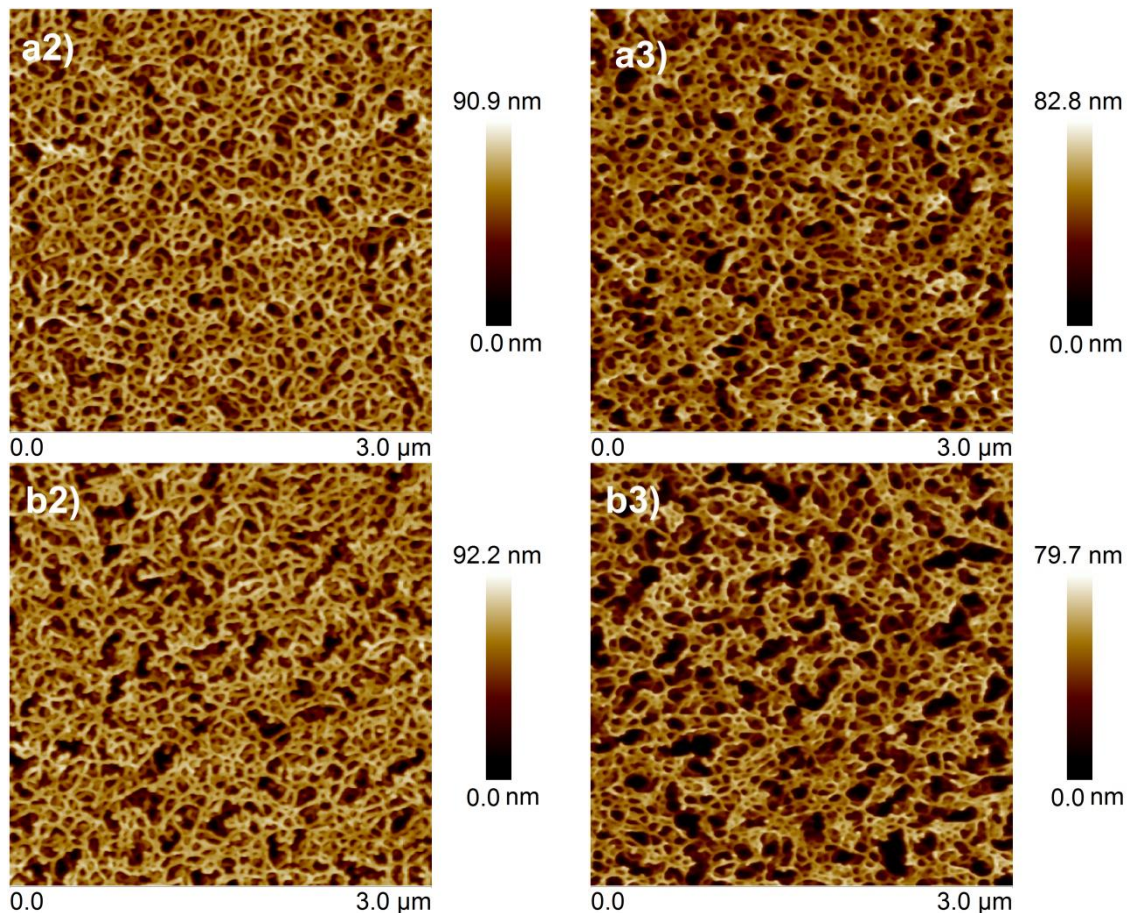


Abbildung 4-60 AFM-Höhenprofile der Probe VI: a2) nach 4 h Bestrahlung ($\lambda > 310$ nm) bei $T = 21$ °C und Tempern bei 160 °C über Nacht; a3) nach 4 h Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm) bei $T = 21$ °C und Tempern bei 160 °C über Nacht; b2) nach 4 h Bestrahlung ($\lambda > 310$ nm) bei $T = 125$ °C und Tempern bei 160 °C über Nacht ; b3) nach 4 h Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm) bei $T = 125$ °C und Tempern bei 160 °C über Nacht.

Insgesamt wurde in den Abbildung 4-60 a3) und b3) für beide Polymerfilme eine Höhenabnahme des Systems festgestellt. Nach der Dimerspaltung wird das System nicht länger in seiner Struktur festgehalten und die Umordnung der Blöcke nach dem Tempern wird durch die Vergrößerung der PBA-Bereiche (Abbildung 4-60 a3) und b3), tiefe Gebiete) verdeutlicht. Allerdings wurde mit den UV/Vis-Ergebnissen eine unvollständige Dimerspaltung der Coumarin-Einheiten nachgewiesen. Folglich findet bei dem Polymersystem eine Annäherung an die Gleichgewichtsmorphologie statt und die vollständige MPS kann nicht erreicht werden [siehe Referenzprobe in Abbildung 4-55 c2)].

4.8 Ermittlung des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs

Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang (engl.: *order-disorder transition*, ODT) der bisher untersuchten BCP (siehe Abschnitt 4.4) liegt bei zu hohen Temperaturen, um ihn nachweisen zu können, da sowohl die niedrige Zersetzungstemperatur des Polymers sowie die technischen Einschränkungen beim AFM, wie z. B. die Nutzung der Heizzelle bis max. 250 °C, die Bestimmung des ODTs verhindern. Allerdings zeigt die DMA-Untersuchung von Probe **X** einen Hinweis auf den ODT bei einer Temperatur von ca. 140 °C (siehe Abschnitt 4.3). In dem folgenden Abschnitt wird die Struktur und das Phasenverhalten von Probe **X** mittels AFM untersucht.

Das AFM-Höhenprofil in Abbildung 4-61 veranschaulicht die Gleichgewichtsmorphologie von Probe **X**, die eine Anordnung von liegenden P(MMA-*co*-CMA)-Zylindern in einer darunterliegenden PBA-Matrix zeigt. Der Vergleich der MPS von Probe **X** mit den anderen Blockcopolymeren erfolgte in Abschnitt 4.4.1.

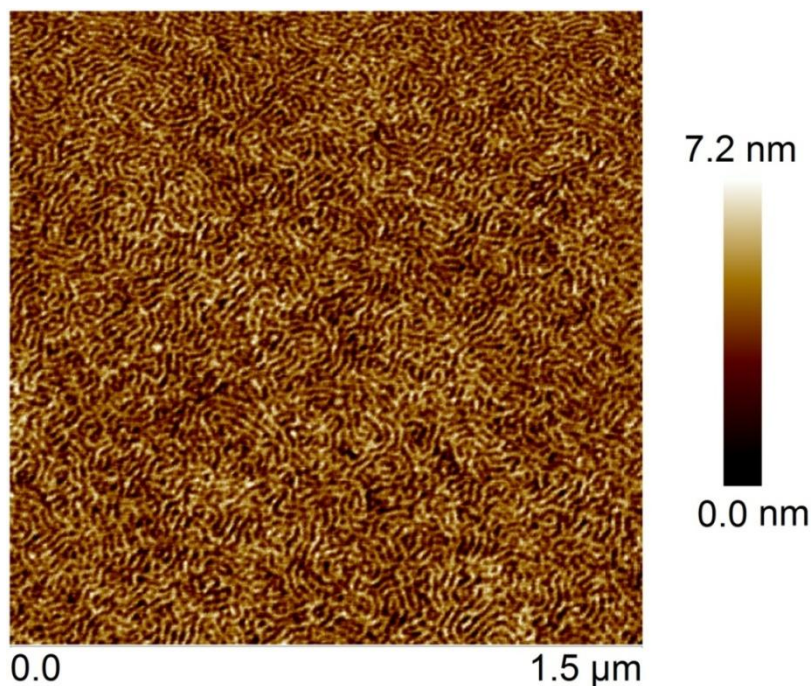


Abbildung 4-61 AFM-Höhenprofil von P(MMA_{48-co}-CMA₄)-*b*-PBA₁₂₄ (Probe **X**) mit $F_{BA} = 69$ mol%. Die Probe wurde bei 160 °C über Nacht getempert. Cantilever: FESPA. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

Das Phasenverhalten des BCPs **X** bei erhöhten Temperaturen konnte mittels in-situ-AFM-Messungen nicht vorgenommen werden, da schon bei Temperaturen von $T < 100$ °C eine hohe Klebrigkeit des Polymers festgestellt wurde. Aufgrund zu

hoher Adhäsion konnte sich der Cantilever nicht von der Probenoberfläche zurückziehen. Dementsprechend wurde der ungeordnete Zustand des Polymersystems mittels eines ex-situ-Verfahrens nachgewiesen. Dafür wurde eine 2,5 Gew.-%-ige Polymerlösung des BCPs **X** per *spincoating* auf ein vorbehandeltes Glassubstrat aufgetragen und im Anschluss bei 160 °C über Nacht getempert und mittels AFM analysiert, wobei die oben beschriebene Phasenseparation von Probe **X** festgestellt wurde [siehe Abbildung 4-62 a1) und b1)]. Danach wurde der auf das Substrat aufgetragene Polymerfilm in einem Heizblock für 2 h auf 180 °C erwärmt, wodurch das Polymer Zeit bekommt eine homogene Phase zu bilden. Im Anschluss wurde das im Gleichgewichtszustand befindliche Polymersystem bei einer Temperatur von 180 °C für 4 h mit UV-Licht ($\lambda > 310$ nm) bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurde das Material auf 21 °C (RT) abgekühlt und mittels AFM untersucht. Die Abbildung 4-62 a1) und a2) zeigen das AFM-Höhenprofil des BCPs **X** vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht, wohingegen die Abbildung 4-62 b1) und b2) eine Referenzprobe ohne UV-Bestrahlung darstellt. Die getemperten Ausgangsproben in den Abbildung 4-62 a1) und b1) veranschaulichen den phasenseparierten Zustand des BCPs **X**, der bei einer Temperatur von ca. 21 °C den globalen Gleichgewichtszustand des Polymers darstellt. Nach UV-Bestrahlung bei 180 °C und Abkühlen des Materials auf 21 °C liegt das System in einem ungeordneten, homogenen Zustand vor und das Höhenprofil zeigt eine signifikante Höhenabnahme [Abbildung 4-62 a2)]. Im Vergleich dazu zeigt die nicht vernetzte Probe in Abbildung 4-62 b2) die erwartete Gleichgewichtsmorphologie bei 21 °C, wobei die Phasenseparation von der Ausgangsprobe in Abbildung 4-62 a1) abweicht und eine Höhenabnahme des Materials erkennbar ist. Das könnte durch den schneller ablaufenden Abkühlvorgang beim Heizblock zustande kommen, wodurch das System nicht genügend Zeit hat, sich vollständig neu anzuordnen.

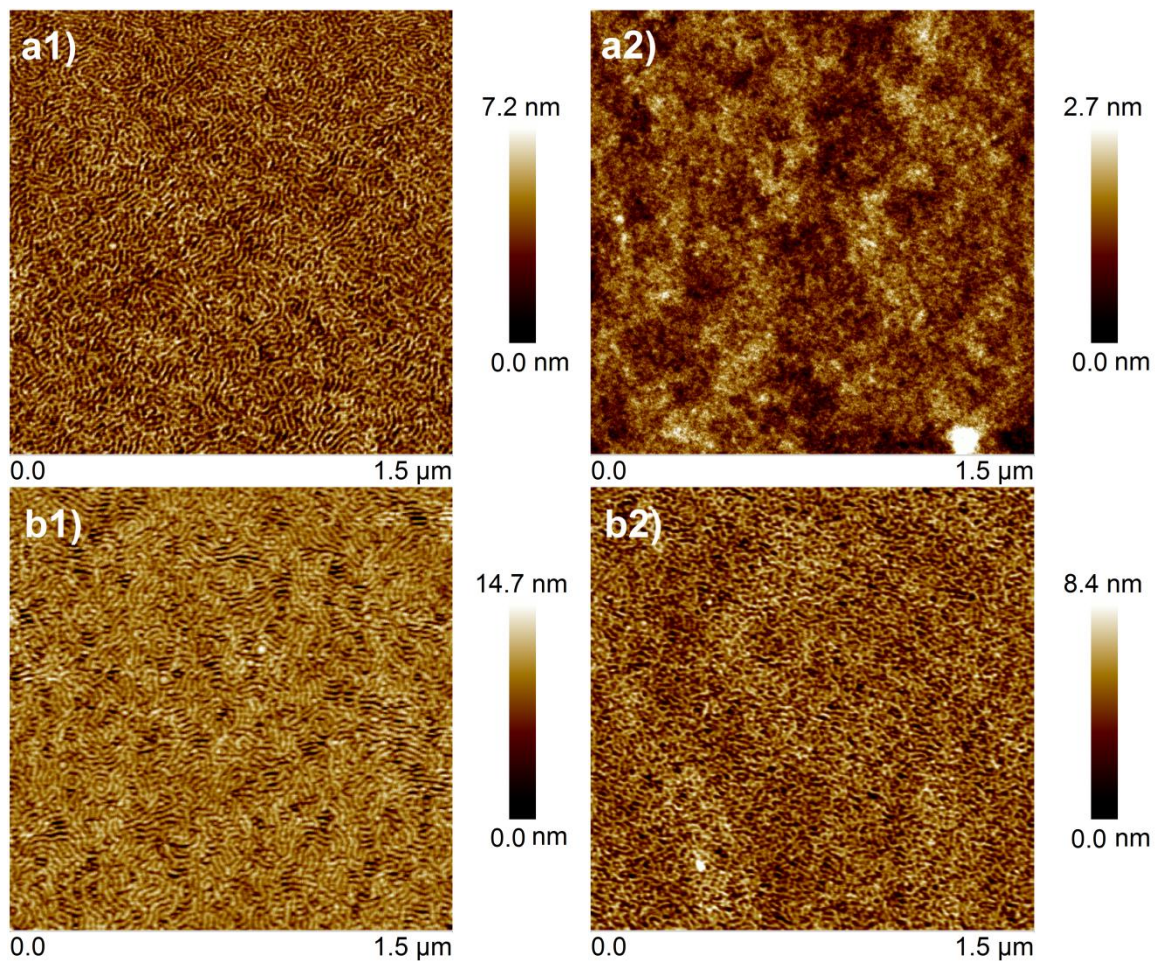


Abbildung 4-62 AFM-Höhenprofile des BCPs **X** mit $F_{BA} = 70$ mol%: a1) Ausgangsprobe bei 160 °C über Nacht getempert; a2) getemperte Probe nach 4 h Bestrahlung ($\lambda > 310$ nm) bei $T = 180$ °C; b1) Ausgangsprobe bei 160 °C über Nacht getempert; b2) getemperte Probe, 4 h auf 180 °C geheizt und nicht bestrahlt, auf 21 °C abgekühlt. Alle Proben wurden jew. bei 21 °C mit dem AFM untersucht. Cantilever: FESPA. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

Das Höhenprofil des ungeordneten Zustands der Probe **X** aus Abbildung 4-62 a2) wird zusätzlich mit dem Profil eines makroRAFT-Agens verglichen, um eine Aussage über die Oberflächenstruktur zu geben. Da das makroRAFT-Agens keine Phasenseparation ausbilden kann, ist in Abbildung 4-63 a) eine glatte, ungeordnete Oberfläche zu erkennen. Im Vergleich dazu zeigt das BCP **X** in Abbildung 4-63 b) eine identische Probenoberfläche und ein Anzeichen einer MPS ist nicht zu erkennen, wodurch von einem ungeordneten Zustand der Blöcke des vernetzten Polymers **X** aus Abbildung 4-62 a2) ausgegangen werden kann.

