

Designstrategien für photoschaltbare Polymer- Nanokomposite

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
"Doctor rerum naturalium"
der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie
der Georg-August University School of Science
(GAUSS)

vorgelegt von
Dennis Hübner
aus Göttingen

Göttingen, 2016

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Philipp Vana, MBA	Institut für Physikalische Chemie Georg-August-Universität Göttingen
Prof. Dr. Konrad Samwer	1. Physikalisches Institut Georg-August-Universität Göttingen
Dr. Inke Siewert	Institut für Anorganische Chemie Georg-August-Universität Göttingen

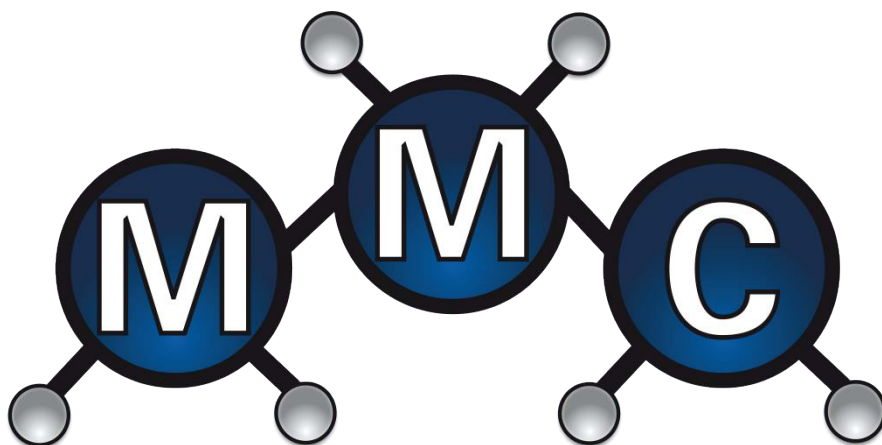
Mitglieder der Prüfungskommission

Referent	
Prof. Dr. Philipp Vana, MBA	Institut für Physikalische Chemie Georg-August-Universität Göttingen
Korreferent	
Prof. Dr. Konrad Samwer	1. Physikalisches Institut Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Dr. Inke Siewert	Institut für Anorganische Chemie Georg-August-Universität Göttingen
Prof. Dr. Michael Buback	Institut für Physikalische Chemie Georg-August-Universität Göttingen
Prof. Dr. Ricardo Mata	Institut für Physikalische Chemie Georg-August-Universität Göttingen
Dr. Florian Ehlers	Institut für Physikalische Chemie Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Oktober 2016



Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung „Makromolekulare Chemie“ am Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen in dem Zeitraum von November 2012 bis Oktober 2016 unter der Betreuung von Prof. Dr. Philipp Vana angefertigt und ist Teil des Sonderforschungsbereiches 1073 „Atomic scale control of energy conversion“.

Die vielfältige Unterstützung und Hilfe die ich erfahren habe, hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Daher ist es mir wichtig, mit der Danksagung zu beginnen.

Zuerst möchte ich mich herzlichst bei meinem Betreuer Prof. Dr. Philipp Vana für die große Unterstützung und den wertvollen Austausch bedanken. Insbesondere dein Vertrauen in meine Fähigkeiten und die Freiheit, eigene Ideen verfolgen zu dürfen, motivierten mich stets neu und ermöglichten es mir, mich wissenschaftlich und persönlich weiterzuentwickeln.

Für die Übernahme der Zweit- und Drittbetreuung bedanke ich mich bei Prof. Dr. Konrad Samwer und Dr. Inke Siewert. Außerdem danke ich Prof. Dr. Michael Buback, Prof. Dr. Ricardo Mata und Dr. Florian Ehlers als Mitgliedern der Prüfungskommission.

Bei Jannik Wagner, Christian Roßner, Alex Groschopp, Dr. Sebastian Smolne, Dr. Julia Möhrke, Dr. Hendrik Kattner, Dr. Arne Wolpers und Dr. Bastian Ebeling bedanke ich mich sehr herzlich für die zahllosen Diskussionen, die stets eine große Bereicherung für meine Arbeit darstellten und zusätzlich für viel Spaß gesorgt haben. Insbesondere Jannik Wagner, Christian Roßner und Alex Groschopp danke ich außerdem für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bei Dr. Hans Peter Vögele bedanke ich mich für die vielen ausführlichen Diskussionen, sowie die gute Zusammenarbeit im MMC-Praktikum.

Ich hatte das Glück auf meinem Weg viele engagierte und talentierte Studenten betreuen zu dürfen, deren Lernfortschritte mich begeistert und weiter gebracht haben. Die Zusammenarbeiten mit Judith Steinhoff während ihrer Bachelorarbeit sowie Jannik Wagner, Sebastian Heise, Anna Blömer, Sinja Pagel, Niklas Frerichs und Torsten Fornefeld im Rahmen ihrer Abteilungspraktika haben meine Arbeit bereichert. Dafür möchte ich euch danken.

Dr. Brian Benicewicz danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Gruppe. Auch durch die außerordentliche Hilfsbereitschaft von Julia Pribyl, Yang Zheng, Kayley Hayat und Dr. Warren Steckle durfte ich zwei lehrreiche und unvergessliche Monate an der University of South Carolina in Columbia verbringen.

Außerdem danke meinen Bürokollegen Sandra Lotze, Heike Rohmann, Dr. Julia Möhrke, Dr. Jia Tian und Malte Kritzler-Kosch sowie den gesamten Arbeitsgruppen „Makromolekulare Chemie“ und „Technische und Makromolekulare Chemie“ für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Meinen Kooperationspartnern Prof. Marcus Müller, Marcel Langenberg, Florian Döring, Hendrik Schmidt, Thorsten Stolper und Shinsuke Kokubo danke ich für die spannende und immer lehrreiche Zusammenarbeit.

Für die administrative Unterstützung – insbesondere bei den bereichernden Dienstreisen nach Sitges und Columbia – danke ich Stefanie Kindler herzlich.

Abschließend möchte ich meiner Freundin Julia danken. Du hast stets für viel Abwechslung gesorgt und mir einen wertvollen Ausgleich geschaffen. Ich freue mich auf unseren gemeinsamen zukünftigen Weg.

Zusammenfassung

Durch die Funktionalisierung von Silica- und Gold-Nanopartikeln mit einem neu entwickelten photoschaltbaren Polymer wurden gezielt selbstorganisierte Architekturen aus Polymer-Nanokompositen aufgebaut.

Silica-Oberflächen wurden mit Transferagenzien für eine oberflächeninitiierte Reversible-Addition-Fragmentation-chain-Transfer (RAFT-) Polymerisation modifiziert und systematisch untersucht. Dazu wurden Mono-, Di- und Trialkoxysilylether als Ankergruppen in die chemische Struktur der RAFT-Agenzien integriert. Die Analyse von funktionalisierten planaren Substraten durch Rasterkraftmikroskopie hat gezeigt, dass di- und trifunktionelle Ankergruppen als vernetzte Aggregate auf der Oberfläche gebunden werden, wenn die Immobilisierung in Toluol durchgeführt wird. Als Ursache dafür wurde durch dynamische Lichtstreuung (DLS) eine, im Vergleich zur Reaktion mit der Oberfläche, schnellere Aggregation der Ankergruppen identifiziert. Die Vernetzung konnte durch die Verwendung von 1,2-Dimethoxyethan als Lösungsmittel unterbunden werden, wodurch besser definierte Oberflächenstrukturen erhalten wurden. Diese wurden ebenfalls durch Monoalkoxysilylether erreicht, die unabhängig vom Lösungsmittel keine Möglichkeit zur Vernetzung bieten. Die Charakterisierung funktionalisierter sphärischer Silica-Nanopartikel mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestätigte diese Ergebnisse. Dadurch wurde gezeigt, dass vernetzende Ankergruppen zu der Aggregation von Silica-Nanopartikeln führen.

An den funktionalisierten Partikeln wurden RAFT-Polymerisationen durchgeführt, deren Produkte durch Gelpermeationschromatographie

und Thermogravimetrie analysiert wurden. Dabei wurde gezeigt, dass die Beladungsdichte des Polymers nicht ausschließlich mit der Konzentration der RAFT-Agenzien auf der Oberfläche steigt, sondern vor allem mit deren Erreichbarkeit für Makroradikale. Zudem wurde festgestellt, dass der Anteil niedermolekularer Nebenprodukte unabhängig vom Aggregationsgrad der verwendeten Ankergruppen ist.

Nach diesen Prinzipien maßgeschneiderte Silica- und Gold-Nanopartikel wurden selektiv in einer mikrophasenseparierten Blockcopolymermatrix dispergiert und mittels TEM analysiert. Erstmals konnten RAFT-Polymer-funktionalisierte Silica-Nanopartikel gezielt in eine Phase integriert werden. Zusätzlich wurde beobachtet, dass selektiv Silica-Partikel mit kleinen Durchmessern aus der eingesetzten Größenverteilung eingebaut wurden.

Um aus diesen anorganischen Nanopartikeln photoschaltbare Nanokomposite aufzubauen, wurde ein neues photoschaltbares Polymer (PAzoPMA) entwickelt. Durch die reversible Licht-induzierte trans→cis-Isomerisierung der schaltbaren Azobenzol-Einheiten des Polymers, nimmt sowohl die molekulare Größe ab als auch das Dipolmoment deutlich zu. Diese Änderungen konnten durch Wasser-Kontaktwinkel-Analysen, DLS und Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie charakterisiert werden.

Durch die Funktionalisierung von Silica- bzw. Gold-Partikeln mit diesem Polymer wurden photoschaltbare Nanokomposite synthetisiert, indem PAzoPMA über RAFT-Agenzien an die Oberfläche gebunden wurde. Die Bestrahlung einer Dispersion dieser Hybridpartikel mit ultraviolettem Licht induzierte die trans→cis-Isomerisierung, die eine Selbstorganisation der Primärpartikel zur Folge hatte. Insbesondere funktionalisierte Gold-Nanopartikel aggregierten zu definierten, sphärischen Überstrukturen, was durch DLS und optische Absorptionsspektroskopie belegt wurde. Durch letztere konnte außerdem gezeigt werden, dass der geschaltete Zustand länger stabil ist als bei bisher literaturbekannten Systemen mit Kleinmolekülen als Photoschalter. Eine weitere Stärke des entwickelten Systems wurde mittels TEM-Analyse verdeutlicht. Die über die molare Masse des PAzoPMAs in der Partikelhülle einstellbaren Abstände der Primärpartikel, innerhalb dieser Überstrukturen, belegen das große Potential des Systems.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Motivation	1
2	Polymer–Silica-Hybridnanopartikel	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Grundlagen der RAFT-Polymerisation an Oberflächen.....	6
2.2.1	Der RAFT-Mechanismus	6
2.2.2	RAFT-Polymere an Oberflächen.....	8
2.3	Strategien zur RAFT-Polymerisation an Silica-Oberflächen.....	11
2.4	Einfluss der Ankergruppe auf oberflächeninitiierte RAFT- Polymerisationen.....	12
2.4.1	Strukturen an planaren Oberflächen.....	16
2.4.2	Funktionalisierung von Silica-Nanopartikeln	19
2.4.3	Beladungsdichten von RAFT-Agenzien	22
2.4.4	Polymerisationen an Silica-Nanopartikeln.....	23
2.4.5	Thermogravimetrische Analyse.....	27
2.5	Schlussfolgerungen	30
3	Phasenselektive Einlagerung von Nanopartikeln in Blockcopolymeren.....	31
3.1	Einleitung	31
3.2	Grundlagen von Blockcopolymer-Nanokompositen	33
3.2.1	Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren.....	33
3.2.2	Strategien zur phasenselektiven Dispersion von Nanopartikeln in Polymer	35
3.3	Phasenselektive Dispersion von Nanopartikeln.....	38

3.3.1	Gold-Nanopartikel.....	39
3.3.2	Silica-Nanopartikel.....	43
3.4	Schlussfolgerungen.....	49
4	Photoschaltbares Polymer.....	51
4.1	Einleitung.....	51
4.2	Die Azobenzol-Einheit als Photoschalter.....	52
4.3	Entwicklung und Charakterisierung von photoschaltbarem Polymer.....	55
4.3.1	Design eines photoschaltbaren Monomers.....	55
4.3.2	Thermische Relaxationskinetik.....	57
4.3.3	Photoschaltbare Polaritäten.....	60
4.3.4	Photoschaltbare Dimensionen.....	63
4.3.5	Photoschaltbare Blockcopolymer.....	66
4.4	Schlussfolgerungen.....	70
5	Photoschaltbare Nanokomposite.....	73
5.1	Einleitung.....	73
5.2	Photoschaltbare Silica-Nanokomposite.....	75
5.3	Photoschaltbare Gold-Nanokomposite.....	79
5.3.1	Relaxationskinetik der Hybridpartikel.....	80
5.3.2	Licht-induzierte Selbstorganisation.....	83
5.4	Schlussfolgerungen.....	88
6	Fazit.....	91
7	Ausblick.....	93
8	Experimentelles.....	97
8.1	Materialien.....	97
8.2	Instrumente.....	97
8.2.1	Rasterkraftmikroskopie.....	97
8.2.2	Gelpermeationschromatographie.....	98
8.2.3	Dynamische Lichtstreuung.....	98
8.2.4	Massenspektrometrie.....	99
8.2.5	Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie.....	99
8.2.6	Kernspinresonanzspektroskopie.....	100
8.2.7	Transmissionselektronenmikroskopie.....	100

8.2.8	Thermogravimetrische Analysen	101
8.2.9	Optische Absorptionsspektroskopie	101
8.2.10	Kontaktwinkel-Analyse	102
8.3	Synthesen	102
8.3.1	Synthese von RAFT-Agenzien	102
8.3.2	Aktivierung von 4-Cyano-4-(dithiobenzoat)pentansäure....	106
8.3.3	Synthese des photoschaltbaren Monomers	106
8.4	Darstellung von Nanopartikeln	108
8.4.1	Silica-Nanopartikel	108
8.4.2	Gold-Nanopartikel	108
8.5	Funktionalisierung von Oberflächen	108
8.5.1	Immobilisierung von RAFT-Agenzien mit Ankergruppe ...	108
8.5.2	Immobilisierung von RAFT-Agenzien ohne Ankergruppe.	109
8.5.3	Immobilisieren von Polymer auf Gold	109
8.6	Polymerisationen	110
8.6.1	Oberflächeninitiierte Polymerisationen von n-Butylacrylat	110
8.6.2	Oberflächeninitiierte Polymerisation von Styrol.....	110
8.6.3	Oberflächeninitiierte Polymerisation von AzoPMA	110
8.6.4	Polymerisation von AzoPMA in Lösung.....	111
8.6.5	Polymerisation von Styrol in Lösung.....	111
8.7	Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren	112
8.7.1	PS-b-PMMA	112
8.7.2	PAzoPMA-b-PBA.....	112
8.8	Licht-induzierte Selbstorganisation	112
Anhang.....		113
Anhang A Bestimmung von Relaxationsgeschwindigkeitskoeffizienten.....		115
Anhang B Reversibilität der Licht-induzierten Selbstorganisation..		117
Anhang C Abkürzungsverzeichnis		119
Literaturverzeichnis		123
Der Autor.....		141

1 Einführung und Motivation

Die Entdeckung und Entwicklung neuer Materialien ist eng mit wesentlichen Fortschritten der Menschheitsgeschichte verknüpft. Aus diesem Grund werden die wichtigsten frühgeschichtlichen Epochen nach den Werkstoffen benannt, die diese Zeit dominierten. Die wohl bekanntesten Beispiele dafür sind die Stein-, Bronze- und Eisenzeit. Während in der Steinzeit vorwiegend Materialien wie Holz, Ton und Stein verwendet wurden, eröffnete das Legieren von Zinn mit Kupfer in der Bronzezeit neue technologische und kulturelle Möglichkeiten.¹ Ein weiterer kultureller Fortschritt gelang durch die Verbreitung von Eisen und Stahl, die den Beginn der Eisenzeit markiert. Auch in der Moderne wird die Verbindung zwischen neuen Materialien und technologischem Fortschritt deutlich. Durch die Entwicklung von beispielsweise Silicium als Halbleitermaterial wurde die Mikroelektronik revolutioniert, mit der Folge immer leistungsfähigerer Computer, die heute die technologische Basis der modernen Gesellschaft bilden. Der Zusammenhang zwischen technologischem Fortschritt und neuen Materialien demonstriert, wie wichtig deren Entwicklung und die Vertiefung des Verständnisses über diese ist.

Sehr bedeutende – und im historischen Kontext relativ junge – Materialien sind synthetische Polymere. Durch hohe Kosteneffizienz und Vielseitigkeit haben Polymere die technologischen Grenzen in einem breiten Spektrum von Einsatzmöglichkeiten wie z.B. im Transportwesen, in der Verpackungsindustrie und in der Medizintechnik erweitert. Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Entwicklung neuer Materialien auf dem Gebiet der Polymer-Nanokomposite. Diese bestehen aus Polymeren und Füllstoffen mit Größen von ca. 1 bis 100 nm. Für die Weiterentwicklung und das Maßschneidern von deren Materialeigenschaften können sowohl die Polymermatrix als auch die Füllstoffe den Anforderungen angepasst werden.

Durch Mischen verschiedener (Homo-) Polymere – analog zum oben beschriebenen Legieren von Metallen – können Eigenschaften miteinander kombiniert werden. Ähnlich dazu kombinieren auch Copolymere, bei denen verschiedene Monomere in dasselbe Makromolekül integriert werden, die Eigenschaften verschiedener Polymere. Sowohl Mischungen als auch Copolymere finden Anwendung z.B. in der Elektro- und Bauindustrie.² Neben der Zusammensetzung ist die makromolekulare Architektur entscheidend für die physikalischen Eigenschaften des Materials. Durch Synthesestrategien wie z.B. Reversible Deactivation Radical Polymerization- (RDRP-) Techniken kann eine Vielzahl von Architekturen realisiert werden. Es können z.B. lineare,³⁻⁶ zyklische,⁷⁻⁹ vernetzte¹⁰⁻¹² oder sternförmige¹³⁻¹⁵ Polymere mit definierten molaren Massen synthetisiert werden.¹⁶

Das Design von Nanopartikeln als Füllstoffe zur Verwendung in Polymer-Nanokompositen ist ebenfalls entscheidend für die Eigenschaften des Kompositmaterials. Dabei haben sowohl das Material als auch die Form der Partikel Einfluss auf die Eigenschaften des Kompositmaterials. Häufig verwendete Materialien sind z.B. Silica,¹⁷⁻¹⁹ Eisenoxid,²⁰⁻²² Kohlenstoff²³⁻²⁵ oder Gold.^{5,13,26-28} Diese finden in Verbindung mit Polymer unter Anderem Anwendung in Folien, Lacken, Dämm- und Füllstoffen, Farben und Kosmetik-Artikeln.²⁹ Die Formen dieser Partikel sind ebenfalls äußerst vielseitig. Neben sphärischen Partikeln³⁰⁻³² gibt es auch Stäbe,^{33,34} Drähte,^{35,36} Rohre³⁷⁻³⁹ und Scheiben^{40,41} auf der Nanometerskala.

Damit wird deutlich, dass diese Materialklasse sehr viele Kombinationsmöglichkeiten bietet, die Materialeigenschaften nach Bedarf maßzuschneidern. Das Ziel dieser Arbeit ist es, neue photoschaltbare Polymer-Nanokomposite zu entwickeln. Diese Entwicklung ist wichtig, weil Nanokomposite, wie oben beschrieben, in vielen Bereichen angewandt werden. Photoschaltbare Materialien bieten zusätzlich den Vorteil, dass gleich zwei verschiedene Anforderungsprofile durch dasselbe Material bedient werden können. Durch Bestrahlung mit Licht kann das Material seine Eigenschaften ändern und somit den jeweiligen Anforderungen angepasst werden.⁴² Diese Änderungen sind reversibel, sodass nach Bedarf zwischen den gewünschten Eigenschaften geschaltet werden kann. Die entwickelten photoschaltbaren Nanokomposite in dieser Arbeit dienen dazu neue

nanoskalige Architekturen herzustellen, die es ermöglichen fundamentale Prozesse im Nanokosmos zu studieren.