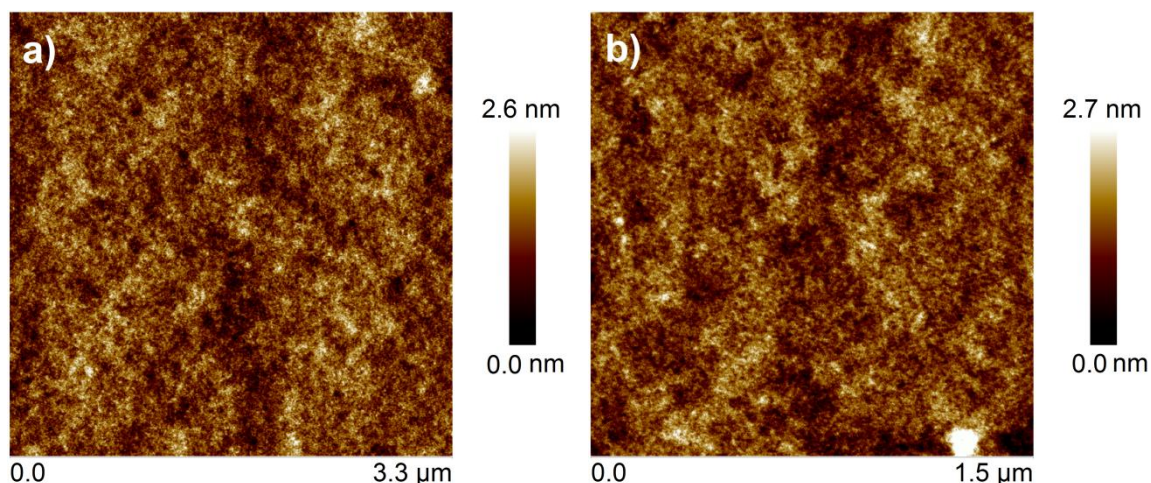


Abbildung 4-63 a) AFM-Höhenprofil eines makroRAFT-Agens P(MMA-*co*-CMA) nach dem Tempern bei 160 °C über Nacht; b) AFM-Höhenprofil des BCPs **X** nach dem Tempern und 4 h Bestrahlung ($\lambda > 310$ nm) bei $T = 180$ °C [siehe Abbildung 4-62 a2)]. Beide Proben wurden jew. bei 21 °C mit dem AFM untersucht. Cantilever: FESPA. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel.

Der bei hohen Temperaturen auftretende ungeordnete Zustand des Blockcopolymersystems **X** wurde durch die Vernetzungsreaktion der Coumarin-Einheiten erfolgreich eingefroren [Abbildung 4-62 a2)], wodurch das System beim Abkühlen daran gehindert wird, in die phasenseparierte Struktur überzugehen. Folglich befindet sich das Polymersystem in Abbildung 4-62 a2) in einem Nichtgleichgewichtszustand. Im Vergleich zum BCP P(MMA₄₈-*co*-CMA₄)-*b*-PBA₁₂₄ (**X**, $\bar{M}_n = 22200$ g/mol, $F_{BA} = 69$ mol%) zeigt das Polymer P(MMA₉₅-*co*-CMA₉)-*b*-PBA₂₂₉ (**VII**, $\bar{M}_n = 42100$ g/mol, $F_{BA} = 68$ mol%) bei AFM-Untersuchungen bei Temperaturen bis zu 210 °C kein Auftreten des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs, wodurch gezeigt werden kann, dass sich das System durch die Verringerung des Polymerisationsgrades N des BCPs mehr im *weak segregation limit* (WSL, siehe Abschnitt 2.5.1) befindet. In diesem Bereich ist die Unverträglichkeit der Blöcke gering, wodurch das Material einen niedrigeren und somit experimentell ermittelbaren ODT besitzt.

5 Fazit und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, phasenseparierende Diblockcopolymere mit eingebauten photo-vernetzbaaren Einheiten zu synthetisieren und hinsichtlich ihrer Topographie, mechanischen Eigenschaften sowie ihres Phasenverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur zu analysieren. Weiterhin wurde der Einfluss der Vernetzungen auf die Selbstorganisation in Blockcopolymeren untersucht. Dazu wurden Blockcopolymerensysteme bestehend aus Methacrylaten und Acrylaten mittels RAFT-Polymerisation synthetisiert, wobei zusätzlich photo-vernetzbaare Einheiten in eine Blockkomponente des Polymers eingebaut wurden, um eine reversible Vernetzung des Blockcopolymerensystems durch UV-Bestrahlung zu ermöglichen.

Zunächst wurde der Einbau der vernetzungsfähigen Gruppen in Form von Coumarin-Derivaten mittels RAFT-Polymerisation mit Methylmethacrylat (MMA) und *n*-Butylacrylat (BA) untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Copolymerisation von 7-(2-Methacryloyloxyethoxy)-4-methylcoumarin (CMA) mit MMA mittels RAFT-Polymerisation erfolgreich durchgeführt werden kann, wobei Copolymere mit einer engen Molmassenverteilung erhalten wurden. Die Reaktion findet in einem angemessenen Zeitintervall statt und kann somit als geeigneter Weg für den Einbau photo-vernetzbarer Einheiten in das Polymer genutzt werden. Der erfolgreiche Einbau des CMA-Monomers in das Copolymer und die Zusammensetzung der statistischen Copolymere wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, wobei in zukünftigen Arbeiten zusätzlich die Copolymerisationsparameter für das oben beschriebene Copolymer-System bestimmt werden können.

In einem zweiten Schritt wurden die synthetisierten Copolymere als makroRAFT-Agenzien für eine Blockcopolymerisation verwendet, wobei der zweite Block im Vergleich zum ersten gegensätzliche Eigenschaften besitzt, um die Mikrophasenseparation des Polymersystems zu begünstigen. Da das makroRAFT-Agens P(MMA-*co*-CMA) bei Raumtemperatur ein hartes Material ist, wurde für den zweiten Block das Monomer BA gewählt, da dieses aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur ein sehr weiches Material bildet. Zusätzlich zu dem Blockcopolymer P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA wurde ein weiteres Polymersystem synthetisiert, in dem beide Blockkomponenten aus Methacrylat-Monomeren

aufgebaut werden (P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBMA). Aufgrund der Ähnlichkeit der Monomereinheiten und der damit einhergehenden niedrigeren Entmischungstendenz der Blockcopolymeren im Vergleich zum ersten System wurde die Mikrophasenseparation beider Blockcopolymeren in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Zusammensetzungen der Blockcopolymerensysteme wurden wie in dem Fall des makroRAFT-Agens mittels NMR-Spektroskopie bestimmt. Insgesamt wurden erfolgreiche Blockcopolymerisationen für beide Systeme festgestellt, wobei für das Polymer P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA mit größeren Ausgangsblöcken ($\bar{M}_n > 47000$ g/mol) ein weniger kontrolliertes Polymerisationsverhalten ermittelt wurde. In diesem Fall zeigt das makroRAFT-Agens eine niedrigere effektive Konzentration der RAFT-Endgruppen, wobei diese Konzentration entscheidend ist für das weitere Kettenwachstum. Dadurch rücken Nebenreaktionen wie z. B. Verzweigung und Terminierung mehr in den Vordergrund und die Kontrolle über die Polymerisation wird minimiert. Insgesamt wurde eine große Vielfalt von Blockcopolymeren synthetisiert, die zum einen in ihren einzelnen Blocklängen und somit in der Zusammensetzung des Polymers variieren und zum anderen in der Molmasse des Blockcopolymeren.

Es wurden umfangreiche Untersuchungen an den Blockcopolymerensystemen P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA und P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBMA durchgeführt. So wurden die thermischen Eigenschaften der Blockcopolymeren mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) untersucht. Dabei konnten für beide Systeme jeweils zwei Glasübergangstemperaturen (T_g) bestimmt werden, was ein eindeutiges Indiz für Mikrophasenseparation ist. Außerdem wurde bei dem BCP P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA mit einer geringen Molmasse ($\bar{M}_n = 22200$ g/mol) ein Hinweis auf die Existenz des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs festgestellt.

Weiterhin wurde die Mikrophasenseparation der unterschiedlichen Polymersysteme mittels AFM umfangreich untersucht. Dabei wiesen die Blockcopolymeren eine vielfältige Morphologie (Sphären, Zylinder, perforierte Lamellen) in Abhängigkeit von ihrer jeweiligen Zusammensetzung auf. Die Domänenabstände für die P(MMA-*co*-CMA)-Blöcke der Blockcopolymeren wurde mittels PSD-Funktion bestimmt, wobei für die identischen makroRAFT-Agenzien, die in unterschiedlichen BCP eingebaut wurden, ähnliche Werte für die Domänenabstände ermittelt wurden. Bei beiden Systemen wurde das Phasenverhalten bei erhöhten Temperaturen mittels in-situ-AFM-Untersuchungen analysiert. Dabei lagen beide Blockcopolymerensysteme in einem Temperaturbereich von 21 °C bis 190 °C bzw. 210 °C in einem konstant phasenseparierten Zustand vor. Lediglich bei dem BCP

P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA wurde eine Abnahme der Domänenabstände für die Zylinder bei einer Temperatur von ca. 180 °C festgestellt, wobei das vollständige Auflösen der Zylinderstruktur ausblieb. Folglich wurde für beide Blockcopolymerensysteme kein Ordnungs-Unordnungs-Übergang (ODT) bei experimentell zugänglichen Versuchsbedingungen mittels in-situ-AFM-Untersuchungen ermittelt, da bei langkettigen Blockcopolymeren der ODT oft weit über der thermischen Stabilitätsgrenze liegt. Allerdings konnte bei dem BCP P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA durch die Verringerung des Polymerisationsgrades N ein niedrigerer ODT festgestellt und mittels AFM-Messungen nachgewiesen werden.

Der für die Ausbildung der Mikrophasenseparation entscheidende Tempervorgang der Blockcopolymeren wurde für das System P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA detailliert untersucht. Dabei wurde eine Abhängigkeit des Prozesses von der Temperzeit und -temperatur festgestellt, wobei lediglich die Ausbildung der Gleichgewichtsmorphologie von den Temperaturbedingungen abhängig ist und nicht der Domänenabstand der P(MMA-*co*-CMA)-Blöcke.

Die mechanischen Eigenschaften des BCPs P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA wurden mittels AFM und DMA untersucht. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung der lokalen mit den globalen DMT-Moduln ermittelt, wobei insgesamt eine kleinere Größenordnung für die Moduln als für reines PMMA festgestellt wurde, was auf den Einfluss des eingebauten weichen PBA-Blocks zurückzuführen ist.

Die reversible photochemische Vernetzungsreaktion wurde an dünnen Polymerfilmen bei unterschiedlichen Temperaturen und Bestrahlungszeiten untersucht. Der Erfolg des reversiblen Vernetzungsprozesses wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie und AFM-Untersuchungen nachgewiesen. Dabei wurde festgestellt, dass bereits 7 mol% vernetzbare CMA-Einheiten in dem Ausgangsblock zu einer erfolgreichen Vernetzung des BCPs führen, wobei in zukünftigen Arbeiten die Variation der Vernetzungsdichte noch untersucht werden sollte. Der Einfluss der Vernetzungen auf die mechanischen Eigenschaften des Polymerensystems wurde mittels DMA-Untersuchungen nachgewiesen, wobei eine Zunahme des Moduls mit zunehmender Bestrahlungszeit ($\lambda > 310$ nm) festgestellt wurde. Zusätzlich sollte in der Zukunft der Prozess der Dimerspaltung mittels DMA-Messungen genauer analysiert werden. Die Effizienz der Vernetzungsreaktion wird besonders anhand der AFM-Untersuchungen deutlich, wobei gezeigt werden konnte, dass die Selbstorganisation in den BCP durch die topologischen Einschränkungen durch Vernetzung des Systems verhindert wird. Dafür wurde das

BCP P(MMA-*co*-CMA)-*b*-PBA in seinem ungeordneten, homogenen Zustand bei hohen Temperaturen vernetzt und mittels AFM-Untersuchungen wurde nach dem Abkühlen keine phasenseparierte Struktur festgestellt, wodurch gezeigt werden konnte, dass sich das BCP in einem Nichtgleichgewichtszustand befindet. Die Untersuchung der Relaxation des Systems durch die Dimerspaltung im Nichtgleichgewichtszustand stellt eine interessante Aufgabe für zukünftige Arbeiten dar.

Weitere Untersuchungen des Polymersystems könnten zur vollständigen Aufklärung beitragen. So konnten zwar durch die AFM-Untersuchungen detaillierte Informationen zur Oberfläche des Materials ermittelt werden, allerdings wären zusätzliche 3D-Untersuchungen der geordneten Phasen z. B. durch Röntgentomographie oder STED-Mikroskopie wünschenswert. Weiterhin sind Untersuchungen der Morphologie und Materialeigenschaften der Blockcopolymeren während mechanischer Beanspruchung denkbar. Diese Strukturanalyse könnte in-situ durch ein eingebautes Zugmodul im AFM durchgeführt werden oder ex-situ mittels Zugversuchen erfolgen.

6 Experimentaltteil

6.1 Chemikalien

Sofern nicht anders angegeben ist, wurden alle kommerziell erhältlichen Chemikalien (von ABCR, Acros Organics, Merck, Roth, VWR und Sigma Aldrich) mit einer Reinheit von mindestens 95 % ohne weitere Aufreinigung verwendet. Für Synthesen wurden Lösungsmittel in *pro analysi*-Qualität eingesetzt.

6.2 Monomere

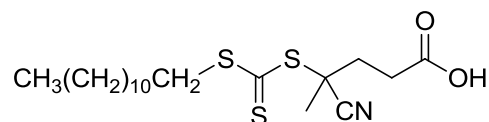
Methylmethacrylat (Sigma Aldrich, 99 %, stabilisiert mit Hydrochinonmonomethylether), *n*-Butylacrylat (Sigma Aldrich, ≥ 99 %, stabilisiert mit Hydrochinonmonomethylether), Butylmethacrylat (Sigma Aldrich, 99 %, stabilisiert mit Hydrochinonmonomethylether) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (Sigma Aldrich, 97 %, stabilisiert mit Hydrochinonmonomethylether) wurden vor der Verwendung durch Inhibitor Remover (Sigma Aldrich) filtriert, um den Inhibitor abzutrennen. Alle Monomere wurden bei -18 °C gelagert.

6.3 Initiator

2,2'-Azobis-(*iso*-butyronitril) (AkzoNobel, 98 %) wurde aus Methanol umkristallisiert, im Vakuum getrocknet und bei -18 °C gelagert.

6.4 RAFT-Agenz

4-Cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]-pentansäure (Sigma Aldrich, 97 %) wurde als RAFT-Agenz verwendet, da es sich besonders gut für die Polymerisation von Methacrylaten und Acrylaten eignet.^{180,181} Das RAFT-Agenz ist in Schema 6-1 dargestellt.



Schema 6-1 Chemische Struktur von 4-Cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentansäure.

6.5 Spektroskopische und analytische Methoden

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molmassenverteilungen der Methylmethacrylat-, Butylacrylat- und Hydroxyethylmethacrylatpolymere, sowie der Blockcopolymeren, Copolymeren und der Homopolymere des UV-Monomers 7-(2-Methacryloyloxyethoxy)4-methylcoumarin (CMA) wurden mit einem SEC Analysis System 1260 Infinity von PSS Agilent gemessen. Das System besteht aus einer PSS Agilent Technologies 1260 Iso Pump G1310B (HPLC-Pumpe), einem Agilent 1260 ALS G1329B Autosampler, einem Agilent 1260 ALS Injektor, einer Vorsäule (PSS SDV, 8 x 50 mm, Partikelgröße 5 μm), drei Trennsäulen (PSS SDV, 8 x 300 mm, Partikelgröße: 5 μm , Porengröße 10⁵ Å, 10³ Å und 10² Å) und den Detektoren. In dieser Arbeit wurden der UV-Detektor PSS Agilent Technologies 1260 VWDVL bei einer Wellenlänge von 310 nm, sowie der RI-Detektor PSS Agilent Technologies 1260 RID benutzt. Als Laufmittel diente THF (HPLC-grad) mit Toluol (> 99,7 %, trocken) als interner Standard (Fließgeschwindigkeit 1,0 mL/min bei 35 °C). Das System wurde mit Polystyrol-Standards mit niedriger Dispersität von PSS kalibriert. Die Kalibrierung für Polymethylmethacrylat und Polybutylacrylat war über die tabellierten *Mark-Houwink*-Parameter (für MMA: $K = 0,01298 \text{ cm}^3/\text{g}$, $a = 0,688$ und für BA: $K = 0,0122 \text{ cm}^2/\text{g}$, $a = 0,700$)^{182,183} möglich. Zur Auswertung wurde die Software PSS WinGPC verwendet. Die detektierten Intensitäten wurden auf 1 normiert.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

¹H-NMR wurden mit dem Modell Unity 300 (300 MHz) von Varian oder mit dem Modell Avance III (300 MHz) von Bruker bei Raumtemperatur gemessen. Als Lösungsmittel wurden CDCl₃-d₁ und DMSO-d₆ von Deutero verwendet. Für die Auswertung wurde das Programm MestReNova 7.1 verwendet. Die Multiplizitäten wurden folgendermaßen abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), dd (Dublett von Dublett), m (Multipllett).