So lautet die Kernfrage dieser Arbeit: Wie können maßgeschneiderte Nanoarchitekturen hergestellt und gezielt durch Licht verändert werden? Die Strategie zur Beantwortung dieser Frage baut im Wesentlichen auf zwei Säulen auf: i) Die Funktionalisierung von Nanopartikeln und ii) dem Design eines photoschaltbaren Polymers. Dazu wird zunächst die Funktionalisierung von Silica-Nanopartikeln untersucht und in der Folge angewandt, um Nanopartikel phasen-selektiv in mikrophasenseparierte Blockcopolymere zu integrieren. Außerdem wird ein photoschaltbares Polymer auf Basis von Azobenzol-Einheiten entwickelt, dessen Verankerung auf Nanopartikeln im Anschluss ein neues photoschaltbares Polymer-Nanokompositmaterial liefert.

i) Für die Funktionalisierung von Nanopartikeln werden oberflächeninitiierte radikalische Polymerisationen an Silica-Nanopartikeln durchgeführt. Dafür wird, wie auch in den folgenden Kapiteln, die Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT-) Polymerisation verwendet. Verschiedene Ankergruppen zur Immobilisierung auf Silica-Oberflächen werden in die chemische Struktur der verwendeten RAFT-Agenzien integriert, um deren Einfluss auf oberflächeninitiierte Polymerisationen zu untersuchen. Das detaillierte Verständnis dieser grundlegenden Zusammenhänge erlaubt es anschließend, die molare Masse und Beladungsdichte von Polymeren an Nanopartikeln maßzuschneidern. Die Anordnung dieser modifizierten Nanopartikel innerhalb einer mikrophasenseparierten Blockcopolymermatrix wird analysiert.

ii) Die zweite wichtige Säule dieser Arbeit ist die Entwicklung von photoschaltbarem Polymer. Die Licht-induzierten Eigenschafts-änderungen dieses, auf Azobenzol basierenden, Polymers werden systematisch charakterisiert.

Abschließend wird demonstriert, wie neue photoschaltbare Polymer-Nanokomposite synthetisiert werden, indem Silica- und Gold-Nanopartikel mit dem entwickelten Polymer funktionalisiert werden.

2 Polymer–Silica-Hybridnanopartikel¹

2.1 Einleitung

Polymer Nanokomposite mit anorganischen Füllstoffen sind aufgrund ihrer vielversprechenden Eigenschaften immer mehr in den Fokus der Materialforschung gerückt.^{23,43–45} Kompositmaterialien bestehen aus einem Material, das als Matrix dient, in die ein Füllstoff eingearbeitet wird, der die Materialeigenschaften im Vergleich zur reinen Matrix deutlich verändert. Dieses Prinzip ist auch in der Natur häufig vertreten. Holz besteht beispielsweise aus Cellulose Fasern in einer Matrix aus Lignin und Knochen aus einer festen organischen Collagen Matrix, in die harte Hydroxyapatit-Domänen eingebaut sind.⁴⁶ Werden Nanopartikel als Füllstoffe verwendet, wird von Nanokompositen gesprochen. Durch die große spezifische Oberfläche von Nanopartikeln haben diese auch bei geringen Massenanteilen großen Einfluss auf die Eigenschaften wie z.B. die Steifigkeit des Kompositmaterials.^{1,47,48}

Aufgrund ihrer Verfügbarkeit und ihrer vielseitigen industriellen Nutzung, beispielsweise als verstärkender Füllstoff, gehören Silica-Nanopartikel zu den in der Literatur am häufigsten untersuchten.^{49–54} Um die Eigenschaften des Kompositmaterials wie gewünscht einzustellen, ist es wichtig die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Füllstoff und Matrix zu verstehen.⁵⁵ Die Oberfläche von Silica ist durch ihre polaren Hydroxy-Gruppen nicht kompatibel mit den meisten organischen Polymeren. Das führt zu Aggregation der

¹ Mit der Erlaubnis durch den John Wiley and sons-Verlag wurden Teile dieses Kapitels übernommen aus Huebner, D.; Koch, V.; Ebeling, B.; Mechau, J.; Steinhoff, J. E.; Vana, P. J. *Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2015, 53, 103–113.

Nanopartikel und damit zur Reduzierung der Oberfläche und Trennung von der Matrix. Häufig werden Polymere kovalent an die Oberfläche gebunden, um die Partikel vor Aggregation zu schützen und damit dispergiert zu halten sowie die Kompatibilität herzustellen. Aufgrund dieser Funktionalisierung und der damit einhergehenden van-der-Waals-Wechselwirkungen und Verknäulungen von Makromolekülen, wird ein größerer Einfluss auf die Materialeigenschaften genommen, als bei nicht-funktionalisierten Partikeln.^{48,56}

Für die Funktionalisierung von Oberflächen mit Polymeren werden meist oberflächeninitiierte RDRP-Techniken verwendet.¹⁷ Dabei werden entweder die Kontrollagenzien oder Initiatoren auf der Oberfläche immobilisiert. Für Silica-Oberflächen werden dafür meistens Silylether als Ankergruppen in die Initiatoren oder Kontrollagenzien integriert.⁵⁴ Diese können dann eine kovalente Siloxy-Bindung mit der Oberfläche bilden. Nach diesem Prinzip wurde sowohl bei Nitroxid-vermittelten Polymerisationen (NMP)⁵⁷ als auch bei Atom-Transfer radikalischen Polymerisationen (ATRP)⁵⁸ Polymer an die Oberfläche gebunden. In dieser Arbeit wurde die RAFT-Polymerisation als Methode zur Funktionalisierung von Silica-Nanopartikeln verwendet.^{18,19,30,59} Die funktionalisierten Oberflächen wurden durch Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic force microscopy, AFM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), dynamische Lichtstreuung (DLS) und thermogravimetrische Analyse (TGA) charakterisiert. Die Analyse des oberflächengebundenen Polymers erfolgte durch Gelpermeationschromatographie (GPC).

2.2 Grundlagen der RAFT-Polymerisation an Oberflächen

2.2.1 Der RAFT-Mechanismus

Bei einer RAFT-Polymerisation wird einem Polymerisationssystem neben Monomer, Initiator und gegebenenfalls Lösungsmittel noch ein RAFT-Agens zugefügt. Ein RAFT-Agens basiert in den meisten Fällen auf einer Dithioester- oder Trithiocarbonat Verbindung (Abbildung 1).

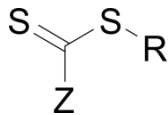
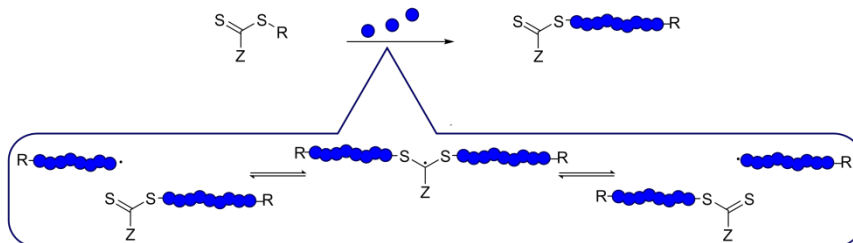


Abbildung 1. Schematische Struktur eines RAFT-Agens.



Schema 1. Schematischer Mechanismus des Hauptgleichgewichts einer RAFT-Polymerisation.

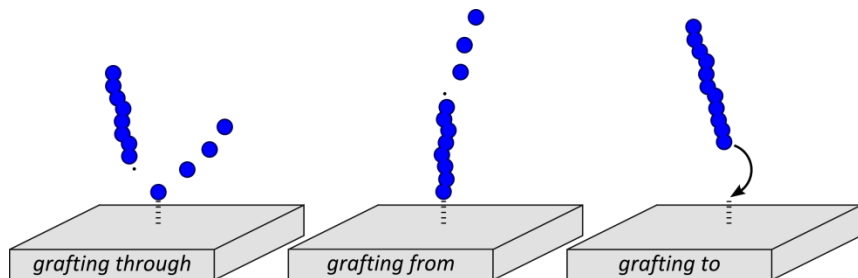
Radikale der Polymerisationsmischung wie z.B. propagierende Ketten können an die C-S-Doppelbindung des RAFT-Agens addieren (Schema 1). Das dabei entstehende Intermediatradikal wird durch die Z-Gruppe stabilisiert. Typische Z-Gruppen sind z.B. Alkanthiole oder ein Phenyl-Rest. Die R-Gruppe ist eine radikalische Abgangsgruppe, die strukturell häufig mit dem zu polymerisierenden Monomer verwandt ist. Im sogenannten Vorgleichgewicht wird das Intermediatradikal entweder das zuvor addierte Radikal oder die R-Gruppe als Radikal fragmentieren. Das Radikal der fragmentierten R-Gruppe kann im Anschluss eine weitere Kette initiieren. Im Hauptgleichgewicht haben bereits alle R-Gruppen eine propagierende Kette gestartet. Diese Makroradikale addieren an die RAFT-Gruppe und sind dadurch reversibel deaktiviert. Sie können erst weiter propagieren, wenn ein zweites Makroradikal mit der RAFT-Funktion reagiert und damit die erste Kette wieder freisetzt (Schema 1). Durch diese reversible Deaktivierung wachsender Makromoleküle und den ständigen Transfer der propagierenden Radikalfunktion von einem zum anderen, wachsen alle Makromoleküle mit der gleichen Wahrscheinlichkeit. So haben alle Ketten ähnliche molare Massen und weisen daher eine schmale Molmassenverteilung auf. Am Ende der Reaktion ist die Polymerkette also effektiv zwischen der RAFT- und der R-Gruppe insertiert worden.

2.2.2 RAFT-Polymere an Oberflächen

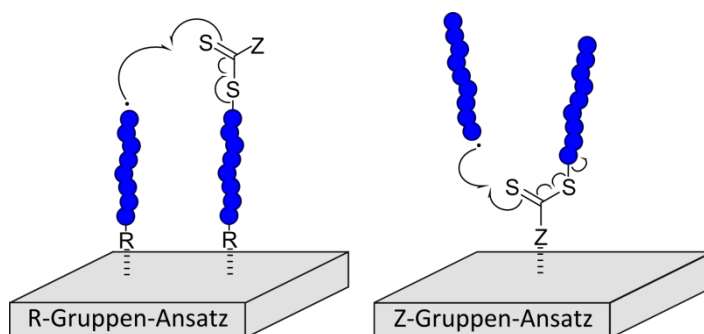
Um Oberflächen mit Polymer zu beschichten, werden prinzipiell drei Ansätze unterschieden (Schema 2). Beim grafting-through-Ansatz werden Monomere an die Oberfläche gebunden. Propagierende Ketten aus der Lösung können während der Polymerisation oberflächen-gebundene Monomere addieren und somit die gesamte Kette mit der Oberfläche verbinden.⁶⁰ An jeder verankerten Einheit sind zwei Kettenreste gebunden. Wenn in eine Kette mehrere Ankerpunkte integriert werden, bilden sich Schlaufen auf der Oberfläche. Die Struktur des Polymerfilms auf der Oberfläche ist bei diesem Ansatz daher schwer zu kontrollieren.⁶¹

Bei dem grafting-from-Ansatz wachsen Polymere direkt von der Oberfläche aus (Schema 2, Mitte). Dazu werden Initiatoren oder Kontrollagenzien – z.B. RAFT-Agenzien – auf der Oberfläche immobilisiert. Bei diesem Ansatz sind höhere Beladungsdichten zugänglich. Die Charakterisierung des Polymers ist jedoch schwieriger, weil es zunächst von der Oberfläche abgelöst werden muss.⁶⁰

Bei dem grafting-to-Ansatz werden zuvor präparierte Polymere an eine Oberfläche gebunden (Schema 2, rechts). Ein Vorteil dieser Methode ist, dass die Polymere vor der Verankerung an der Oberfläche gut charakterisiert werden können, ohne sie aufwendig von der Oberfläche spalten zu müssen. Je nach Effizienz der verwendeten Verankerungsreaktion sind mitunter nur relativ kleine Beladungsdichten zugänglich.



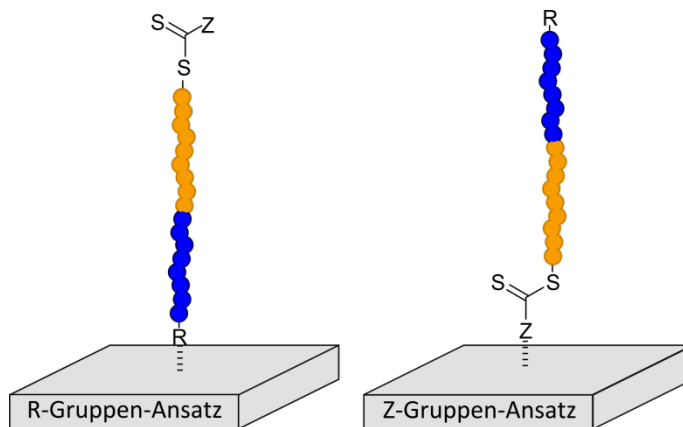
Schema 2. Mechanismen unterschiedlicher Prinzipien zur kovalenten Verknüpfung von Polymer an Oberflächen.



Schema 3. Schematische Mechanismen der oberflächeninitiierten RAFT-Polymerisation nach dem R- und Z-Gruppen Ansatz.

Durch sterische Abschirmung von bereits verankerten Ketten kann die Immobilisierung von weiteren behindert werden.⁶⁰ Abhängig von der Art der Oberfläche werden RAFT-Polymerisationen meist in Verbindung mit der grafting-to- oder grafting-from-Methode angewandt. So wird im Fall von Goldoberflächen der grafting-to-Ansatz gewählt, weil dieser durch die hohe Affinität der RAFT-Gruppe zur Oberfläche eine effiziente Beladung mit hoher Dichte ermöglicht.⁶² Bei Oxidoberflächen wie Silica wird meist der grafting-from-Ansatz gewählt.¹⁷ Die RAFT-Polymerisation bietet dabei gegenüber anderen reversibel deaktivierten radikalischen Polymerisationen eine zusätzliche Gestaltungsmöglichkeit. Das RAFT-Agens kann sowohl über die R- als auch über die Z-Gruppe an die Oberfläche gebunden werden (Schema 3). Auch die Immobilisierung des Initiators an der Oberfläche ist möglich.⁶³ Dabei gehen zum Teil die Vorteile einer RAFT-Polymerisation, wie z.B. niedrige Dispersitäten, verloren, weil durch den kontinuierlichen Initiierungsprozess ständig neue Ketten auf der Oberfläche starten.⁶⁰

Wird die R-Gruppe eines RAFT-Agens auf der Oberfläche verankert, so entsteht nach der Addition eines Radikals an die RAFT-Gruppe und anschließender Fragmentierung der R-Gruppe ein oberflächengebundenes Radikal. Dieses Radikal kann Monomere addieren wodurch die Kette von der Oberfläche wächst. Die RAFT-Gruppe wird entweder an ein anderes oberflächengebundenes Radikal oder ein freies Radikal aus der Lösung addiert. Somit entfernt sich die RAFT-Gruppe im Lauf der Polymerisation stets von der Oberfläche (Schema 3).



Schema 4. Ausrichtungen von Block A (blau) und Block B (orange) im oberflächengebundenen Blockcopolymer; polymerisiert nach dem R- und Z-Gruppen-Ansatz.

Wird die Z-Gruppe an die Oberfläche gebunden, ergibt sich ein anderer Mechanismus. Addiert ein Radikal aus der Lösung an die RAFT-Gruppe, so wird die R-Gruppe als Radikal in die Lösung abgegeben während die RAFT-Gruppe an der Oberfläche gebunden bleibt. Somit propagieren alle Ketten ausschließlich in Lösung und binden während der Polymerisation immer wieder reversibel über das RAFT-Agens an die Oberfläche (Schema 3). Sämtliche Ketten, die an der Oberfläche gebunden sind, liegen somit reversibel deaktiviert vor. Durch diesen Mechanismus wird der Z-Gruppen-Ansatz in der Literatur sowohl als grafting-from- als auch als grafting-to-Methode klassifiziert.

Durch den ständigen Austausch von Ketten aus der Lösung mit der Oberfläche weisen die Polymere aus der Lösung die selbe Molmassenverteilung wie die der Oberfläche auf. Der Z-Gruppen-Ansatz eröffnet der RAFT-Polymerisation eine weitere Möglichkeit, die keine andere RDRP-Technik bietet. Bei der Polymerisation von Blockcopolymeren ist die Blockreihenfolge immer an die Stabilität der monomerzentrierten Radikale gebunden. So müssen etwa Methacrylate polymerisiert werden (Block A), bevor das Polymer durch einen weiteren Block aus Acrylaten (Block B) erweitert werden kann. Durch die oben beschriebenen Mechanismen wird beim R-Gruppen Ansatz der RAFT-Polymerisation und allen anderen oberflächeninitiierten RDRP-

Techniken stets Block A der oberflächennahe Block sein. Nur der Z-Gruppen-Ansatz der RAFT-Polymerisation bietet die Möglichkeit Block B näher an die Oberfläche zu binden (Schema 4). Je nach gewünschter Blockreihenfolge ist daher die R- oder Z-Gruppe eines RAFT-Agens auf der Oberfläche zu verankern.

Da die Polymere beim Z-Gruppen-Ansatz über die RAFT-Gruppe an die Oberfläche gebunden sind, können diese sehr leicht durch z.B. Radikale im Überschuss oder Aminolyse der RAFT-Gruppe von der Oberfläche gespalten werden. Bei ersterer Variante bleibt die RAFT-Gruppe sogar intakt und kann in einer weiteren Polymerisation verwendet werden. Das macht diesen Ansatz besonders interessant für industrielle Anwendungen.⁵⁹

2.3 Strategien zur RAFT-Polymerisation an Silica-Oberflächen

Um eine RAFT-Polymerisation an Silica-Oberflächen durchzuführen, müssen RAFT-Agenzien an die Oberfläche gebunden werden. Dabei bietet nur eine kovalente Bindung zwischen RAFT-Agens und Oberfläche ausreichend Stabilität, damit das Polymer dauerhaft an der Oberfläche gebunden bleibt. Wie viele Oxidoberflächen ist auch die Silica-Oberfläche mit Hydroxy-Gruppen (Silanol-Gruppen) besetzt. Als Ankergruppe zur Bindung organischer Moleküle an Silica, steht eine Vielzahl von Funktionalitäten bereit. Neben Phosphonaten,⁶⁴ Carboxylaten,⁶⁵ Catecholen,⁶⁶ und Aminen,⁶⁷ werden vor allem Silane verwendet.⁶⁸ Im Vergleich zu den anderen Ankergruppen binden Silane schnell und daher sehr effizient an die Oberfläche.⁶⁹ Typischerweise tragen die verwendeten Silane ein bis drei funktionelle Gruppen, die die Bindung zur Oberfläche ermöglichen. Häufig sind das gute Abgangsgruppen, wie z.B. Chloride⁷⁰ oder Alkoxy-Gruppen,^{19,30,59,63} die durch Hydrolyse intermediäre Hydroxysilane bilden, die mit der Oberfläche kondensieren können.

Es gibt zwei prinzipielle Strategien, um ein RAFT-Agens über ein Silan an eine Silica-Oberfläche zu binden. Entweder wird ein Silan als Ankergruppe bereits bei der Synthese in die chemische Struktur des RAFT-Agens integriert³⁰ oder die Oberfläche wird mit einem Silan bedeckt, das eine weitere funktionelle Gruppe trägt. Diese kann im

Anschluss mit einem (aktivierten) RAFT-Agens aus der Lösung reagieren (Kapitel 5.2).³¹ Die Vorteile des ersten Ansatzes sind, dass das RAFT-Agens vor der Polymerisation sehr gut charakterisiert werden kann und die Oberfläche ausschließlich mit dem RAFT-Agens funktionalisiert ist. Der Nachteil besteht darin, dass die Synthese dieser RAFT-Agenzien deutlich aufwendiger ist als die herkömmlicher RAFT-Agenzien ohne Ankergruppe.³⁰

Die Vorteile der zweiten Methode bestehen darin, dass auch kommerziell erhältliche RAFT-Agenzien in einer sehr effizienten Reaktion aktiviert und z.B. mit einer Amin-funktionalisierten Oberfläche umgesetzt werden können. Dabei ist die Synthese effizienter als bei der ersten Methode, aber es können unerwünschte, nicht umgesetzte funktionelle Gruppen, wie z.B. Amine, an der Oberfläche zurück bleiben.

In dieser Arbeit wurden beide Methoden verwendet. Zunächst wird in diesem Kapitel die erste Methode benutzt, um den Einfluss der Ankergruppen auf das erhaltene Polymer zu untersuchen.

2.4 Einfluss der Ankergruppe auf oberflächeninitiierte RAFT-Polymerisationen

In diesem Abschnitt wird systematisch der Einfluss verschiedener Ankergruppen, die verwendet werden, um RAFT-Agenzien an Silica-Oberflächen zu binden, auf das oberflächengebundene Polymer untersucht. Dabei liefern AFM und TEM Erkenntnisse über immobilisierte RAFT-Agenzien. Deren Einfluss auf Beladungsdichten und Molmassenverteilungen der Polymere wird mittels TGA und GPC untersucht.

In die chemische Struktur der verwendeten RAFT-Agenzien wurden verschiedene Ankergruppen integriert, um deren Einfluss auf das oberflächengebundene Polymer zu untersuchen. Diese Methode wurde der Funktionalisierung der Oberfläche und der anschließenden Reaktion mit einem aktivierten RAFT-Agens vorgezogen, weil der Einfluss verbleibender anderer funktioneller Gruppen komplett ausgeschlossen werden sollte. Somit sind gefundene Unterschiede

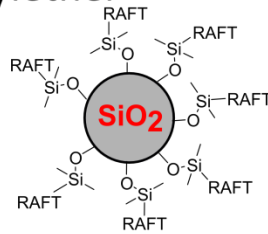
ausschließlich auf den Effekt der Ankergruppe und nicht etwa auf verschiedene Gehalte an verbleibenden anderen Funktionalitäten zurückzuführen.