Massenspektrometrie

Die ESI-Spektren wurden auf einem Bruker Daltonik ESI-ToF-MS (MICRO-TOF) in den Laboren der Zentralen Analytik des Institutes für Organische Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen gemessen. Alle Messungen wurden bei einer Kapillartemperatur von 180 °C und einer Spannung von 4,5 kV detektiert.

Rasterkraftmikroskop (AFM)

Die AFM-Messungen wurden mit einem Multimode 8 AFM ausgestattet mit einem NanoScope V Kontroller von der Firma Veeco/Digital Instruments (Santa Barbara, CA) durchgeführt. Für die Messungen wurde der Modus *PeakForce-Quantitative Nanomechnaical Mapping™* (*PeakForce-QNM™*) verwendet. Als Cantilever dienten der FESPA (Material: Si, Resonanzfrequenz ~ 75 kHz, Federkonstante = 2,8 N/m, Spitzenradius = 8 nm, Bruker AFM Probes), der RFESP (Material: Si, Resonanzfrequenz ~ 75 kHz, Federkonstante = 3 N/m, Spitzenradius = 8 nm, Bruker AFM Probes) und der ScanAsystAir (Material: SiN, Resonanzfrequenz ~ 70 kHz, Federkonstante = 0,4 N/m, Spitzenradius = 2 nm, Bruker AFM Probes). Alle Messungen wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Scanrate betrug 0,5 bis 1 Hz. Zur Datenauswertung wurde die *NanoScope Analysis* Version 1.40 verwendet.

UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Cary 300-Spektrometer von Agilent in einem Wellenlängenbereich von 250 bis 600 nm aufgenommen.

UV-Lampen

Für die Bestrahlungsversuche wurden zwei unterschiedliche UV-Lampen benutzt. Für die UV-Vis-Messungen wurde die Bestrahlungskammer UVACUBE inert von der Firma Hönle verwendet. Diese wurde mit einer Quecksilberlampe (1500 W) und einem Lichtleiter (Serie 250) von Lumatec ausgestattet. Für die DMA- und AFM-Proben wurde die UV-Lampe XH 100 von der Firma Müller verwendet. Diese wurde mit einer Quecksilberlampe (100 W) und dem Lichtleiter LLEF von Müller bestückt.

Alle untersuchten Proben wurden mit UV-Licht unterschiedlicher Wellenlänge bestrahlt. Dafür wurde der Langpassfilter N-WG305 SCHOTT (ITOS) mit einer Wellenlänge von $\lambda > 310$ nm verwendet sowie der Bandpassfilter F39-HG1 (AHF) mit einer Wellenlänge $\lambda = 254$ nm.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät STA 449 C Jupiter der Firma Netzsch durchgeführt. Ein Aluminiumtiegel mit 20 mg Polymer wurde auf 500 °C unter Argonatmosphäre erhitzt. Die Heizrate betrug 5 K/min.

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

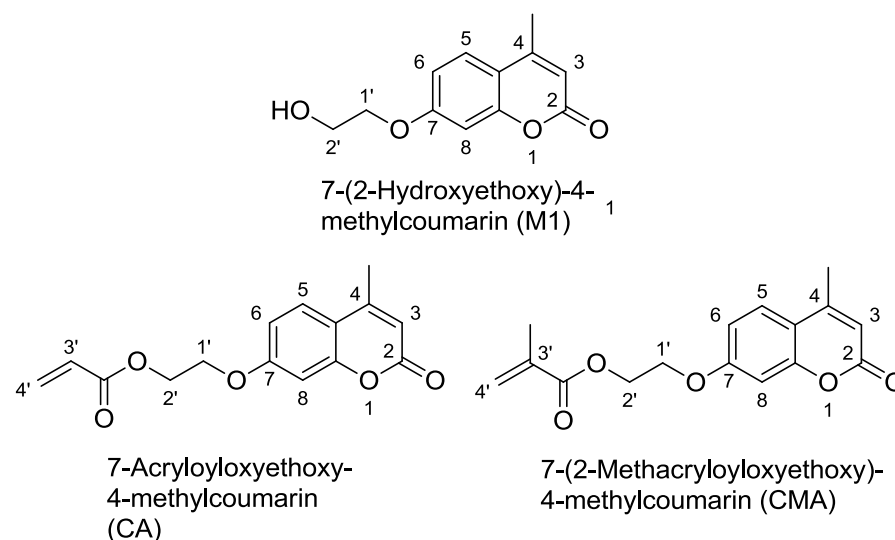
Die dynamisch mechanischen Messungen wurden mit dem Gerät DMA 8000 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Bei diesem Gerät wurden zwei unterschiedliche Messgeometrien verwendet, die in Abschnitt 6.6.5 näher erläutert werden. Die Steuerung der Messungen erfolgt über die mitgelieferte Software DMA Control der Firma Perkin Elmer. Besonderer Dank für die durchgeführten DMA-Messungen gilt Stefanie Finkhäuser aus dem Institut für Physik der Universität Göttingen.

Ellipsometrie

Die ellipsometrischen Untersuchungen wurden mit einem *Nanofilm EP4* Ellipsometer der Firma Accurion durchgeführt. Bei diesem Gerät handelt es sich um ein *Imaging* Ellipsometer, das als Messverfahren die Null-Ellipsometrie verwendet. Gemessen wurde mit einer *laser stabilized xenon arc lamp* mit einem Wellenlängenbereich von 360 bis 800 nm. Außerdem verfügt das Ellipsometer über einen *internal solid state* Laser, der eine Wellenlänge von 658 nm besitzt. Für Bildaufnahmen ist eine CCD Kamera mit 1392 x 1040 Pixeln und ein Objektiv mit 10-facher Vergrößerung vorhanden. Für die Auswertung der Messdaten steht da Programm *EP4-Model* zur Verfügung. Für einige Materialien sind vorgefertigt Modelle mit den wichtigen Materialeigenschaften wie Brechungsindex und Reflexionskoeffizient vorhanden. Die Werte der analysierten Proben wurden mit der Methode *Cauchy* angepasst.

6.6 Durchführung der Experimente

6.6.1 Synthese von 7-(2-Methacryloyloxyethoxy)-4-methylcoumarin (CMA) und 7-Acryloyloxyethoxy-4-methylcoumarin (CA)



Für die Synthese der UV-aktiven Comonomere 7-Acryloyloxyethoxy-4-methylcoumarin (CA) und 7-(2-Methacryloyloxyethoxy)-4-methylcoumarin (CMA) wurde zuerst die Vorstufe 7-(2-Hydroxyethoxy)-4-methylcoumarin (M1) mit Hilfe der Synthesemethode nach *Zhang et al.* hergestellt.¹⁸⁴ Dafür wurden 7-Hydroxy-4-methylcoumarin (4,40 g, 25 mmol, 1 Äq.), Kaliumcarbonat (6,93 g, 50 mmol, 2 Äq.), Kaliumiodid (0,253 g, 6 mol%) und 2-Chlorethanol (4,03 g, 50 mmol, 3,4 mL, 2 Äq.) in DMF (50 mL) gelöst. Diese Mischung wurde auf 110 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde sie mit Essigsäureethylether extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt als weißer Feststoff erhalten (4,96 g, 22,5 mmol, 90 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO) δ (ppm): 2,40 (s, 3 H, -C⁴-CH₃), 3,73 (t, 2 H, HO-C¹H₂-C²H₂-), 4,10 (t, 2 H, HO-C¹H₂-C²H₂-), 4,93 (t, 1 H, HO-), 6,21 (s, 1H, -C³-H), 6,96 (s, 1 H, -C⁷-H), 6,98 (s, 1H, -C⁸-H), 7,70 (d, 1 H, -C⁶-H)

ESI-MS: 221,1 [M+H]⁺, 243,1 [M+Na]⁺, 463,2 [2M+Na]⁺

Das Produkt M1 wurde im nächsten Syntheseschritt ohne weitere Aufreinigung verwendet. CA wurde nach einer abgewandelten Synthesevorschrift von *Shaughnessy et al.* durchgeführt.¹⁸⁵ In Acetonitril (115 mL) wurden unter Argon M1 (2,29 g, 10 mmol, 1,5 Äq.) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurden zuerst Triethylamin (2,08 g, 20 mmol, 2,85 mL, 2 Äq.) tropfenweise hinzugegeben und danach Acryloylchlorid (1,36 g, 15 mmol, 1,22 mL, 1,5 Äq.). Nach Entfernung des Eisbades wurde die Reaktionslösung für 2,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Salz wurde abfiltriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft. Im Anschluss wurde der gelbe Feststoff in 45 mL Dichlormethan gelöst und zweimal mit je 40 mL wässriger Salzsäure-Lösung und einmal mit 40 mL Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde aus einer Methanol-Ethanol-Mischung (1:1) bei 40 °C umkristallisiert. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten (2,55 g, 9,3 mmol, 93 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO) δ (ppm): 2,40 (s, 3 H, -C⁴-CH₃), 4,38 (t, 2 H, -O-CH₂-CH₂-), 4,48 (t, 2 H, -O-CH₂-CH₂-), 5,96 (dd, 1 H, C⁴H₂=C³H-C-), 6,23 (dd, 1 H, -C³-H), 6,35 (m, 2 H, -C⁴H₂-C³H-C-), 7,02 (m, 2 H, , -C⁷-H, -C⁸-H), 7,69 (d, 1 H, -C⁶-H)

ESI-MS: 297,1 [M+Na]⁺, 571,2 [2M+Na]⁺, 845,3 [3M+Na]⁺

Die Vorstufe M1 wurde weiterhin für die Synthese des Monomers CMA verwendet. Dafür wurde die Synthesemethode nach *Jiang et al.* herangezogen.¹⁶² In Chloroform (150 mL) wurden M1 (1,28 g, 6 mmol, 1 Äq.) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Danach wurden Triethylamin (1,21 g, 12 mmol, 1,66 mL, 2 Äq.) zu der Lösung dazu getropft und danach Methacryloylchlorid (0,94 g, 9 mmol, 0,88 mL, 1,5 Äq.). Nachdem das Eisbad entfernt wurde, konnte sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und wurde über Nacht gerührt. Die Lösung wurde zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (30 mL) und einmal mit Wasser (15 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester extrahiert und die zwei organischen Phasen wurden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum

entfernt. Das Rohprodukt wurde mit einer Methanol-Ethanol-Mischung (1:1) bei 40 °C umkristallisiert und das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten (1,14 g, 3,9 mmol, 71 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO) δ (ppm): 1,88 (s, 3 H, H₂C⁴=C^{3'}-CH₃), 2,40 (s, 3 H, -C⁴-CH₃), 4,38 (t, 2 H, -O-CH₂-CH₂-), 4,48 (t, 2 H, -O-CH₂-CH₂-), 5,70 (t, 1 H, C⁴H₂=C^{3'}-CH₃), 6,03 (s, 1 H, C⁴H₂=C^{3'}-CH₃), 6,22 (d, 1 H, -C³-H), 6,99 (d, 1 H, -C⁷-H), 7,03 (dd, 1 H, -C⁸-H), 7,70 (d, 1 H, -C⁶-H)

ESI-MS: 311,1 [M+Na]⁺, 599,2 [2M+Na]⁺, 887,3 [3M+Na]⁺

6.6.2 Polymerisationen

Alle verwendeten Lösungsmittel und flüssigen Monomere wurden in einem Einhals-Entgasungskolben gegeben und durch jeweils drei Einfrier-Entgasungs-Auftau-Zyklen (engl.: *freeze-pump-thaw cycles*) an einer Hochvakuumpumpe (Edwards EXC 120 oder Pfeiffer TMH 071) vom Sauerstoff befreit. Die Entgasungskolben wurden zusammen mit den Schraubdeckelgläsern, dem RAFT-Agenz (makroRAFT-Agenz im Falle der Blockcopolymerisation), dem Initiator und gegebenenfalls dem Comonomer in eine *Glove-Box* (MBRAUN Labmaster 130) mit einem Sauerstoffgehalt unter 4 ppm überführt. Dort wurden alle Polymerisationskomponenten unter Argonatmosphäre miteinander vereint. Die Polymerisationslösung wurde im Anschluss auf mehrere Schraubdeckelgläser aufgeteilt. Diese wurden dann für ein bestimmtes Zeitintervall in einen auf 70 °C \pm 0,1 °C vorgeheizten Thermoblock (Roth Rotilabo[®] H250 oder Kleinfeld MBT250-2) mit Schüttler (Edmund Bühler GmbH) gesetzt und zum Abbruch der Polymerisation in einem Eisbad abgekühlt. Die Polymerisationsumsätze wurden gravimetrisch bestimmt. Dazu wurden die Proben ggf. mit THF gelöst und in der zehnfachen Menge Methanol gefällt. Die Copolymere mit CA/CMA sowie das Homopolymer CMA wurden mit Hilfe der Zentrifuge (2-16KC von Sigma) von der Lösung abgetrennt. Das gefällte Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

6.6.3 Probenpräparation, Messprobleme und Kalibrierung für AFM

Probenpräparation

Als Substrate für die Polymerfilme wurden Silizium (111)-Wafer (Firma Plano) und Glasplättchen (Firma VWR) verwendet. Diese wurden vor dem *spincoating*-Prozess in einer Plasmaanlage (Typ ZEPTO, Firma electronic diener, Plasma-Surface-Technology) gereinigt.

Für die Probenpräparation wurden zuerst 5 μL einer Polymerlösung mit 1 % des statistischen Copolymers PMMA-*co*-PBA-*co*-PHEMA auf ein gereinigtes Substrat getropft und im Anschluss wurde die Schicht mittels eines Spincoaters (WS-650MZ-23NPP von Laurell) für 1 min bei 2000 rpm gleichmäßig verteilt. Die Probe wurde im Vakuumofen bei 160 °C über Nacht getempert. Danach wurden 5 μL einer 2,5 % Lösung des Blockcopolymers auf das behandelte Substrat getropft und wiederum für 1 min bei 2000 rpm gespincoatet. Zum Schluss wurde die Probe im Vakuumofen bei 160 °C über Nacht getempert. Für alle Polymerproben wurde Propylen-glykol-monomethyl-ether-acetat als Lösungsmittel verwendet.

Für die Vernetzungsversuche wurden die Proben für ein bestimmtes Zeitintervall mit UV-Licht einer bestimmten Wellenlänge ($\lambda > 310 \text{ nm}$ oder $\lambda = 254 \text{ nm}$) bestrahlt. Dafür wurde die Bestrahlungskammer UVACUBE inert von der Firma Hönle verwendet.