Als Ankergruppen für Silica-Nanopartikel werden häufig Trimethoxy- oder Triethoxysilylether verwendet. Diese Ankergruppen können ein bis drei Bindungen mit der Oberfläche eingehen, aber auch untereinander reagieren. Letzteres führt zu dreidimensionalen Netzwerken (Abbildung 2c) und schlecht definierten Oberflächenbelastungen.⁶⁹ Ein einfacher Weg dieses Problem zu umgehen, ist die Verwendung von Di- oder Monoalkoxysilylethern als Ankergruppen. Während die intermolekulare Reaktion von Dialkoxysilylethern zu linearen Aggregaten (Abbildung 2b) führt, werden bei Monoalkoxysilylethern lediglich Dimere als Nebenprodukt erhalten, die nicht an die Oberfläche gebunden werden und somit leicht entfernt werden können (Abbildung 2a). Zudem sind Monoalkoxysilylether reaktiver und können daher noch effizienter an Oberflächen immobilisiert werden.^{71,72}

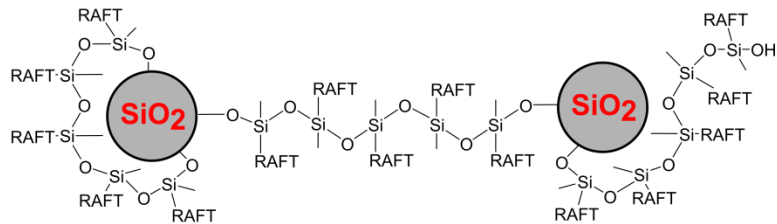
Monoalkoxysilylether wurden bereits als Ankergruppen in RAFT-Polymerisationen,³¹ NMP⁷³ und ATRP⁷⁴ verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde zum ersten Mal der Z-Gruppen-Ansatz mit dieser Ankergruppe durchgeführt.³⁰ Die Herausforderung dabei ist die Synthese von RAFT-Agenzien mit einem Monoalkoxysilylether in der Z-Gruppe. Konventionelle Synthesestrategien wie z.B. Hydrosilylierung eines Alkens in Anwesenheit eines Übergangsmetallkatalysators, können nicht angewendet werden, weil die RAFT-Gruppe die Reaktionsbedingungen nicht tolerieren würde. Eine alternative Synthesestrategie wurde entwickelt, um Mono-, Di-, und Trialkoxysilylether als Ankergruppen zu vergleichen. Dabei sollen insbesondere die Oberflächenstruktur, Beladungsdichte und das Maß der Aggregation dieser Ankergruppen untereinander betrachtet werden. Auf diesen grundlegenden Betrachtungen basierend, wird der Einfluss der Ankergruppe auf die Eigenschaften des gebildeten Polymers untersucht.

Dazu wurden drei RAFT-Agenzien hergestellt, die mit Ausnahme ihrer Ankergruppen die gleiche Struktur aufweisen (Abbildung 3).

a) Monoalkoxysilylether



b) Dialkoxysilylether



c) Trialkoxysilylether

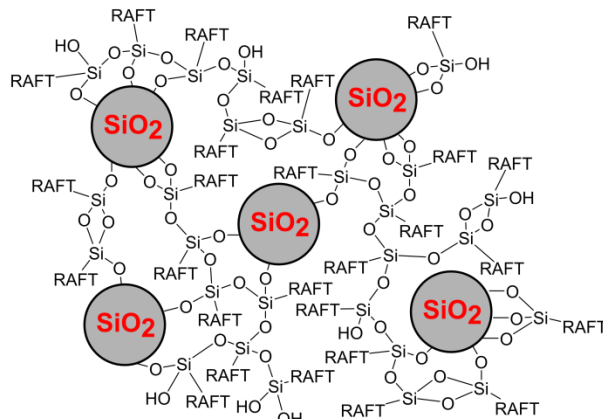


Abbildung 2. Schematische Strukturen von Silica-Nanopartikeln, die mit RAFT-Agenzien funktionalisiert wurden, die a) Mono- b) Di- und c) Trialkoxysilylether als Ankergruppen tragen.

Das RAFT-Agens BT^3PT wurde bereits in der Literatur verwendet, wobei gezeigt werden konnte, dass es die Polymerisation von Acrylaten – wie z.B. n-Butylacrylat (nBA) – kontrolliert.¹⁹ Nach diesem Vorbild wurden BM^1PT und BD^2PT synthetisiert.

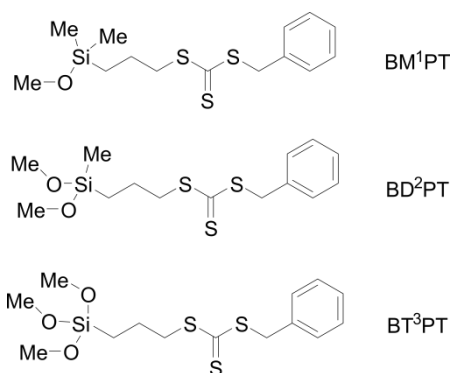


Abbildung 3. RAFT-Agenzien, die für Polymerisationen nach dem Z-Gruppen-Ansatz an Silica-Oberflächen verwendet wurden. Benzyl(3-(methoxydimethylsilyl)propyl)trithiocarbonat (BM¹PT), Benzyl(3-(dimethoxymethylsilyl)propyl)trithiocarbonat (BD²PT) und Benzyl(3-(trimethoxysilyl)propyl)trithiocarbonat (BT³PT).

Die Ankereinheiten wurden jeweils in die Z-Gruppen der RAFT-Agenzien integriert, weil mögliche Vernetzungen dieser Gruppen die Polymerisation deutlich stärker beeinflussen als es bei vernetzten R-Gruppen der Fall wäre. Beim Z-Gruppen-Ansatz müssen wachsende Ketten immer wieder an die Oberfläche diffundieren, um den degenerativen Kettentransfer zu ermöglichen. Die RAFT-Gruppen bleiben immer an der Oberfläche und nahe der vernetzten Strukturen, sodass die Diffusion zu den RAFT-Gruppen sterisch gehindert wird. Beim R-Gruppen Ansatz hingegen werden die RAFT-Gruppen immer leichter zugänglich, weil sie von der Oberfläche und somit von den vernetzten Strukturen weg wachsen.

Sind reinitiiierende R-Gruppen in Netzwerken eingeschlossen, können diese durch Reaktionsdiffusion während der Addition von Monomermolekülen aus den Poren hinaus wachsen. Daher ist für die Verankerung der R-Gruppe ein kleinerer Effekt auf das Polymerisationsverhalten zu erwarten, als bei dem in dieser Arbeit untersuchten Z-Gruppen-Ansatz.

Als Ankergruppen werden Methoxysilylether verwendet, weil diese aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs schneller hydrolysieren als Ethoxysilylether und damit effizienter an die Oberfläche binden. Chlorsilane sind noch reaktiver, aber deshalb auch deutlich

empfindlicher und aufwendiger zu synthetisieren.

Die synthetisierten RAFT-Agenzien wurden jeweils in zwei verschiedenen Lösungsmitteln an Silica-Nanopartikeln und planaren Siliciumdioxid-Oberflächen immobilisiert. Die Strukturen, die an letzteren erhalten wurden, wurden mittels AFM untersucht. An den funktionalisierten Silica-Partikeln wurde nBA polymerisiert und die erhaltenen Molmassenverteilungen wurden verglichen. Da die verwendeten RAFT-Agenzien bis auf die Ankergruppe identisch sind, können die gefundenen Unterschiede eindeutig auf deren Einfluss zurückgeführt werden.

2.4.1 Strukturen an planaren Oberflächen

Die untersuchten RAFT-Agenzien wurden sowohl in Toluol als auch in 1,2-Dimethoxyethan auf ein Silicium-Substrat immobilisiert. Das Substrat trägt eine native Oxidschicht, sodass die Oberflächenchemie ähnlich zu der von Silica-Nanopartikeln ist. Die erhaltenen AFM-Bilder sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Bilder a–c zeigen die Strukturen, die erhalten wurden, wenn 1,2-Dimethoxyethan als Lösungsmittel bei der Immobilisierung verwendet wurde. In allen Fällen ist zu erkennen, dass die RAFT-Agenzien in Gruppen, statt statistisch über die Oberfläche verteilt, verankert wurden. Das kann durch ein geringes Ausmaß an Selbstaggregation – bei tri- und difunktionellen Ankergruppen – sowie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den intermediären Hydroxysilylgruppen hervorgerufen werden.⁶⁹ Werden die Ankergruppen hydrolysiert, bilden die Silanolgruppen der Oberfläche Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxysilanen der Ankergruppen. Diese schwache Bindung hält die Ankergruppe nahe der Oberfläche und ermöglicht eine zweidimensionale Diffusion über die Oberfläche. Treffen dabei RAFT-Agenzien aufeinander werden diese über Wasserstoffbrückenbindungen der Ankergruppen und van-der-Waals-Wechselwirkungen der apolaren R-Gruppen zusammengehalten. Somit diffundieren immer größer werdende Einheiten über die Oberfläche, bis diese so groß sind, dass sie sehr langsam diffundieren. Durch die längere Verweilzeit werden die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ankergruppe und Oberfläche durch Eliminierung von Wasser zu einer kovalenten Bindung.⁶⁹

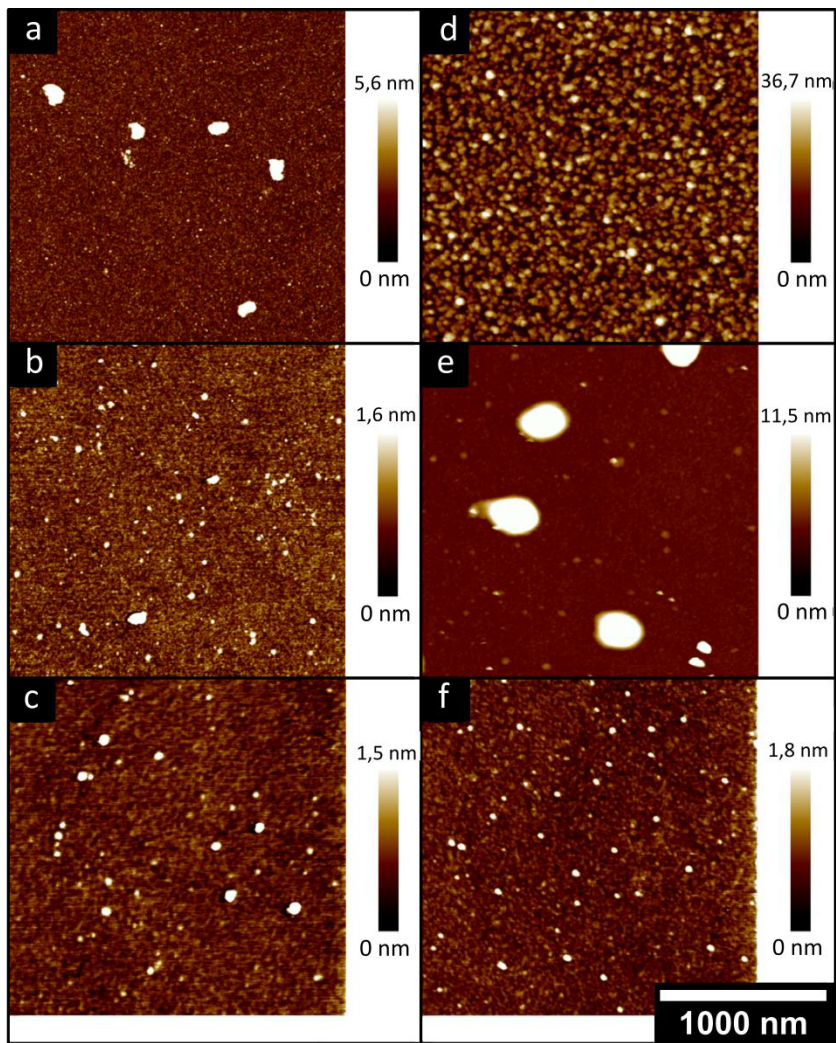


Abbildung 4. AFM-Bilder von Silicium-Substraten die mit BT³PT (a,d), BD²PT (b,e) und BM¹PT (c,f) in 1,2-Dimethoxyethan (a-c) und Toluol (d-f) funktionalisiert wurden. Der Maßstab gilt für alle Bilder.¹¹

¹¹ Die gezeigten AFM-Bilder wurden im Rahmen einer Kooperation für dieses Projekt freundlicherweise von Vanessa Koch gemessen.

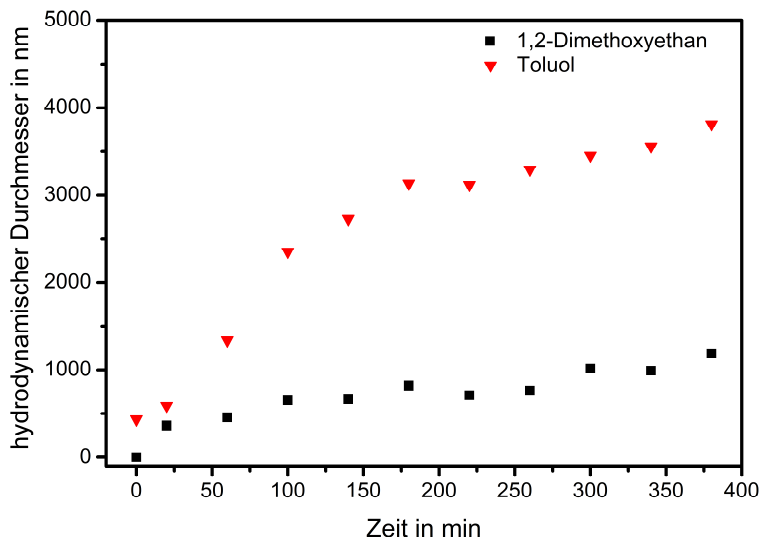


Abbildung 5. Änderung des hydrodynamischen Durchmessers von BT³PT-Aggregaten in Toluol und 1,2-Dimethoxyethan.

Es wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen BM¹PT, BD²PT und BT³PT festgestellt, wenn in 1,2-Dimethoxyethan immobilisiert wurde (Abbildung 4 a–c). Werden die RAFT-Agenzien dagegen in Toluol immobilisiert, sind deutliche Unterschiede zu erkennen (Abbildung 4 d–f). Mit der trifunktionellen Ankergruppe von BT³PT sind keine isolierten Gruppen mehr zu erkennen (Abbildung 4 d). Die Höhenskala bis zu 36 nm deutet an, dass eine geschlossene, dicke Schicht auf der Oberfläche verankert wurde. Das kann durch ein deutlich höheres Maß an Aggregation der Ankergruppen untereinander erklärt werden. Die weniger gut definierte Oberfläche lässt vermuten, dass die Aggregation der Ankergruppen in Toluol schneller als deren Immobilisierung erfolgt.

Um das zu untersuchen, wurde eine Lösung von BT³PT in Toluol und 1,2-Dimethoxyethan mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. Dabei wurde keine Oberfläche zur Verankerung zur Verfügung gestellt, sodass ausschließlich die Selbstaggregation in Lösung beobachtet wurde. Es ist zu erkennen, dass die BT³PT-Aggregate in Toluol und 1,2-Dimethoxyethan mit der Zeit größer werden (Abbildung 5). In Toluol bilden sich dabei größere Aggregate

als in 1,2-Dimethoxyethan. Auch die Geschwindigkeit der Selbstkondensation ist in Toluol höher als in 1,2-Dimethoxyethan. Damit werden die Erkenntnisse aus der AFM-Studie bestätigt, die für die Immobilisierung in Toluol größere Aggregate auf der Oberfläche zeigt.

Auch die Immobilisierung von BD²PT bestätigt dieses Verhalten (Abbildung 4 e). In Toluol werden durch Aggregation der Ankergruppen größere Strukturen auf der Oberfläche verankert als in 1,2-Dimethoxyethan. Aufgrund der geringeren Vernetzungsmöglichkeit der bifunktionellen Ankergruppe ist dieses Verhalten weniger stark ausgeprägt als bei BT³PT. Die erhaltenen Strukturen durch die Immobilisierung von BM¹PT sind in beiden Lösungsmitteln (Abbildung 4 c,f) sehr ähnlich. Das entspricht den Erwartungen, da BM¹PT keine Möglichkeit zur Vernetzung bietet. Es gibt nur die Möglichkeit an die Oberfläche zu binden oder ein Dimer zu bilden, welches nicht mehr verankert werden kann und bei der Aufreinigung entfernt wird.

Abschließend lässt sich aus diesen Erkenntnissen festhalten, dass Aggregation in Lösung auch bereits vor der Immobilisierung stattfindet. Die Wahl eines weniger hydrophoben Lösungsmittels unterdrückt diese Aggregation und ist somit ein Schlüssel zu wohldefinierten Oberflächenstrukturen bei bi- oder trifunktionellen Ankergruppen.

2.4.2 Funktionalisierung von Silica-Nanopartikeln

Die synthetisierten RAFT-Agenzien wurden nach dem gleichen Protokoll auf Silica-Nanopartikeln immobilisiert. Zu einer Suspension aus Silica-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 26 nm wurden die RAFT-Agenzien gegeben. Die Menge der RAFT-Agenzien wurde dabei jeweils so gewählt, dass ein Äquivalent Ankergruppe für eine Silanolgruppe zugegeben wird ($4,9 \text{ nm}^{-2}$).⁷⁵ Da bei der höchsten in der Literatur⁵⁴ erreichten Beladungsdichte für eine Monolage lediglich ein Siebtel der verfügbaren Silanolgruppen besetzt wird, entspricht die verwendete Menge an RAFT-Agens einem effektivem Überschuss. Dieser stellt sicher, dass die Oberfläche selbst bei einem hohen Maß an Aggregation nahezu komplett funktionalisiert wird.

Die funktionalisierten Partikel wurden durch TEM analysiert. Dazu wurden sowohl die in Toluol als auch die in 1,2-Dimethoxyethan funktionalisierten Partikel im Vakuum getrocknet und in 1,2-

Dimethoxyethan redispergiert, damit sämtliche Partikel vergleichbar blieben. 1,2-Dimethoxyethan wurde gewählt, weil es ein gutes Dispersionsmedium ist und aus dem Grund auch bei den späteren Polymerisationen verwendet wurde. Die TEM-Bilder (Abbildung 6 a–c) zeigen, dass sämtliche in 1,2-Dimethoxyethan funktionalisierten Partikel gut dispergiert vorliegen. Das spricht für ein geringes Maß an Ankergruppen-Aggregation, weil diese Aggregate auch Partikel miteinander vernetzen würden. Im Gegensatz dazu, können die Partikel, die mit BT³PT in Toluol funktionalisiert (Abbildung 6 d) wurden auch mit intensiver Ultraschall-Behandlung nicht gut dispergiert werden. Neben wenigen einzelnen Partikeln ist die Mehrzahl in Aggregaten mit Größen von mehreren Mikrometern gebunden. Das kann ebenfalls mit der verstärkten Selbstkondensation der Ankergruppen in Toluol erklärt werden und bestätigt somit die zuvor gezeigten Ergebnisse. Auch die mit BD²PT in Toluol funktionalisierten Partikel (Abbildung 6 e) zeigen Silica-Aggregate. Diese sind deutlich kleiner als bei BT³PT und der Anteil an einzelnen Partikeln im Vergleich zu den Aggregaten ist größer. Das ist auf die begrenzte Möglichkeit zur Aggregation der bifunktionellen Ankergruppe zurückzuführen. Noch deutlicher wird die begrenzte Aggregation im Fall von BM¹PT mit einer monofunktionellen Ankergruppe. Die in Toluol funktionalisierten Partikel (Abbildung 6 f) sind aufgrund fehlender Vernetzungsmöglichkeiten ebenso gut dispergiert, wie die in 1,2-Dimethoxyethan (Abbildung 6 c) funktionalisierten.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die TEM-Bilder bestätigen, was die AFM-Bilder angedeutet haben. Die beobachteten Tendenzen zur Aggregation der Ankergruppen sind an planaren Oberflächen vergleichbar mit denen an Silica-Nanopartikeln. In beiden Fällen kann das Maß an Aggregation nicht nur durch die Ankergruppe selber vorgegeben werden, sondern auch durch die Wahl des Lösungsmittels während der Immobilisierung.