Messprobleme bei erhöhten Temperaturen bei AFM-Untersuchungen

Die Messung bei hohen Temperaturen bringt einige Messprobleme mit sich. Es ist schwierig mit dem AFM Aufnahmen der Höhenprofile mit einer guten Auflösung bei hohen Temperaturen zu erhalten, da der Cantilever bei erhöhten Temperaturen aufgrund thermischen Rauschens zum Schwingen gebracht wird. Die Messung wird durch das Rauschen beeinflusst. Die mittlere Auslenkung \bar{z} des Cantilever wird laut Theorie wie folgt beschrieben:¹⁸⁶

$$\bar{z} = \sqrt{\frac{k_B T}{k_c}} \quad (44)$$

Hierbei ist k_B die Boltzmannkonstante, T die Umgebungstemperatur und k_c die Federkonstante des Cantilevers. Es wird deutlich, dass ein Cantilever mit einer großen Federkonstante weniger durch thermisches Rauschen zum Schwingen gebracht wird als ein Cantilever mit einer geringeren Federkonstante. Zusätzlich

werden die Polymerproben mit zunehmender Temperatur sehr weich und können klebrig werden. Dies stört insofern den Messvorgang, da der Cantilever nicht mit einer beliebigen Amplitude schwingen kann. Ist die Probe so klebrig, dass der Cantilever selbst bei maximaler Amplitude nicht die Probenoberfläche verlassen kann, so ist es nicht möglich die Probe weiterhin zu vermessen.

Scanrichtung und Auflösungslimit durch Cantileverspitze

Die Bewegung der Cantileverspitze über die Probenoberfläche wird in Abbildung 6-1 schematisch dargestellt, wobei die grünen Linien den Hinweg und die orangen Linien den Rückweg der Spitze kennzeichnen. Die Spitze fährt sinusförmig an die Oberfläche heran und rastert die Probe zeilenweise ab. Ein Bild entsteht dabei aus den Daten einer Richtung, wobei in der vorliegenden Arbeit die Messdaten der Rückrichtung verwendet wurden. Die Abbildung 6-1 verdeutlicht, dass die Bewegung der Cantileverspitze in horizontaler Richtung wesentlich schneller ist als in vertikaler Richtung, wodurch die horizontale Richtung als schnelle Messrichtung bezeichnet wird und die vertikale als langsame Richtung.

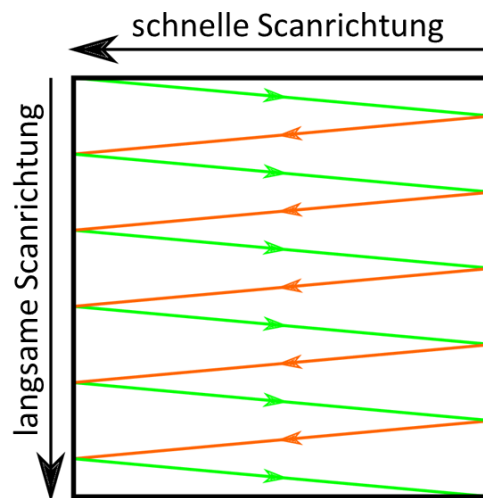


Abbildung 6-1 Schnelle und langsame Scanrichtung der Cantileverspitze.

Ein weiteres Messproblem stellt der Radius der Cantileverspitze dar, da dieser die Auflösung des AFMs begrenzt. Dabei hängt es davon ab, wie nah die Objekte auf der Oberfläche nebeneinander liegen, wie hoch die Objekte sind und wie groß die Steigung am Rand der Erhebung ist. In Abbildung 6-2 soll dieses Problem verdeutlicht werden, indem eine Cantileverspitze über eine Reihe hoher Säulen sowie steiler Kanten fahren soll. Der Radius der gewählten Cantileverspitze ist zu groß für die in Abbildung 6-2 dargestellten Säulen, wodurch die Spitze nicht in den Zwischenraum eindringen kann und somit ein

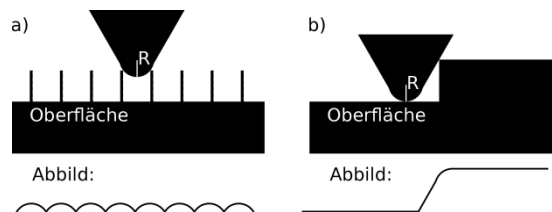


Abbildung 6-2 Darstellung vom Abrastern einer Probenoberfläche mit einer zu groß gewählten Cantileverspitze: a) Anreihung hoher Säulen; b) steile Kante.

verfälschtes Höhenprofil entsteht. Allgemein gilt die Regel, dass Objekte in der Größenordnung des Spitzenradius nicht korrekt abgebildet werden können. Weiterhin ist auf den Einfluss der Spitzenform auf die Topographie von steilen Kanten zu achten.

Kalibrierung^{122,177}

In Abschnitt 2.7.3 wurde bereits beschrieben, dass mit dem AFM verschiedene mechanische Eigenschaften der Polymerproben untersucht werden können. Dafür wird das AFM mit dem *PeakForce-QNM*TM-Modus betrieben, bei dem für jeden Bildpunkt eine komplette Kraft-Abstandskurve aufgenommen wird. Aus den Kurven können dann die Eigenschaften wie z. B. DMT-Modul bestimmt werden. Um verlässliche Daten ermitteln zu können, muss eine Kalibrierung des Systems an einem Standard mit bekannten E-Moduln erfolgen. Bei der Standardprobe handelte es sich um ein PS-LDPE-Polymerblend der Firma Veeco.

Im ersten Schritt der Kalibrierung wird die *Deflection Sensitivity* des Cantilevers bestimmt. Zur Bestimmung eines genauen Wertes der *Deflection Sensitivity* muss das exakte Modulverhältnis beider Polymere eingestellt werden. Dazu wurde die Differenz der logarithmierten DMT-Moduln von PS (1960 GPa, $\log E_{\text{DMT}} = 9,29$ Pa) und LDPE (84,2 GPa, $\log E_{\text{DMT}} = 7,93$ Pa) zu $\Delta \log \text{DMT} = 1,36$ ermittelt. Es wurden Bilder der Probe in einer Auflösung 128 x 128 Pixel aufgenommen und mit Hilfe der Software *NanoScope Analysis* konnte die Differenz des $\log E_{\text{DMT}}$ bestimmt werden (Abbildung 6-3). Der Wert der *Deflection Sensitivity* wurde solange variiert, bis der Wert des $\log E_{\text{DMT}}$ im Bereich von $1,36 \pm 0,02$ lag. Abbildung 6-3 zeigt das Profil (links) und die Verteilungskurve (rechts) für das $\log E_{\text{DMT}}$ der Standard-Kalibrierprobe.

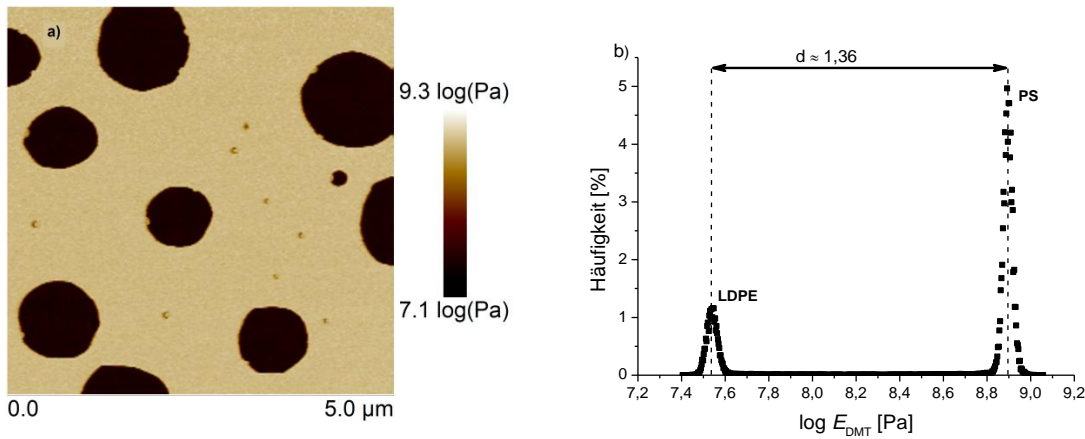


Abbildung 6-3 a) Profil des logarithmierten DMT-Moduls der PS-LDPE-Standardprobe; b) Verteilungskurve des logarithmierten DMT-Moduls.

Im Anschluss wird der Cantilever von der Oberfläche weggefahren, um mit Hilfe des *Thermal Tune*-Modus die exakte Federkonstante $k_{\text{Cantilever}}$ bestimmen zu können.

Im letzten Schritt der Kalibrierung muss noch der Spitzenradius R ermittelt werden. Dies erfolgte mit folgender Rechnung:

$$E_{\text{rel}} \propto \frac{k_{\text{Cantilever}}^*}{\sqrt{R^*}}. \quad (45)$$

E_{rel} steht hier für den relativen reduzierten E-Modul und die Sternchen sind zur besseren Orientierung da. Für den tatsächlichen reduzierten E-Modul E_r gilt ebenfalls:

$$E_r \propto \frac{k_{\text{Cantilever}}}{\sqrt{R}}. \quad (46)$$

Beide Moduln werden in Relation zueinander gesetzt:

$$\left(\frac{E_{\text{rel}}}{E_r}\right)^2 = \left(\frac{k_{\text{Cantilever}}^*}{k_{\text{Cantilever}}}\right)^2 \cdot \frac{R}{R^*}. \quad (47)$$

Mit der exakten *Deflection Sensitivity* sowie der exakten Federkonstante wird nun das DMT-Profil des Standards aufgenommen und mit der Software ausgewertet. Dabei erhält man den tatsächlich reduzierten E-Modul E_r und kann diesen in

folgender umgestellter Formel einsetzen, um somit den exakten Spitzenradius zu berechnen:

$$R = R^* \cdot \left(\frac{E_{\text{rel}}}{E_r}\right)^2 \cdot \left(\frac{k_{\text{Cantilever}}}{k_{\text{Cantilever}}^*}\right)^2. \quad (48)$$

Die Kalibrierung ist mit der Ermittlung der exakten *Deflection Sensitivity*, der korrekten Federkonstante sowie des genauen Spitzenradius beendet und ausgesuchte Proben können nun untersucht werden (siehe Abschnitt 2.7.3).

6.6.4 Probenpräparation für UV/Vis

Einige Tropfen einer 2,5 % Polymerlösung wurden auf Glasplättchen, welche vorher in einer Plasmaanlage gereinigt wurden, aufgetragen. Anschließend wurde das Lösungsmittel THF im Vakuumofen bei 40 °C abgedampft. Für die Bestrahlung der Proben mit UV-Licht wurde die UV-Bestrahlungskammer UVACUBE verwendet. Die Proben wurden für ein bestimmtes Zeitintervall mit UV-Licht einer bestimmten Wellenlänge ($\lambda > 310$ nm und $\lambda = 254$ nm) bestrahlt.

6.6.5 Durchführung der DMA-Experimente

Biegebalkenexperiment

In diesem Experiment wird eine Seite der Probe fest eingespannt, während die andere Seite der Probe in dem beweglichen Probenstab eingespannt ist. Ein Vorteil dieser Methode besteht in der Verwendung sog. Materialpockets für die weichen, klebrigen bis pulverförmigen Polymerproben, die ohne Unterstützung nicht einzuspannen wären. Das Probenmaterial wird in einen Umschlag aus rostfreiem Stahl gegeben. Dieser Umschlag wird zusammengefaltet und in die Apparatur eingebaut. Da Stahl einen konstanten Modul und einen konstanten Verlust in den untersuchten Temperaturbereichen aufweist, können alle gemessenen Änderungen in den mechanischen Eigenschaften auf das Probenmaterial zurückgeführt werden.¹⁸⁷ Für die Untersuchungen wurden 20 mg bis 70 mg Probenmaterial verwendet. Die Messungen wurden mit einer Verschiebungsamplitude von 0,02 mm und einer Frequenz von 5 Hz durchgeführt. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von -80 °C bis 250 °C mit einer Heizrate von 2 K/min gemessen. Die Werte für die Glasübergangstemperaturen wurden aus dem jeweiligen Wendepunkt der Stufe des Verlustmoduls bestimmt.

Zugversuch

Für die Messung der Absolutwerte des Moduls wurde die Zuggeometrie verwendet. Für die Messung mussten dünne Polymerfilme hergestellt werden. Somit wurde das synthetisierte Polymer zunächst in THF gelöst und im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuumofen bei 40 °C entfernt. Für die Messungen war es wichtig, dass die dünnen Polymerfolien homogen waren. Aus den Folien wurden rechteckige Bänder herausgeschnitten, die eine Breite von 2 bis 5 mm und eine Dicke von ca. 0,1 mm hatten. Die Längen betragen zwischen 4 und 10 mm. Für die Messungen wurden die dünnen Polymerfolien in einem beweglichen Probenstab eingespannt. Der Stab ist frei gelagert und an seinem hinteren Ende mit einem Kraftmotor verbunden, welcher aus einer Spule und einem Magnet besteht. Die Auslenkung des Probenstabs wurde mithilfe eines LVDT (*Linear Variable Differential Transformator*) gemessen. Dabei handelt es sich um ein abgeglichenes Spulenpaar, welches den Probenstab umschließt und dessen Bewegung einen Spannungspuls im Spulensystem zur Folge hat. Zum Einspannen wurde eine Vorspannung von -0,2 N verwendet, damit die Proben im Zugversuch keine Beulen werfen. Die Messungen wurden mit einer Scheramplitude von 0,1 % und bei einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt.

Für die Untersuchung der Vernetzung und den damit verbundenen Einfluss auf den Modul wurden die Proben im Zugversuch untersucht und mit UV-Licht einer bestimmten Wellenlänge ($\lambda > 310$ nm) bestrahlt. Dafür wurde die UV-Lampe XH 100 der Firma Müller verwendet. Vor Beginn der Bestrahlung wurde 5 min lang eine dynamisch mechanische Messung durchgeführt. Danach wurde die Probe für 1 h mit UV-Licht mit der Wellenlänge $\lambda > 310$ nm bestrahlt und anschließend erneut für 5 min dynamisch gemessen. Dieser Ablauf wurde mehrfach wiederholt, sodass sich Änderungen im Modul in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer untersuchen ließen.

7 Literaturverzeichnis

- (1) *Plastics – the Facts 2013 An analysis of European latest plastics production , demand and waste data*; Brüssel, Belgien, 2013; pp. 1–37.
- (2) Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K. *Controlled and Living Polymerizations*; 2009; p. 612.
- (3) Staudinger, H. *Berichte d. Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1920**, *59*, 1073–1085.
- (4) Staudinger, H. *Berichte d. Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1926**, *59*, 3019–3043.
- (5) Staudinger, H.; Brunner, M.; Frey, K.; Garbsch, P.; Signer, R.; Wehrli, S. *Berichte d. Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1929**, *59*, 241–263.
- (6) Braun, D. *Int. J. Polym. Sci.* **2009**, *2009*, 1–10.
- (7) Schubert, U. *Chemie unserer Zeit* **2005**, *39*, 3.
- (8) *Fraunhofer IAP Jahresbericht 2012*; 2012; pp. 1–136.
- (9) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- (10) Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169.
- (11) Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656–2657.
- (12) Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; South, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- (13) Förster, S.; Plantenberg, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 689–714.
- (14) Schacher, F. H.; Rupar, P. a; Manners, I. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 7898–7921.
- (15) Seki, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 2084–2109.
- (16) Boschmann, D.; Vana, P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2683–2693.
- (17) Boyer, C.; Valade, D.; Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10353–10362.