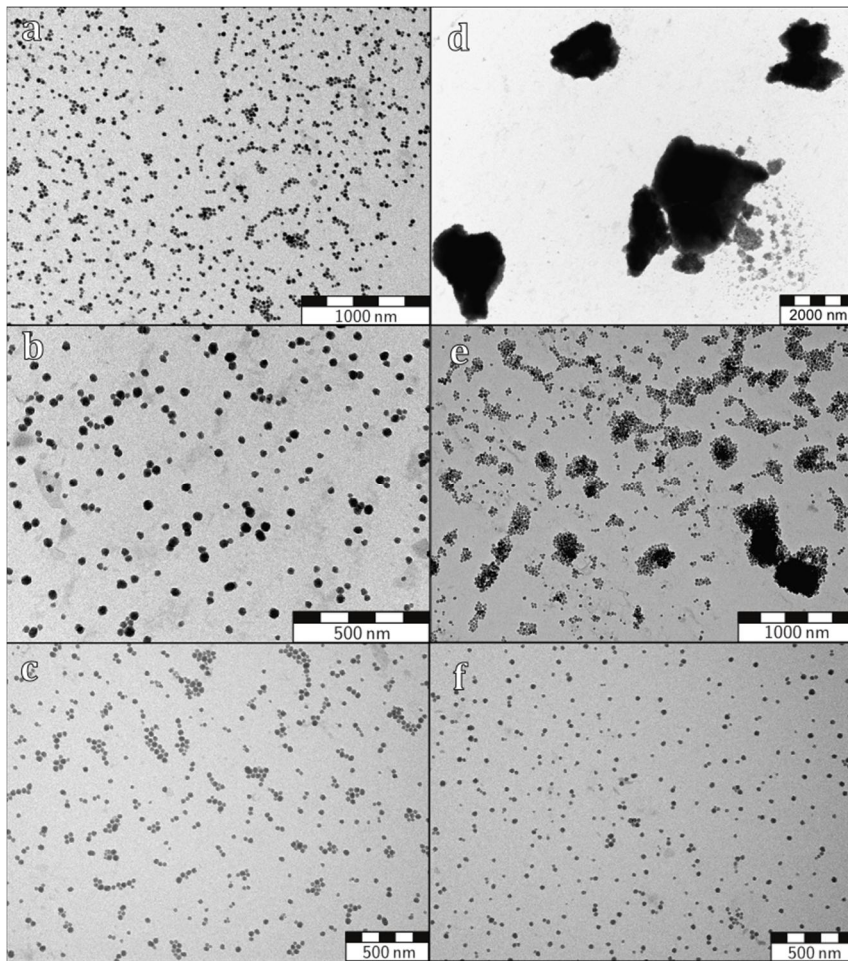


Abbildung 6. TEM-Aufnahmen von Silica-Nanopartikeln, die mit verschiedenen RAFT-Agenzien funktionalisiert wurden. Die Bilder zeigen Partikel, die in 1,2-Dimethoxyethan (a-c) und in Toluol (d-f) funktionalisiert wurden. Dabei wurden die RAFT-Agenzien BT³PT (a,d), BD²PT (b,e) und BM¹PT (c,f) immobilisiert.

2.4.3 Beladungsdichten von RAFT-Agenzien

Die Beladungsdichten der RAFT-Agenzien sind für Polymerisationen wichtig, weil dadurch eingestellt wird, wie viele potentielle Verknüpfungspunkte es zwischen Polymer und Oberfläche gibt. Die Beladungsdichten an Silica-Nanopartikeln wurden bestimmt, indem die funktionalisierten Partikel in Flusssäure gelöst wurden. Die RAFT-Gruppen wurden dadurch nicht beeinflusst, sodass deren Konzentration anschließend durch optische Absorptions- (UV/vis-) Spektroskopie bestimmt werden konnte. Durch Kenntnis der Größe und damit der spezifischen Oberfläche der Partikel kann die Beladungsdichte der Oberfläche berechnet werden.

Die Partikel, die in 1,2-Dimethoxyethan funktionalisiert wurden, zeigen steigende Beladungsdichten mit zunehmender Funktionalität der Ankergruppe (Tabelle 1). Das kann durch einen geringen Anteil an Aggregation der Ankergruppen erklärt werden. Dabei können kleine Aggregate gebildet werden, die verankert werden. Wie oben bereits erwähnt, können trifunktionelle Ankergruppen größere Aggregate bilden als bi- oder monofunktionelle, sodass in dem Fall auch die höchsten Beladungsdichten erhalten werden. Bei der Beladung in Toluol werden für bi- und trifunktionelle Ankergruppen höhere Beladungsdichten erhalten als in 1,2-Dimethoxyethan. Durch verstärkte Kondensation der Ankergruppen in Toluol bilden sich größere Aggregate, die auf der Oberfläche binden. Somit sind auch die Beladungsdichten in Toluol höher als in 1,2-Dimethoxyethan. Eine steigende Beladungsdichte mit zunehmender Ankergruppenfunktionalität konnte in diesem Fall nicht beobachtet werden. Überraschenderweise ist die maximale Beladungsdichte mit BD²PT erhalten worden.

Tabelle 1. Beladungsdichten von RAFT-Agenzien mit verschiedenen Ankergruppen, die in 1,2-Dimethoxyethan und Toluol an Silica-nanopartikeln immobilisiert wurden.

Beladungsdichte in nm ⁻²			
funktionalisiert in	monofunktionell	bifunktionell	trifunktionell
1,2-Dimethoxyethan	0,68 (±0,05)	1,0 (±0,3)	1,4 (±0,4)
Toluol	0,29 (±0,01)	2,1 (±0,5)	1,7 (±0,1)

Eine Erklärung konnte im Rahmen dieser Studie aus den durchgeführten Experimenten nicht erhalten werden. Auffallend ist, dass die Beladungsdichte von BM¹PT in Toluol kleiner ist als in 1,2-Dimethoxyethan. Eine mögliche Erklärung dafür ist ebenso die verstärkte Selbstkondensation in Toluol, die in diesem Fall zu mehr Dimeren führt. Diese Dimere können dann nicht mehr auf der Oberfläche verankern. In Summe stehen somit weniger BM¹PT-Moleküle für die Reaktion mit der Oberfläche zur Verfügung, was zu einer Reduktion der Beladungsdichte führt.

Die erhaltenen Beladungsdichten stehen daher im Einklang mit den gewonnenen Erkenntnissen aus der Rasterkraft- sowie Transmissionselektronenmikroskopie und bekräftigen diese zusätzlich.

2.4.4 Polymerisationen an Silica-Nanopartikeln

Durch Polymerisationen an den funktionalisierten Partikeln wurde der Einfluss der zuvor erhaltenen und charakterisierten Oberflächenstrukturen auf die Polymerhülle um die Partikel untersucht. Bei großen Netzwerken kann erwartet werden, dass kleinere Polymerketten in Poren entstehen, die die Größe der Makromoleküle begrenzen. Durch den Polymerisationsmechanismus beim Z-Gruppen-Ansatz müsste eine zweite, wachsende Kette an die RAFT-Gruppe diffundieren, um die erste zum Wachstum freisetzen zu können. Aufgrund der sterischen Bedingungen, ist diese Reaktion unwahrscheinlich bzw. sehr langsam. Dagegen ist die Terminierung mit kleinen Radikalen nicht so sehr beeinflusst, weil diese schneller diffundieren können. Dieser Effekt ist literaturbekannt^{18,59} und würde im vorliegenden Fall zu einem hohen Anteil niedermolekularer Nebenprodukte führen, sofern stark vernetzte Ankergruppen an den Silica-Partikeln vorliegen würden. Bei gering vernetzten Ankergruppen sollte der Effekt nicht zu beobachten sein.

Der Einfluss der Ankergruppen auf das entstehende Polymer wurde untersucht, indem BM¹PT, BD²PT und BT³PT jeweils in Toluol und 1,2-Dimethoxyethan auf Silica immobilisiert wurden. Die erhaltenen Partikel wurden dann in einer oberflächeninitiierten RAFT-Polymerisation von *n*BA unter gleichen Bedingungen eingesetzt. Für alle Polymerisationen wurde 1,2-Dimethoxyethan als Lösungsmittel eingesetzt, weil es die Partikel gut dispergiert und auch das entstehende

Polymer löst. Bei sämtlichen Polymerisationen wurde zusätzlich das jeweilige RAFT-Agens in Lösung gegeben, um eine gute Kontrolle zu gewährleisten. Eine weitere Immobilisierung des freien RAFT-Agens kann praktisch ausgeschlossen werden, da kein Katalysator zugesetzt wurde und die Polymerisationszeit kurz im Vergleich zur Immobilisierungsdauer ist. Nach der Polymerisation wurde oberflächengebundenes Polymer durch Aminolyse von der Oberfläche gelöst und mittels GPC analysiert.

Die größte Menge niedermolekularer Nebenprodukte wird aufgrund der stärksten Aggregation bei Silica-Partikeln vermutet, die mit BT³PT in Toluol funktionalisiert wurden. Bei dieser Probe werden die meisten Poren erwartet, in denen kurze Oligomere entstehen können. Die erhaltenen Molmassenverteilungen bei verschiedenen Umsätzen (Abbildung 7) zeigen, dass der Austausch der wachsenden Ketten zwischen Lösung und Oberfläche gut funktioniert, da freies Polymer und oberflächengebundenes Polymer sehr ähnliche Molmassenverteilungen aufweisen. Die charakteristischen Kennzahlen der Molmassenverteilungen, wie zahlengemittelte molare Massen (\bar{M}_n) und Dispersitäten, sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Aufgrund der Nebenprodukte mit kleinen molaren Massen ändern sich die zahlengemittelten molaren Massen kaum mit dem Umsatz. Außerdem ergeben sich dadurch höhere Dispersitäten als im Allgemeinen bei einer RAFT-Polymerisation zu erwarten sind. Die häufigsten molaren Massen (M_p) sowie die gesamte Molmassenverteilung verschieben sich jedoch, wie für eine RAFT-Polymerisation typisch, bei höheren Umsätzen zu größeren molaren Massen.

Die Molmassenverteilung des freien Polymers aus der Lösung zeigt eine Schulter bei hohen molaren Massen. Das kann sowohl durch Terminierung von Makroradikalen erklärt werden als auch durch Kondensation von zwei freien Ankergruppen der RAFT-Agenzien in Lösung.¹⁹ Beides kann an der Oberfläche nicht auftreten, daher fehlt diese Schulter beim von der Oberfläche abgelösten Polymer. Dieses abgelöste Polymer weist mehr Nebenprodukte im Bereich von 100 bis 2000 g/mol auf als das freie Polymer. Eine mögliche Erklärung sind die zuvor diskutierten kurzen, eingeschlossenen Ketten in den vernetzten RAFT-Agenzien an der Oberfläche.^{18,59}

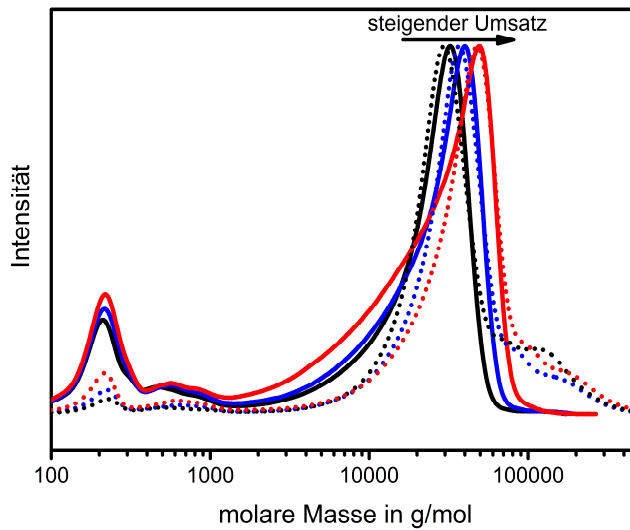


Abbildung 7. Molmassenverteilungen des verankerten (durchgezogene Linien) und des entsprechenden freien Polybutylacrylats (punktierte Linie), die aus einer Polymerisation mit Silica-Nanopartikeln erhalten wurde, die in Toluol mit BT³PT funktionalisiert wurden. Die Molmassenverteilungen sind gezeigt für Umsätze von 0,55 (schwarz), 0,69 (blau) und 0,86 (rot).