- (18) Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*; Birkhäuser Verlag, 2010.
- (19) Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *82*, 483–491.
- (20) Webster, O. W. *Science (80-)*. **1991**, *251*, 887–893.
- (21) Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H. *Macromolecules* **1982**, *15*, 909–914.
- (22) Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, O. H.; Organic, A. *Polym. Bull.* **1982**, *6*, 589–593.
- (23) Hawker, C. J.; Bosman, a W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688.
- (24) Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. Polymerization Process and Polymers Produced Thereby. US Patent 4581429, 1986.
- (25) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimuras, T. *Macromolecules* **1996**, *28*, 1721–1723.
- (26) Wang, J.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- (27) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 669.
- (28) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1402.
- (29) Lutz, J.-F. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 979–993.
- (30) Gao, H.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 317–350.
- (31) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379.
- (32) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 669.
- (33) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1634–1644.
- (34) Barner-kowollik, C.; Perrier, S. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5715–5723.
- (35) Arita, T.; Buback, M.; Janssen, O.; Vana, P. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1376–1381.
- (36) Arita, T.; Buback, M.; Vana, P. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7935–7943.
- (37) Ullal, C. K.; Primpke, S.; Schmidt, R.; Böhm, U.; Egner, A.; Vana, P.; Hell, S. W. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7508–7510.

- (38) Chong, B. Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071–2074.
- (39) Barner, L.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 539–559.
- (40) Boyer, C.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 551–595.
- (41) Yang, P.; Ratcli, L. P. D.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8545–8556.
- (42) Arita, T.; Beuermann, S.; Buback, M.; Vana, P. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 283–293.
- (43) Wang, X.; Li, S.; Su, Y.; Huo, F.; Zhang, W. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 2188–2198.
- (44) Chakrabarty, A.; Singha, N. K. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *408*, 66–74.
- (45) Zhang, W.; Agosto, F. D.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7584–7593.
- (46) Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2273–2283.
- (47) Chong, B. Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256–2272.
- (48) Rizzardo, E.; Chen, M.; Chong, B.; Moad, G.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 104–116.
- (49) Li, C.; Benicewicz, B. C. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1535–1543.
- (50) Skey, J.; O'Reilly, R. K. *Chem. Commun. (Camb)*. **2008**, 4183–4185.
- (51) Ham, M.; HoYouk, J.; Kwon, Y.-K.; Kwark, Y.-J. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2389–2397.
- (52) Perrier, S.; Takolpuckdee, P. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5347–5393.
- (53) McLeary, J. B.; Calitz, F. M.; McKenzie, J. M.; Tonge, M. P.; Sanderson, R. D.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2383–2394.
- (54) Mcleary, J. B.; Calitz, F. M.; Mckenzie, J. M.; Tonge, M. P.; Sanderson, R. D.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3151–3161.

- (55) Arita, T.; Beuermann, S.; Buback, M.; Vana, P.; Chemie, P.; Göttingen, G. *e-Polymers* **2004**, 1–14.
- (56) Barner-Kowollik, C.; Coote, M. L.; Davis, T. P.; Radom, L.; Vana, P. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2828–2832.
- (57) Davis, T. P.; Matyjaszewski, K. In *Handbook of Radical Polymerization*; Hoboken: Wiley-Interscience, 2002.
- (58) Toy, A. A.; Vana, P.; Davis, T. P.; Barner-kowollik, C. *Macromolecules* **2004**, *37*, 744–751.
- (59) Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1219–1225.
- (60) Monteiro, M. J.; Brouwer, H. De. *Macromolecules* **2001**, *34*, 349–352.
- (61) Kwak, Y.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3026–3029.
- (62) Arita, T.; Buback, M.; Vana, P. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7935–7943.
- (63) Buback, M.; Vana, P. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1299–1305.
- (64) Buback, M.; Janssen, O.; Oswald, R.; Schmatz, S.; Vana, P. *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 158–167.
- (65) Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. In *Handbook of Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; Hoboken: Wiley-Interscience, 2002.
- (66) Barner-Kowollik, C.; Vana, P.; Davis, T. P. In *Handbook of Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K.; Davis, T. P., Eds.; Hoboken: Wiley-Interscience, 2002.
- (67) Hutchinson, R. A.; Aronson, M. T.; Richards, J. R. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6410–6415.
- (68) Grubsici, Z.; Rempp, P.; Benoit, H. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* **1967**, *5*, 753–759.
- (69) Spatorico, A. L.; Coulter, B. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11*, 1139–1150.
- (70) Reed, W. F. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1539–1575.
- (71) Wyatt, P. J. *Anal. Chim. Acta* **1993**, *272*, 1–40.
- (72) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Phys. Today* **1999**, *52*, 32.

- (73) Ruzette, A.-V.; Leibler, L. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 19–31.
- (74) Han, C. D.; Kim, J.; Kim, J. K. *Macromolecules* **1989**, *22*, 383–394.
- (75) Khandpur, A. K.; Förster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796–8806.
- (76) Förster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195–217.
- (77) Elias, H.-G. *An Introduction to Polymer Science*; 1997; p. 492.
- (78) Strobl, G. *The Physics of Polymers: Concepts for understanding their structures and behaviour*; Springer, 1997.
- (79) Mai, Y.; Eisenberg, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969–5985.
- (80) Lee, K.-S.; Kobayashi, S. *Block-Copolymers, Nanocomposites, Organic/Inorganic Hybrids, Polymethylenes*; Springer, 2010.
- (81) Meier, D. J.; Company, S. D. *J. Polym. Sci. Part C* **1969**, *26*, 81–98.
- (82) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525–557.
- (83) Helfand, E. *Macromolecules* **1975**, *8*, 552–556.
- (84) Helfand, E.; Wasserman, Z. R. *Macromol. Symp.* **1976**, *9*, 879–888.
- (85) Helfand, E.; Wasserman, Z. R. *Macromolecules* **1978**, *11*, 960–966.
- (86) Helfand, E.; Wasserman, Z. R. *Macromolecules* **1980**, *13*, 994–998.
- (87) Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602–1617.
- (88) Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091–1098.
- (89) Matsen, M. W.; Bates, F. S. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2436.
- (90) Fredrickson, G. H.; Helfand, E. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 697.
- (91) Semenov, A. N. *Sov. Phys. JETP* **1985**, *61*, 733–742.
- (92) Ohta, T.; Kawasaki, K. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2621–2632.
- (93) Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091–1098.
- (94) Matsen, M. W.; Schick, M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2660–2663.

- (95) Holoubek, J.; Baldrian, J.; Lednický, F.; Lal, J. *Polym. Int.* **2009**, *58*, 81–87.
- (96) Hasegawa, H.; Tanaka, H.; Hashimoto, T.; Han, C. C. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2120–2127.
- (97) Gopinathan, A. *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 041601.
- (98) Zehner, R. W.; Lopes, W. A.; Morkved, T. L.; Jaeger, H.; Sita, L. R. *Langmuir* **1998**, *14*, 1401–1404.
- (99) Vernon-Parry, K. D. *III-Vs Rev.* **2000**, *13*, 40–44.
- (100) Magonov, S. N.; Reneker, D. H. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 175–222.
- (101) Sriprom, W.; James, M.; Perrier, S.; Neto, C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3138–3146.
- (102) Ji, S.; Liu, C.-C.; Son, J. G.; Gotrik, K.; Craig, G. S. W.; Gopalan, P.; Himpsel, F. J.; Char, K.; Nealey, P. F. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9098–9103.
- (103) Stehlin, F.; Diot, F.; Gwiazda, A.; Dirani, A.; Salaun, M.; Zelsmann, M.; Soppera, O. *Langmuir* **2013**, *29*, 12796–12803.
- (104) Rasmont, a; Leclère, P.; Doneux, C.; Lambin, G.; Tong, J.; Jérôme, R.; Brédas, J.; Lazzaroni, R. *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **2000**, *19*, 381–395.
- (105) Ahn, H.; Ryu, D. Y.; Kim, Y.; Kwon, K. W.; Lee, J.; Cho, J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7897–7902.
- (106) Hajduk, D. A.; Gruner, S. M.; Erramilli, S.; Register, R. A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1473–1481.
- (107) Khandpurj, A. K.; Förster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796–8806.
- (108) Zhao, Y.; Saijo, K.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **2013**, *46*, 957–970.
- (109) Sriprom, W.; Neel, M.; Gabbutt, C. D.; Heron, B. M.; Perrier, S. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1885.
- (110) Corredor, C. C.; Huang, Z.-L.; Belfield, K. D.; Morales, A. R.; Bondar, M. V. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5165–5173.
- (111) Wrana, C. *Polymerphysik- Eine physikalische Beschreibung von Elastomeren und ihren anwendungsrelevanten Eigenschaften*; Springer Spektrum, 2014; p. 339.

- (112) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933.
- (113) Schön, P.; Bagdi, K.; Molnár, K.; Markus, P.; Pukánszky, B.; Julius Vancso, G. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 692–698.
- (114) Young, T. J.; Monclus, M. a; Burnett, T. L.; Broughton, W. R.; Ogin, S. L.; Smith, P. a. *Meas. Sci. Technol.* **2011**, *22*, 125703.
- (115) Zhao, B.; Song, Y.; Wang, S.; Dai, B.; Zhang, L.; Dong, Y.; Lü, J.; Hu, J. *Soft Matter* **2013**, *9*, 8837.
- (116) Adamcik, J.; Berquand, A.; Mezzenga, R. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 193701.
- (117) Veeco Instruments Inc. *Multimode 8 Instr. Man. A - Chapter 9 Contact AFM Mode*; 2010; p. 149.
- (118) Kaemmer, S. B. *Introduction to Bruker's ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology*; Bruker application note AN133, Rev. A0; Application Note #133; 2011; pp. 1–12.
- (119) Veeco Instruments Inc. *Multimode 8 Instr. Man. A - Chapter 10 Tapping Mode AFM*; 2010; p. 167.
- (120) Veeco Instruments Inc. *Multimode 8 Instr. Man. A - Chapter 8 ScanAsyst*; 2010; p. 119.
- (121) Pittenger, B.; Erina, N.; Su, C. *Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM*; Bruker application note AN128, Rev. B0; 2012; pp. 1–12.
- (122) Veeco Instruments Inc. *PeakForce QNM User Guid. - Chapter 4 Calibration*; 2010; p. 53.
- (123) Elson, J. M.; Bennett, J. M. *Appl. Opt.* **1995**, *34*, 201–208.
- (124) Sidick, E. *Proc. SPIE* **2009**, *7390*, 73900L–73900L–12.
- (125) Brigham, E. O. *FFT: Schnelle Fourier-Transformation*; Oldenbourg, 1982.
- (126) Mack, C. a. *J. Micro/Nanolithography, MEMS, MOEMS* **2011**, *10*, 040501.
- (127) Trenor, S. R.; Shultz, A. R.; Love, B. J.; Long, T. E. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3059–3077.
- (128) Minsk, L. M.; Smith, J. G.; Van Deusen, W. P.; Wright, J. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, *11*, 302–307.

- (129) Deusen, W. P. V. A. N.; Minsk, M.; Company, E. K.; York, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, *11*, 308–311.
- (130) Coqueret, X. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1567–1579.
- (131) Coleman, M. M.; Hu, Y. I. N.; Sobkowiak, M.; Painter, P. C. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1997**, *36*, 1579–1590.
- (132) Ihmels, H. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8641–8642.
- (133) Shindo, Y.; Katagirit, N.; Ebisunol, T.; Hasegawal, M.; Mitsudan, M. *Angew. Makromol. Chemie* **1996**, *240*, 231–239.
- (134) Cockburn, E. S.; Davidson, R. S.; Pratt, J. E. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1996**, *94*, 83–88.
- (135) Vo, C. D.; Kuckling, D.; Adler, H.-J. P.; Schönhoff, M. *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 400–409.
- (136) Berger, J.; Zweifel, H. *Angew. Makromol. Chemie* **1983**, *115*, 163–181.
- (137) Yourick, J. J.; Bronaugh, R. L. *J. Appl. Toxicol.* **1997**, *17*, 153–158.
- (138) Born, S. L.; Hu, J. K.; Lehman-mckeeman, L. D. *Drug Metab. Dispos.* **2000**, *28*, 218–223.
- (139) Ong, E. B. B.; Watanabe, N.; Saito, A.; Futamura, Y.; Abd El Galil, K. H.; Koito, A.; Najimudin, N.; Osada, H. *J. Biol. Chem.* **2011**, *286*, 14049–14056.
- (140) Lin, P.-H.; Ke, Y.-Y.; Su, C.-T.; Shiao, H.-Y.; Hsieh, H.-P.; Chao, Y.-K.; Lee, C.-N.; Kao, C.-L.; Chao, Y.-S.; Chang, S.-Y. *J. Virol.* **2011**, *85*, 9114–9126.
- (141) Wheelock, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1348–1352.
- (142) Jones, G.; Jackson, W. R.; Choi, C.; Bergmark, W. R. *J. Phys.Chem.* **1985**, *89*, 294–300.
- (143) Hoshiyama, M.; Kubo, K.; Igarashi, T.; Sakurai, T. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2001**, *138*, 227–233.
- (144) Jones, G.; Rahman, M. A. *J. Phys.Chem.* **1994**, *98*, 13028–13037.
- (145) Tsukagoshi, K.; Tanabe, J.; Yagi, I.; Shigeto, K.; Yanagisawa, K.; Aoyagi, Y. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 064506.
- (146) Ciamician, G.; Silber, P. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. Berlin* **1902**, *35*, 4128–4131.

- (147) Krauch, C. H.; Farid, S.; Schenck, G. O. *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 625–633.
- (148) D’Auria, M.; Racioppi, R. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2004**, *163*, 557–559.
- (149) Lewis, F. D.; Barancyk, S. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8653–8661.
- (150) Schenck, G. O.; Wilucki, I. V. O. N.; Krauch, C. H. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1409–1412.
- (151) Wolff, T.; Görner, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 368–376.
- (152) Brett, T. J.; Alexander, J. M.; Stezowski, J. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 1105–1111.
- (153) Chen, Y.; Geh, J.-L. *Polymer (Guildf)*. **1996**, *37*, 4481–4486.
- (154) Yonezawa, N.; Yoshida, T.; Hasegawa, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1983**, 1083–1086.
- (155) Chen, Y.; Geh, J.-L. *Polymer (Guildf)*. **1996**, *37*, 4473–4480.
- (156) Chen, Y. U. N.; Wu, J. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1994**, *32*, 1867–1875.
- (157) Chen, Y. U. N.; Chou, C. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2705–2714.
- (158) Jiang, J.; Qi, B.; Lepage, M.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 790–792.
- (159) Sinkel, C.; Greiner, A.; Agarwal, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 1857–1867.
- (160) Huyck, R. H.; Trenor, S. R.; Love, B. J.; Long, T. E. *J. Macromol. Sci. Part A* **2007**, *45*, 9–15.
- (161) He, J.; Tong, X.; Tremblay, L.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7267–7270.
- (162) Jiang, J.; Qi, B.; Lepage, M.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 790–792.
- (163) Förster, N. *Nano-Carrier Synthesis via Z-RAFT Star Polymerisation*, 2012.
- (164) Immergut, E. H.; Brandrup, J. *Polymer Handbook*; 1989.
- (165) Gaur, U.; Wunderlich, B. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1618–1625.

- (166) Riesen, R.; Schawe, J. *Die Glasübergangstemperatur gemessen mit verschiedenen TA-Techniken, Teil 2: Ermittlung der Glasübergangstemperaturen*; 2003; pp. 1–20.
- (167) Knoll, A.; Magerle, R.; Krausch, G. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1105–1116.
- (168) Tsarkova, L.; Knoll, A.; Krausch, G.; Magerle, R.; Li, P. C.; Uni, V. **2006**, 3608–3615.
- (169) Anastasiadis, S. H.; Russell, T. P.; Satija, S. K.; Majkrzak, C. F. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1852–1855.
- (170) Park, I.; Park, S.; Park, H.; Chang, T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 315–318.
- (171) Mansky, P. *Science (80-.)*. **1997**, *275*, 1458–1460.
- (172) In, I.; La, Y.-H.; Park, S.-M.; Nealey, P. F.; Gopalan, P. *Langmuir* **2006**, *22*, 7855–7860.
- (173) Han, E.; In, I.; Park, S.-M.; La, Y.-H.; Wang, Y.; Nealey, P. F.; Gopalan, P. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4448–4452.
- (174) Stühn, B. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1992**, *30*, 1013–1019.
- (175) Holzer, B.; Lehmann, A.; Stühn, B. *Polymer (Guildf)*. **1991**, *32*, 1935–1942.
- (176) Swallowe, G. M.; Lee, S. F. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 6280–6289.
- (177) Young, T. J.; Monclus, M. a; Burnett, T. L.; Broughton, W. R.; Ogin, S. L.; Smith, P. a. *Meas. Sci. Technol.* **2011**, *22*, 125703.
- (178) Raaij, M. E. Van; Segers-nolten, I. M. J.; Subramaniam, V. *Biophys. J.* **2006**, *91*, L96–L98.
- (179) Kumar E.K., P.; Feldborg, L. N.; Almdal, K.; Andresen, T. L. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1496–1501.
- (180) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1402.
- (181) Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46*, 8458–8468.
- (182) *Polymer Standard Service GmbH*.
- (183) Beuermann, S.; Paquet, D. a; McMinn, J. H.; Hutchinson, R. a. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4206–4215.

- (184) Zhang, B.; Wang, F.; Yue, J. *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 63–70.
- (185) Shaughnessy, K.; Kim, P.; Hartwig, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 2123–2132.
- (186) Meyer, E.; Hug, H.; Bennewitz, R. *Scanning Probe Microscopy: the lab on the tip*; Springer, 2004; pp. 0–224.
- (187) Royall, P. G.; Huang, C.; Tang, S. J.; Duncan, J.; Van-de-Velde, G.; Brown, M. B. *Int. J. Pharm.* **2005**, *301*, 181–191.

Anhang A

Zusammensetzungen der Polymerisationsmischungen:

Tabelle A-1 Homopolymerisation A: MMA (4,8 mol/L) mit dem RAFT-Agens (24 mmol/L) und AIBN (5 mmol/L) in DMF (9 mL) bei 70 °C.

Probe	Bedingung	Zeit [h]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{D}
43-2	MMA:RAFT:AIBN = 200:1:0,2	1	18	5456	1,4
43-3		2	32	8397	1,3
43-4		5,25	68	14700	1,21
43-5		6,5	75	17180	1,15
43-6		17	100	20100	1,16
43-7		8	82	16770	1,19

Tabelle A-2 Copolymerisation A: MMA (5 mol/L) und CMA (5 mol%) mit dem RAFT-Agens (23 mmol/L) und AIBN (5 mmol/L) in DMF (5 mL) bei 70 °C.

Probe	Bedingung	Zeit [h]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{D}
26-1	MMA:RAFT:AIBN = 200:1:0,2	2	17	11120	1,15
26-2		5	62	16720	1,12
26-3		9	84	21300	1,1
26-4		15	93	23480	1,1
26-5		24	95	23120	1,1

Tabelle A-3 Copolymerisation B: MMA (5 mol/L) und CMA (1 mol%) mit dem RAFT-Agens (24 mmol/L) und AIBN (5 mmol/L) in DMF (10 mL) bei 70 °C.

Probe	Bedingung	Zeit [h]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{D}
39-1	MMA:RAFT:AIBN = 200:1:0,2	1,5	11	10300	1,19
39-2		3	39	11120	1,2
39-3		5	62	14770	1,16
39-4		8	/	/	/
39-5		8	79	18350	1,13

Anhang A

39-6		14	96	20728	1,12
39-7		24	100	21582	1,12

Tabelle A-4 Homopolymerisation B: CMA (200 mmol/L) mit dem RAFT-Agens (10 mmol/L) und AIBN (2 mmol/L) in DMF (20 mL) bei 70 °C.

Probe	Bedingung	Zeit [h]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{D}
58-1	CMA:RAFT:AIBN = 20:1:0,2	0,5	/	/	/
58-2		1	/	/	/
58-3		2	4	1152	2,14
58-4		3	8	/	1,58
58-5		4	13	18350	1,13
58-6		5,5	20	20728	1,12
58-7		7	22	21582	1,12
58-8		10	25		
58-9		14	22		
58-10		24	21		

Tabelle A-5 Homopolymerisation C: BA (2,8 mol/L) mit dem RAFT-Agens (13 mmol/L) und AIBN (3 mmol/L) in DMF (10 mL) bei 70 °C.

Probe	Bedingung	Zeit [h]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{D}
56-1	BA:RAFT:AIBN = 200:1:0,2	0,25	/	/	/
56-2		0,5	10	2200	1,70
56-3		1	52	15900	1,25
56-4		1,5	60	17800	1,24
56-5		2	76	21600	1,33
56-6		3	81	22800	1,37
56-7		6,5	89	25500	1,47
56-8		14	92	24730	1,41

Tabelle A-6 Copolymerisation C: BA (3,7 mol/L) und CA (5 mol%) mit dem RAFT-Agens (19 mmol/L) und AIBN (4 mmol/L) in DMF (8,9 mL) bei 70 °C.

Probe	Bedingung	Zeit [h]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{D}
42-1	BA:RAFT:AIBN = 200:1:0,2	1	/	/	/
42-2		3	/	/	/
42-3		5	/	/	/
42-4		8	/	/	/
42-5		14	34	15900	1,19
42-6		19	46	28800	1,35
42-7		38	43	33300	1,61
42-8		24	75	30000	1,46
42-9		48	38	30100	1,60

Tabelle A-7 Copolymerisation D: MMA (2,7 mol/L), BA(2,7 mol/L) und HEMA (2 mol%) mit dem RAFT-Agens (14 mmol/L) und AIBN (3 mmol/L) in Toluol (4 mL) bei 60 °C. Die Probe hat eine Zusammensetzung von $F_{\text{MMA}} = 57 \text{ mol\%}$, $F_{\text{BA}} = 37 \text{ mol\%}$ und $F_{\text{HEMA}} = 6 \text{ mol\%}$.

Probe	Bedingung	Zeit [h]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{D}
18-7	MMA:RAFT:AIBN = 200:1:0,2	6	17	14800	1,36

Tabelle A-8 Übersicht für verwendete makroRAFT-Agenzien.

Probe	Bedingung MMA:RAFT:AIBN	Zeit [h]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{D}
I	200:1:0,2	5	4	12000	1,20
II	200:1:0,2	5	6	14300	1,19
III	50:1:0,2	5	17	5800	1,18
IV	500:1:0,2	24	33	47500	1,30

Tabelle A-9 Blockcopolymerisation A: BA (4,36 mol/L) mit makroRAFT-Agens I (4,4 mmol/L) und AIBN (1 mmol/L) in Toluol (3 mL) bei 70 °C.

Probe	Bedingung	Zeit [min]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{D}
30-1	BA:makroRAFT:AIBN	10	4	21300	1,21
30-2	=	15	6	31400	1,23

Anhang A

30-3	1000:1:0,2	20	17	42000	1,23
30-4			33	64700	1,24
30-5		14	51	87400	1,31

Tabelle A-10 Blockcopolymerisation B: BA (1,78 mol/L) mit makroRAFT-Agens **IV** (1,7 mmol/L) und AIBN (1 mmol/L) in Toluol (13 mL) bei 70 °C.

Probe	Bedingung	Zeit [h]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{D}
37-6	BA:makroRAFT:AIBN = 1000:1:0,2	0,5	5	86500	1,37
37-7		0,75	10	93400	1,41
37-8		1	16	98500	1,65
37-10		2	29	106000	1,61

Tabelle A-11 Blockcopolymerisation C: BA (4,36 mol/L) mit makroRAFT-Agens **III** (4,4 mmol/L) und AIBN (1 mmol/L) in Toluol (3 mL) bei 70 °C.

Probe	Bedingung	Zeit [min]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{D}
55-1	BA:makroRAFT:AIBN = 1000:1:0,2	10	10	22200	1,39
55-2		20	33	53500	1,28
55-3		60	61	95100	1,45

Tabelle A-12 Blockcopolymerisation D: BMA (3,5 mol/L) mit makroRAFT-Agens **II** (3,5 mmol/L) und AIBN (1 mmol/L) in Toluol (8 mL) bei 70 °C.

Probe	Bedingung	Zeit [h]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{D}
49-3	BA:makroRAFT:AIBN = 1000:1:0,2	1	14	40600	1,41
49-6		4	44	94200	1,35
49-10		29	90	100200	1,67

Tabelle A-13 Blockcopolymerisation ohne Coumarin-Monomer: a) BA (2 mol/L) mit makroRAFT-Agens (4,6 mmol/L) und AIBN (1 mmol/L) in Toluol (4 mL) bei 70 °C.; b) BA (4 mol/L) mit makroRAFT-Agens (4 mmol/L) und AIBN (1 mmol/L) in Toluol (10 mL) bei 70 °C.

Probe	Bedingung BA:makroRAFT:AIBN	Zeit [h]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{D}
a) 10-9	1000:1:0,2	1	47	78300	1,22
b) 23-4	500:1:0,2	0,75	18	43000	1,33

Anhang B

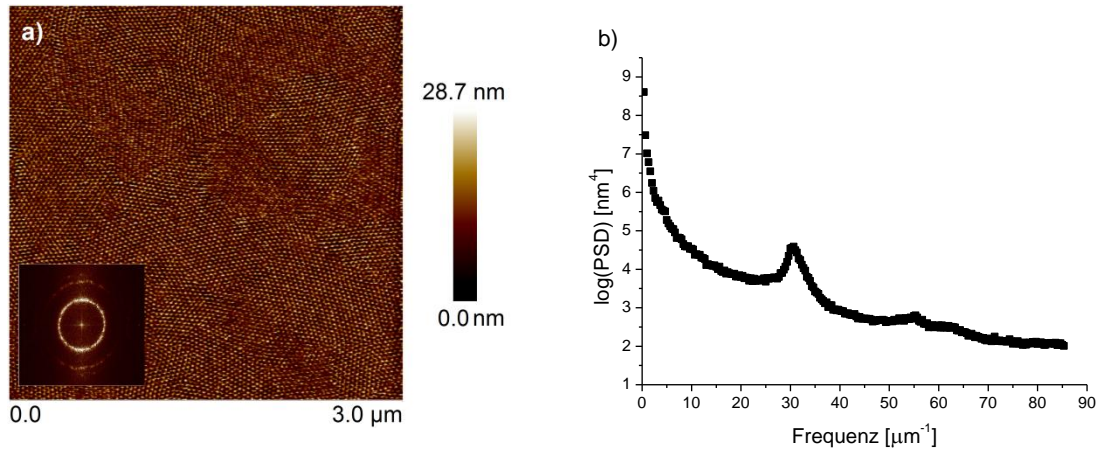


Abbildung B-1 Bestimmung des Domänenabstands mittels PSD-Funktion: a) AFM-Höhenprofil von Probe VIII, wobei der Ausschnitt die FFT zeigt. Cantilever: FESPA. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel. b) zweidimensionale, isotropische PSD-Verteilung des Höhenprofils.

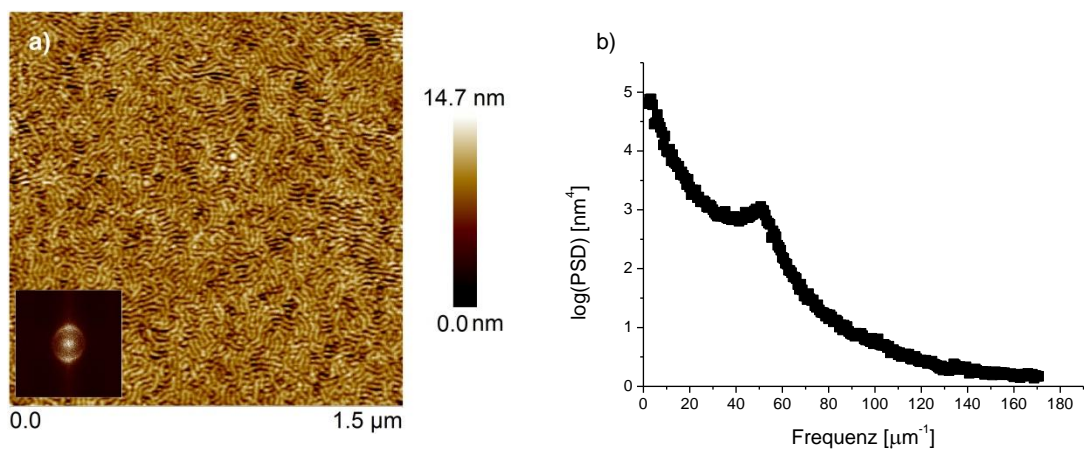


Abbildung B-2 Bestimmung des Domänenabstands mittels PSD-Funktion: a) AFM-Höhenprofil von Probe X, wobei der Ausschnitt die FFT zeigt. Cantilever: FESPA. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel. b) zweidimensionale, isotropische PSD-Verteilung des Höhenprofils.

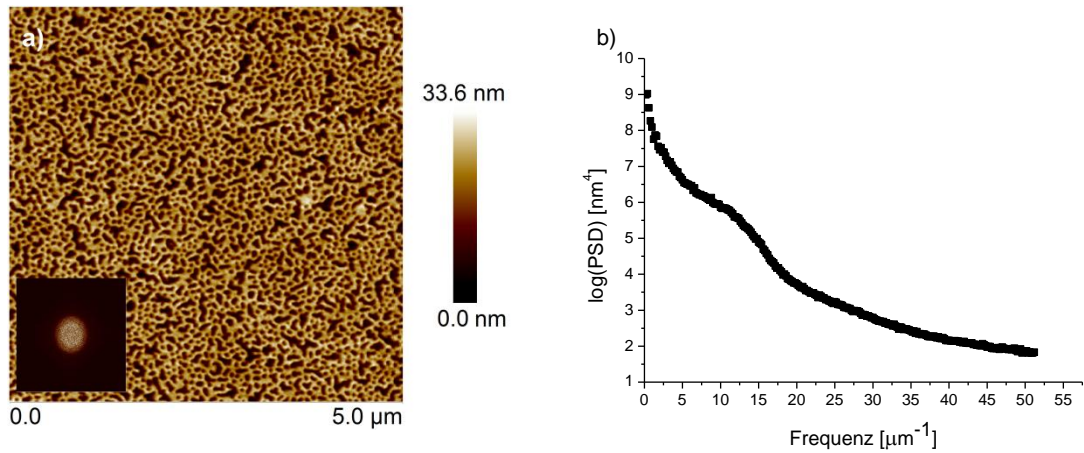


Abbildung B-3 Bestimmung des Domänenabstands mittels PSD-Funktion: a) AFM-Höhenprofil von Probe V, wobei der Ausschnitt die FFT zeigt. Cantilever: FESPA. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel. b) zweidimensionale, isotropische *PSD*-Verteilung des Höhenprofils.

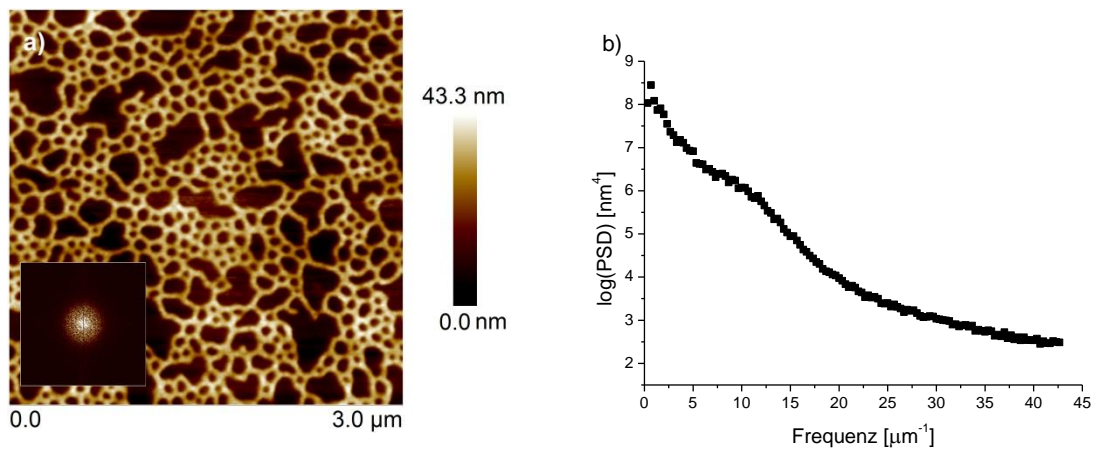


Abbildung B-4 Bestimmung des Domänenabstands mittels PSD-Funktion: a) AFM-Höhenprofil von Probe VI, wobei der Ausschnitt die FFT zeigt. Cantilever: FESPA. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel. b) zweidimensionale, isotropische *PSD*-Verteilung des Höhenprofils.