Tabelle 2. Kennzahlen der gezeigten Molmassenverteilungen aus Abbildung 7. Die theoretisch erwarteten zahlengemittelten molaren Massen ($\bar{M}_{n,theo}$)⁵⁹ werden mit den tatsächlich erhaltenen verglichen.

Umsatz	freies Polymer			verankertes Polymer	
	$\bar{M}_{n,theo}$ in 10 ⁴ g/mol	\bar{M}_n in 10 ⁴ g/mol	\mathcal{D}	\bar{M}_n in 10 ⁴ g/mol	\mathcal{D}
0,55	1,9	2,3	1,41	1,6	1,63
0,69	2,3	2,4	1,46	1,6	1,85
0,86	2,9	2,6	1,65	1,4	2,28

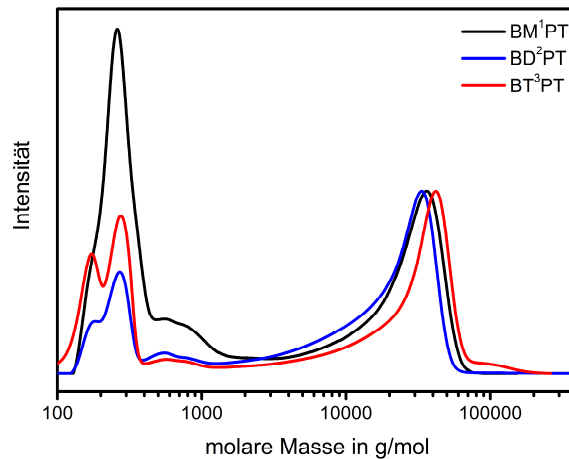


Abbildung 8. Molmassenverteilungen von oberflächengebundenem Polybutylacrylat, das erhalten wurde durch Polymerisation an Partikeln, die in 1,2-Dimethoxyethan mit BM¹PT (schwarz), BD²PT (blau) und BT³PT (rot) funktionalisiert wurden.

Um diese Erklärung zu überprüfen, wurden Partikel verwendet, die in 1,2-Dimethoxyethan mit den RAFT-Agenzien funktionalisiert wurden. Diese weisen nur ein geringes Maß an vernetzten RAFT-Agenzien auf und sollten daher auch durch mangelnde Poren wenig niedermolekulare Nebenprodukte einschließen können. Die daraus erhaltenen Molmassenverteilungen (Abbildung 8) zeigen, dass im Vergleich zu den in Toluol funktionalisierten Partikeln (Abbildung 7) für sämtliche RAFT-Agenzien deutlich mehr niedermolekulare Nebenprodukte erhalten wurden. Wie oben ausgeführt, sind keine Aggregate von RAFT-Agenzien auf Partikeln zu erwarten, die in 1,2-Dimethoxyethan funktionalisiert wurden. Insbesondere Partikel, die mit BM¹PT funktionalisiert wurden, tragen gar keine vernetzten RAFT-Agenzien. Trotzdem weisen die mit BM¹PT funktionalisierten Partikel sogar den größten niedermolekularen Anteil auf.

Es ist festzuhalten, dass kein Zusammenhang der Menge niedermolekularer Nebenprodukte mit der Funktionalität der Ankergruppe beobachtet wurde. Damit kann ausgeschlossen werden, dass Poren teilweise vernetzter RAFT-Agenzien für die Bildung dieser Niedermolekularen Produkte verantwortlich sind. Eine mögliche,

alternative Erklärung ist, dass die Änderungen der Oberflächenstruktur wie z.B. Rauigkeit oder Homogenität der Beladung mit RAFT-Agenzien Nebenprodukte kleinerer Molmassen verursachen. Das konnte in dieser Arbeit nicht näher untersucht werden.

2.4.5 Thermogravimetrische Analyse

In der thermogravimetrischen Analyse wurden die Beladungsdichten von Polymer auf den Partikeln bestimmt. Dafür wurden Partikel verwendet, die in Toluol (Abbildung 9 links) und in 1,2-Dimethoxyethan (Abbildung 9 rechts) jeweils mit BT³PT funktionalisiert wurden. Diese Partikel wurden miteinander verglichen, weil sie große Unterschiede im Immobilisierungsverhalten aufweisen. Es sind die Massenverluste jeweils für verschiedene molare Massen des verankerten Poly-butylacrylats (PBA) gezeigt. Als Maß für die molare Masse wurden die häufigsten Massen jeder Verteilung (M_p) aufgelistet, weil das Zahlenmittel sehr stark durch niedermolekulare Nebenprodukte beeinflusst wird.

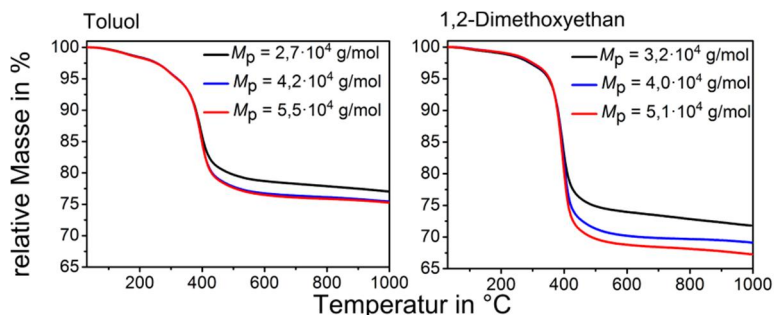


Abbildung 9. TGA-Diagramme PBA-funktionalisierter Silica-Nanopartikel, die zuvor in Toluol (links) bzw. 1,2-Dimethoxyethan (rechts) mit BT³PT funktionalisiert wurden. Der relative Massenverlust ist jeweils für verschiedene molare Massen des verankerten Polymers gezeigt.

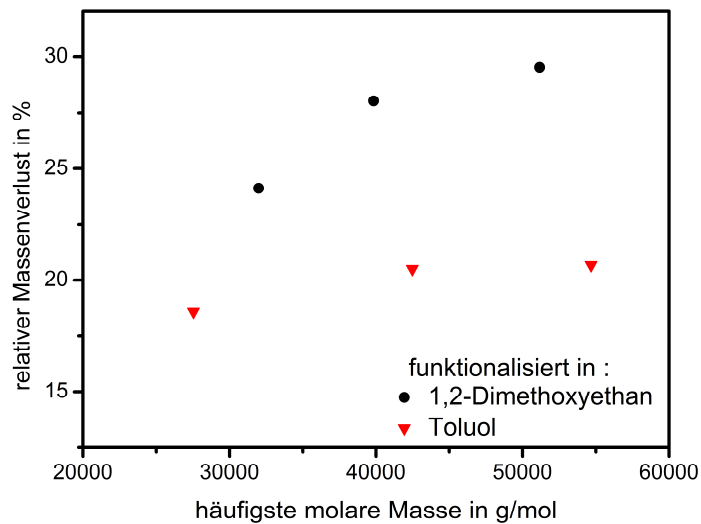


Abbildung 10. Über TGA bestimmte relative Massenverluste zwischen 300 und 550 °C von Silica-Nanopartikeln, die eine Polybutylacrylat-Hülle tragen, in Abhängigkeit der molaren Masse des oberflächengebundenen Polymers. Die verwendeten Nanopartikel wurden zuvor mit BT³PT in 1,2-Dimethoxyethan oder Toluol funktionalisiert.

Es ist zu erkennen, dass die Partikel einen deutlichen Massenverlust bei ca. 400 °C aufweisen. Dies ist auf die Zersetzung des Polymers zurückzuführen. Die verbleibende Masse wird durch den Silica-Anteil der Hybridpartikel bestimmt. So ist der Massenverlust ein Maß für die Beladung der Partikel mit Polymer. Es ist zu erkennen, dass der Massenverlust in der Regel größer ist, je höher die molare Masse des verankerten Polymers ist. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Massenverluste zwischen 300 und 550 °C in einem Diagramm aufgetragen (Abbildung 10). Das Diagramm zeigt, dass in beiden Fällen der relative Massenverlust mit steigender molarer Masse des verankerten Polymers zunimmt. Dabei ist der Massenverlust der in Toluol funktionalisierten Partikel geringer als der in 1,2-Dimethoxyethan funktionalisierten. Das bedeutet, dass an letzteren mehr Polymerketten verankert wurden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Zugänglichkeit der verankerten RAFT-Agenzien deutlich durch deren Vernetzung beschränkt wird. Wichtig ist, dass dieser Effekt auch nicht durch die insgesamt höhere Beladungsdichte

bei vernetzten RAFT-Agenzien kompensiert wird. RAFT-Agenzien, die in 1,2-Dimethoxyethan verankert wurden, sind weniger dicht auf der Oberfläche verteilt, aber deutlich besser für Makromoleküle erreichbar und erlauben daher eine dichtere Beladung mit Polymerketten.

Der Massenverlust (Abbildung 10) steigt bei beiden Arten von Partikeln nicht linear mit der molaren Masse des Polymers. Das zeigt, dass weniger Ketten an der Oberfläche verankern, je länger diese Ketten werden. Durch größere sterische Abschirmung längerer Ketten, diffundieren Makroradikale langsamer durch die oberflächengebundenen Polymere an die RAFT-Agenzien heran, sodass ein Austausch propagierender Ketten mit Ketten an den RAFT-Agenzien immer schwieriger wird.

Zur Verdeutlichung der starken sterischen Abschirmung kann aus der thermogravimetrischen Analyse die Anzahl der verankerten Polymerketten abgeschätzt werden und mit der aus Abschnitt 2.4.3 bekannten Beladungsdichte des RAFT-Agens verglichen werden. Unter der Annahme sphärischer Partikel ergibt sich aus dem gemessenen mittleren Durchmesser ($26,0 (\pm 5) \text{ nm}$) und der Dichte ($2,2 \text{ g/cm}^3$)⁷⁶ eine spezifische