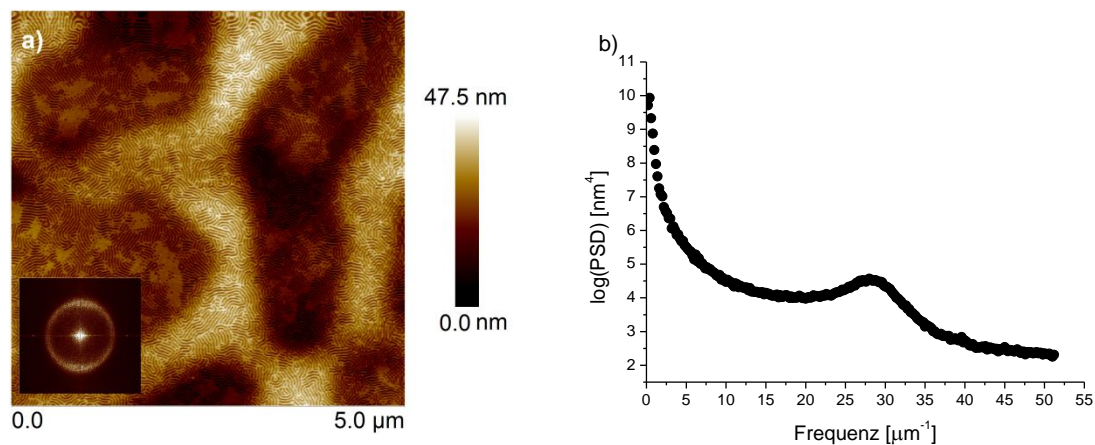


Abbildung B-5 Bestimmung des Domänenabstands mittels PSD-Funktion: a) AFM-Höhenprofil von Probe **XI**, wobei der Ausschnitt die FFT zeigt. Cantilever: FESPA. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel. b) zweidimensionale, isotropische *PSD*-Verteilung des Höhenprofils.

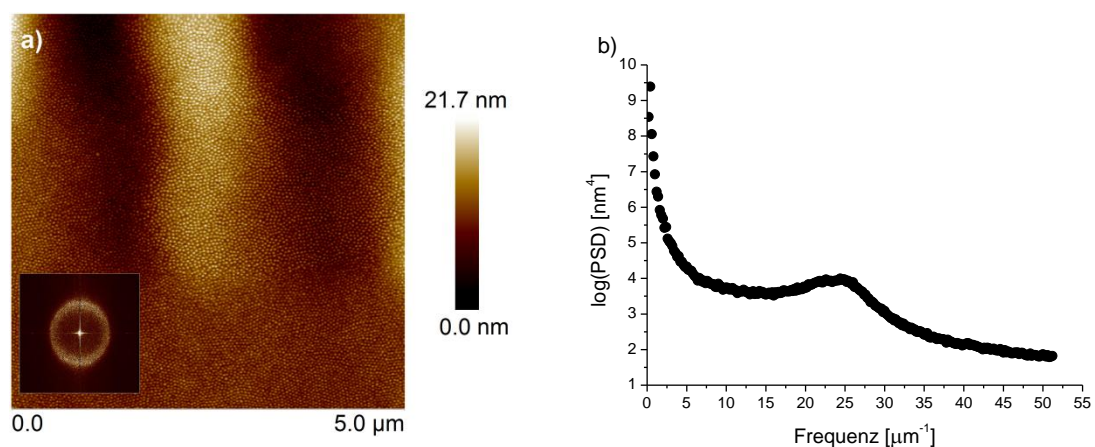


Abbildung B-6 Bestimmung des Domänenabstands mittels PSD-Funktion: a) AFM-Höhenprofil von Probe **XII**, wobei der Ausschnitt die FFT zeigt. Cantilever: FESPA. *PF setpoint* automatisch gesetzt. Auflösung jew. 512 x 512 Pixel. b) zweidimensionale, isotropische *PSD*-Verteilung des Höhenprofils.

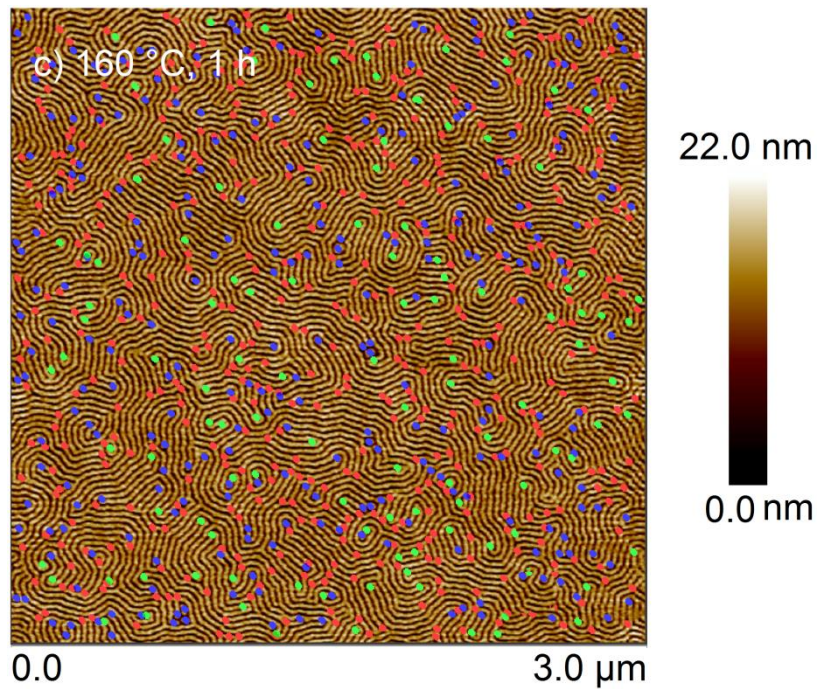


Abbildung B-7 Ausgezähltes AFM-Höhenprofil des BCPs VII nach 1 h Tempern bei 160 °C, wobei die Defekte Kurven (grün), Sackgassen (blau) und Kreuzungen (rot) bestimmt wurden. Cantilever: ScanAsystAir. *PF setpoint* manuell festgelegt. Auflösung 512 x 512 Pixel.

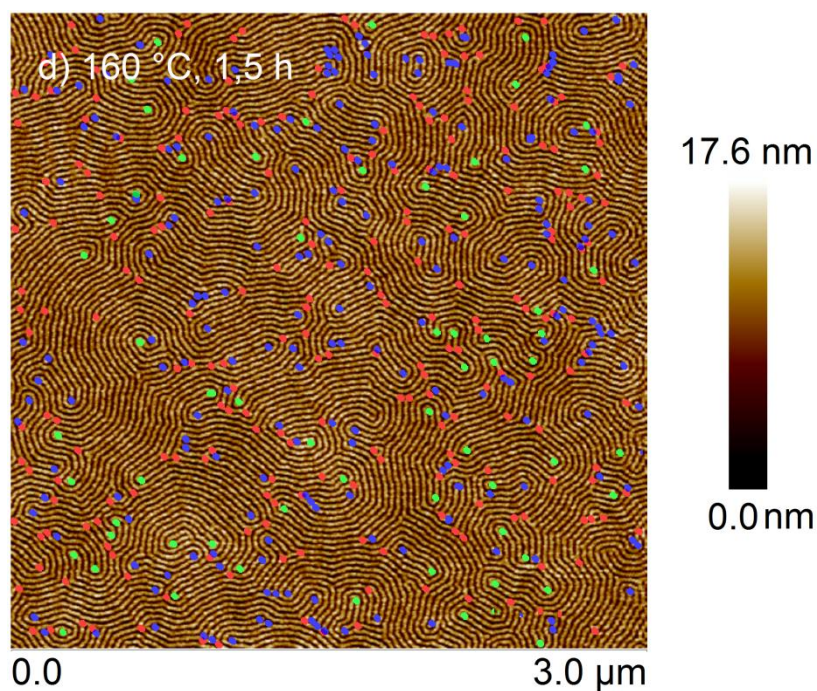


Abbildung B-8 Ausgezähltes AFM-Höhenprofil des BCPs VII nach 1,5 h Tempern bei 160 °C, wobei die Defekte Kurven (grün), Sackgassen (blau) und Kreuzungen (rot) bestimmt wurden. Cantilever: ScanAsystAir. *PF setpoint* manuell festgelegt. Auflösung 512 x 512 Pixel.

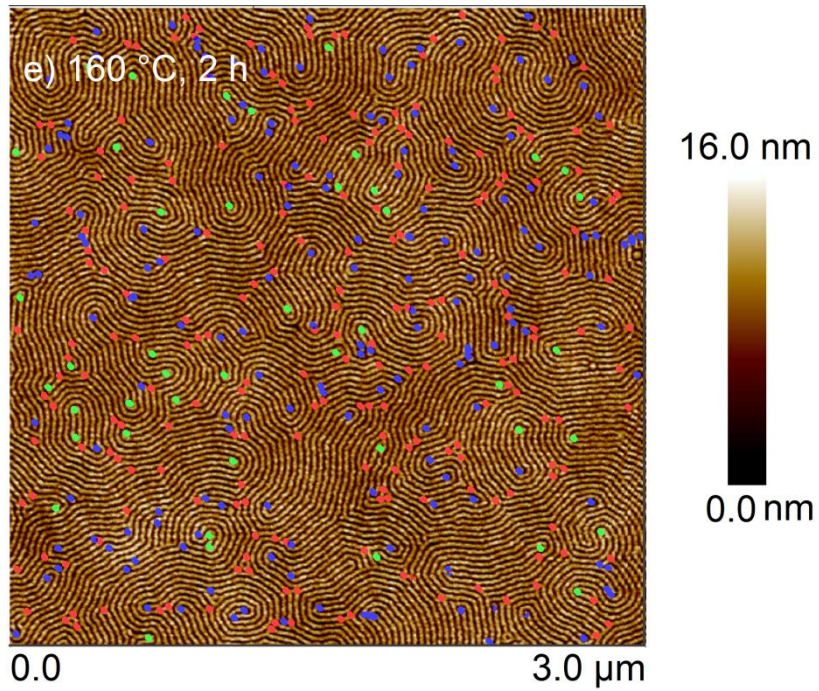


Abbildung B-9 Ausgezähltes AFM-Höhenprofil des BCPs VII nach 2 h Tempern bei 160 °C, wobei die Defekte Kurven (grün), Sackgassen (blau) und Kreuzungen (rot) bestimmt wurden. Cantilever: ScanAsystAir. *PF setpoint* manuell festgelegt. Auflösung 512 x 512 Pixel.

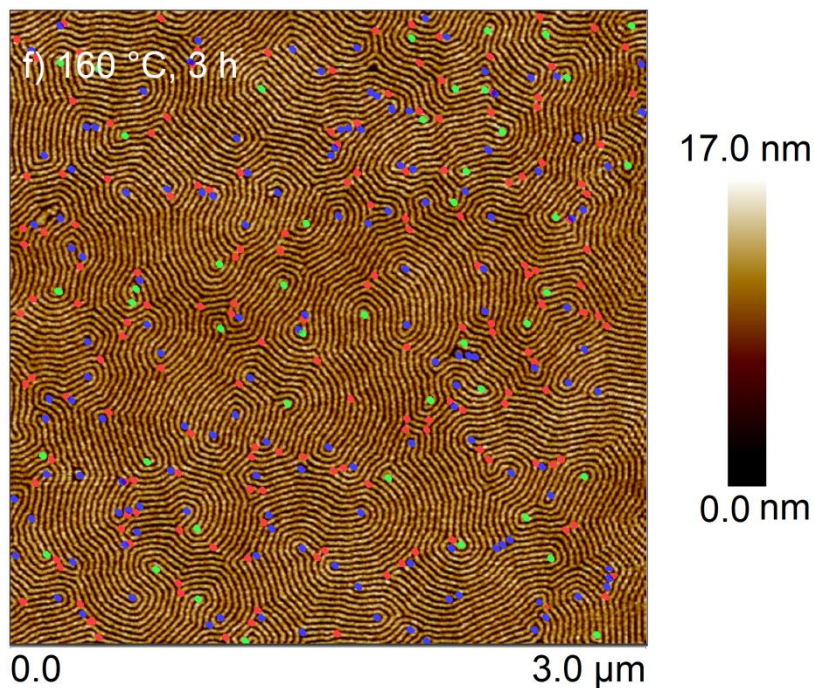


Abbildung B-10 Ausgezähltes AFM-Höhenprofil des BCPs VII nach 3 h Tempern bei 160 °C, wobei die Defekte Kurven (grün), Sackgassen (blau) und Kreuzungen (rot) bestimmt wurden. Cantilever: ScanAsystAir. *PF setpoint* manuell festgelegt. Auflösung 512 x 512 Pixel.

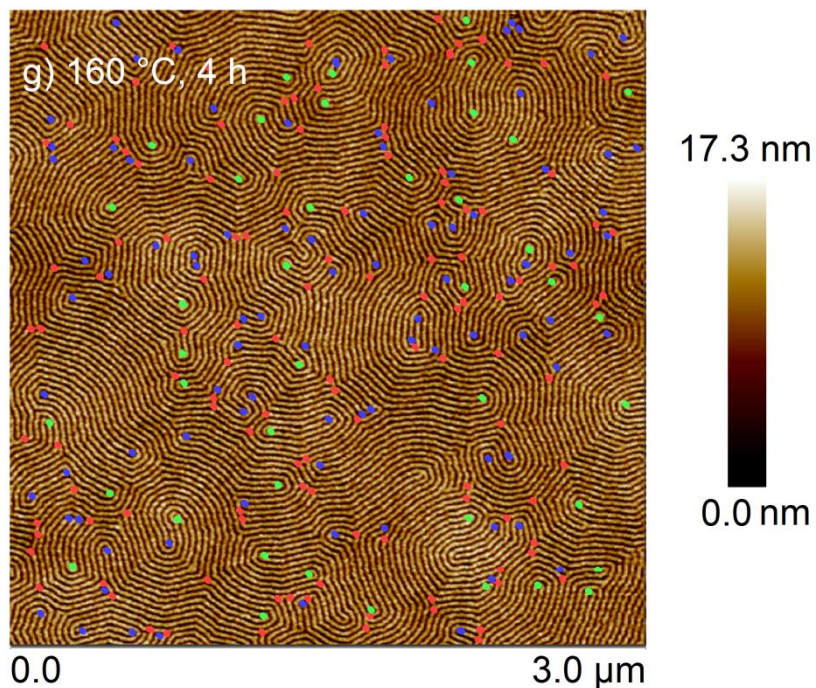


Abbildung B-11 Ausgezähltes AFM-Höhenprofil des BCPs VII nach 4 h Tempern bei 160 °C, wobei die Defekte Kurven (grün), Sackgassen (blau) und Kreuzungen (rot) bestimmt wurden. Cantilever: ScanAsystAir. *PF setpoint* manuell festgelegt. Auflösung 512 x 512 Pixel.

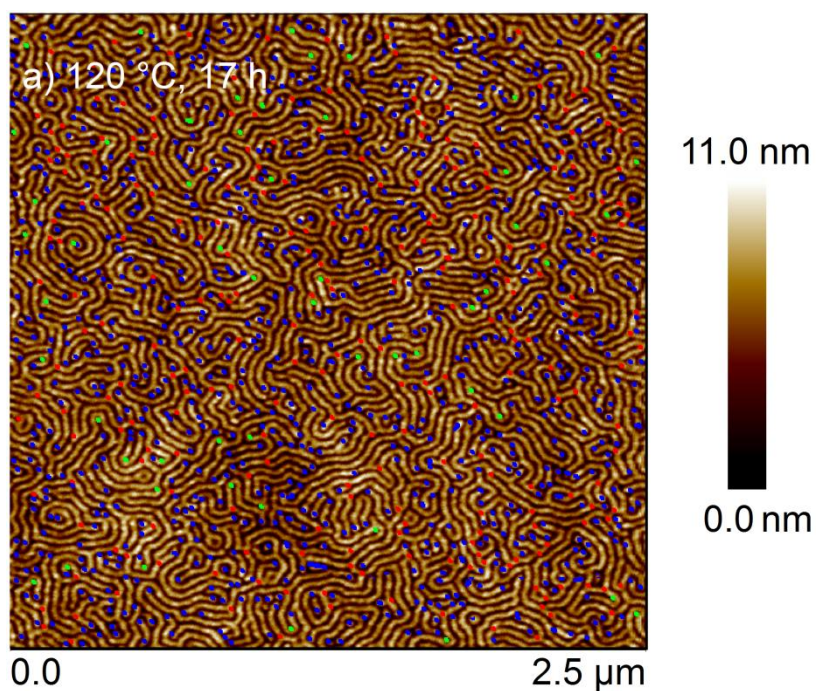


Abbildung B-12 Ausgezähltes AFM-Höhenprofil des BCPs VII nach 17 h Tempern bei 120 °C, wobei die Defekte Kurven (grün), Sackgassen (blau) und Kreuzungen (rot) bestimmt wurden. Cantilever: RFESP. *PF setpoint* manuell festgelegt. Auflösung 512 x 512 Pixel.

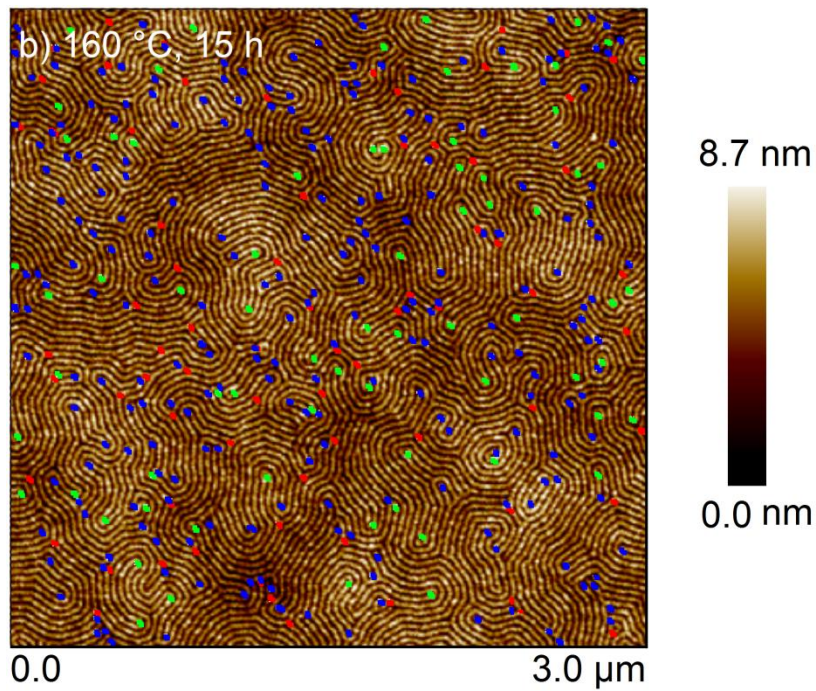


Abbildung B-13 Ausgezähltes AFM-Höhenprofil des BCPs VII nach 15 h Tempern bei 160 °C, wobei die Defekte Kurven (grün), Sackgassen (blau) und Kreuzungen (rot) bestimmt wurden. Cantilever: ScanAsystAir. *PF setpoint* manuell festgelegt. Auflösung 512 x 512 Pixel.

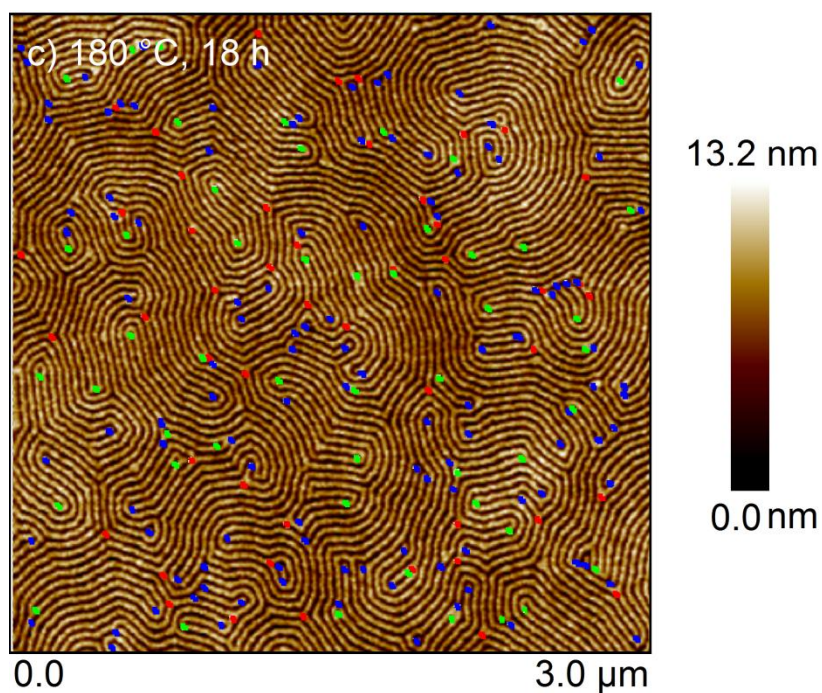


Abbildung B-14 Ausgezähltes AFM-Höhenprofil des BCPs VII nach 18 h Tempern bei 180 °C, wobei die Defekte Kurven (grün), Sackgassen (blau) und Kreuzungen (rot) bestimmt wurden. Cantilever: RFESP. *PF setpoint* manuell festgelegt. Auflösung 512 x 512 Pixel.

Anhang C

Abkürzung	Name
Äq.	Äquivalent
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl: <i>Atomic Force Microscopy</i>)
AIBN	2,2'-Azo-bis-(iso-butyronitril)
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
ATRP	Atomtransfer-radikalische Polymerisation (engl: <i>Atom-Transfer Radical Polymerization</i>)
BA	<i>n</i> -Butylacrylat (engl: <i>n-Butylacrylate</i>)
BCP	Blockcopolymer
BMA	Butylmethacrylat (engl: <i>Butyl Methacrylate</i>)
bzw.	Beziehungsweise
CA	7-Acryloyloxyethoxy-4-methylcoumarin
CMA	7-(2-Methacryloyloxyethoxy)-4-methylcoumarin
CTA	<i>Chain Transfer Agent</i>
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse (engl: <i>Dynamic Mechanical Analysis</i>)
DMF	Dimethylformamid
DMT	<i>Dejarguin-Muller-Toporov</i>
<i>et al.</i>	et alii (und andere)
Gew.%	Gewichtsprozent
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
K	Kelvin
makroRAFT	makromolekulares RAFT-Agens
MMA	Methylmethacrylat (engl: <i>Methyl Methacrylate</i>)
MMV	Molmassenverteilung
mol%	Molprozent
MPS	Mikrophasenseparation (engl: <i>Micro-Phase Separation</i>)
NMP	Nitroxidvermittelte Polymerisation (engl: <i>Nitroxide-Mediated Polymerization</i>)
NMR	Kernspinresonanz (engl: <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
ODT	Ordnungs-Unordnungs-Übergang (engl.: <i>order-disorder transition</i>)

P	poly
PD	Photodimerisierung
PF	<i>PeakForce</i>
PSD	Leistungsspektraldichte (engl.: <i>Power Spectral Density</i>)
QNM	<i>Quantitative Nanomechanical Mapping</i>
R	Abgangsgruppe, Radikal
RAFT	Reversibler Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer (engl.: <i>Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer</i>)
RDRP	Reversibel-Desaktivierte Radikalische Polymerisation
RI	Brechungsindex
RT	Raumtemperatur
sog.	sogenannt
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultraviolett
Vis	sichtbar (engl.: <i>visible</i>)
Z	stabilisierende Gruppe
z. B.	zum Beispiel

Symbole**Name**

[...]	Konzentration der benannten Komponente
$[\eta]$	intrinsische Viskosität
A	Absorption
A	<i>Mark-Houwink-Parameter</i>
c	Konzentraion
D	Domänenabstand
d	Relaxationszeit
\mathcal{D}	Dispersität
E	Elastizitätsmodul
E_r	reduziertes Elastizitätsmodul
f	Frequenz
F	Kraft
G_m	Gibbs-Energie
H_m	Mischungsenthalpie
I	Initiator

K	<i>Mark-Houwink-Parameter</i>
k	Wellenzahl
k_B	Boltzmannkonstante
k_C	Federkonstante
k_d	Geschwindigkeitskoeffizient des Initiatorzerfalls
k_p	Geschwindigkeitskoeffizient der Wachstumsreaktion
k_{st}	Geschwindigkeitskoeffizient der Startreaktion
k_t	Geschwindigkeitskoeffizient der Abbruchreaktionen
k_{tr}	Geschwindigkeitskoeffizient der Transferreaktion
K_{tr}	Transferkonstante
L	Gesamtmessstrecke des Höhenprofils
m	Masse
M	molare Masse
\bar{M}_n	Zahlenmittel der Molmasse
\bar{M}_w	Gewichtsmittel der Molmasse
\bar{M}_n^{theor}	theoretische Molmasse
n	Anzahl
N	Polymerisationsgrad
n	Stoffmenge
N_A	<i>Avogadro-Konstante</i>
\bar{P}_n	Polymerisationsgrad
R	ideale Gaskonstante
R	Spitzenradius
r_d	Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion des Initiators
r_i	Copolymerisationsparameter
R_p	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit
r_p	Geschwindigkeit der Propagation
r_t	Geschwindigkeit der Terminierung
S_D	<i>Deflection Sensitivity</i>
S_m	Mischungsentropie
T	Temperatur
t	Zeit
T_g	Glasübergangstemperatur
U	Spannung
V	Volumen
V_h	hydrodynamische Volumen
X	Monomerumsatz

z	Auslenkung Cantilever
δ	Cantileververbiegung
ε_i	Wechselwirkungsenergie
λ	Wellenlänge
λ_G	Grenzflächendicke
ν	Poissonzahl
χ	Entmischungsparameter (Flory-Huggins-Parameter)
Φ_1	Volumenbruch

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Philipp Vana* für die Möglichkeit, diese interessante und herausfordernde Themenstellung in meiner Dissertation zu bearbeiten. Weiterhin möchte ich ihm für die hilfreichen und motivierenden Diskussionen sowie für seine Unterstützung danken. *Prof. Dr. Michael Buback* möchte ich für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit danken.

Für die exzellente Kooperation danke ich meinen Projektpartnern des DFG-Projekts „SFB 937“ *Prof. Dr. Konrad Samwer, Prof. Dr. Annette Zippelius, Stefanie Finkhäuser* und *Dr. Alice von der Heydt*. Meinen tiefen Dank möchte ich *Stefanie Finkhäuser* für die vielen DMA-Messungen im Rahmen des SFB-Projekts, für die hilfreichen Diskussionen und die fruchtbare Zusammenarbeit aussprechen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die langjährige finanzielle Unterstützung des Projekts.

Allen Mitgliedern der Arbeitskreise *Makromolekulare Chemie* sowie *Technische und Makromolekulare Chemie* danke ich für das entspannte Arbeitsklima und die sehr gute Zusammenarbeit innerhalb der Abteilungen, die wesentlich zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen hat. *Dr. Hans-Peter Vögele* danke ich für technische und theoretische Hilfestellungen. *Heike Rohmann* und *Ingrid Jünke* gebührt ein herzlicher Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Unterstützung bei den Praktikumsbetreuungen.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der NMR-Abteilung des Instituts für Organische Chemie für das Messen meiner NMR-Spektren und ebenso den Mitarbeiterinnen des Analytischen Labors in der Anorganischen Chemie, *Angelika Wraage, Diana Kumpart* und *Susanne Petrich*, für die durchgeführten Elementaranalysen. Ich danke *Dr. Holm Frauendorf* und seinem Team für das Messen der Massenspektren. Der Glaswerkstatt möchte ich für zahlreiche Reparaturen und der Mechanik-Werkstatt für den Bau der Probenhalterung für das UV/Vis-Spektrometer danken. *Norbert Neisen* danke ich für die fürsorgliche Pflege und Wartung meines Computers.

Ich danke *Dr. Florian Ehlers* für die Einweisung am AFM, *Dr. Cathrin Conrad* für die am UV Cary und *Sebastian Pimpke* sowie *Sandra Lotze* für die Unterstützung im Umgang mit den GPC-Anlagen. Großer Dank gilt *Vanessa Koch* für die kompetente Unterstützung und stete Hilfsbereitschaft bei der Handhabung mit dem AFM. Weiterhin möchte ich mich bei meinen Bachelorstudenten *Jens Hagenow* und *Holger Deutges* bedanken, die ich im Laufe meiner Promotion betreuen durfte. Besonders *Holger* hat durch seinen ausdauernden Einsatz am AFM zum Fortkommen meiner Forschung beigetragen.

Ein herzlicher Dank geht an meine Korrekturleser *Dr. Cathrin Conrad, Dennis Hübner, Michael Hendrich, Vanessa Koch, Hendrik Kattner, Julia Möhrke, Björn Sölter* und *Jan-Hendrik Schütz* für die hilfreiche Kritik und beim Lesen geopfert Zeit. Bei meinen zahlreichen Bürokollegen *Dr. Wibke Meiser, Dr. Joachim Morick, Dr. Bastian Ebeling, Hendrik Kattner, Vanessa Koch, Dr. Cathrin Conrad, Dr. Nadja Förster, Sebastian Heise, Jens Hagenow, Jana Rohde* und *Kamil Kiepora* möchte ich mich für viele lustige Diskussionen und die entspannte Büroatmosphäre bedanken.

Spezieller Dank gebührt meinen Kartenspielerinnen *Vanessa, Cathrin* und *Nadja* für die vielen Canasta- und Rommé-Runden während der gemütlichen Mittagspausen im Brain sowie die Verkostung gewagter bis schlussendlich kulinarischer Gerichte.

All *meinen Freunden* danke ich für die schöne und erlebnisreiche Zeit im und neben dem Studium, für die stete Unterstützung in allen Lebensbereichen und die nicht zu vergessenen aufmunternden Worte.

Mein größter Dank gilt *meiner Familie*, die mich in all meinen Entscheidungen unterstützt und gefördert hat. Insbesondere danke ich *meinen Großeltern* für ihre Hilfsbereitschaft in jeder Lebenslage. Meinem Bruder *Sebastian*, meiner Schwägerin *Steffi* und meiner Nichte *Josi* danke ich für viele schöne Wochenenden in Mainz, an denen sie mich immer zum Lachen brachten und jeden Stress vergessen ließen. Mein ganz besonderer Dank gebührt *meinen Eltern*, die in jeglicher Hinsicht die Grundsteine für meinen Weg gelegt und immer an mich geglaubt haben. Ohne euch hätte ich das nicht geschafft!

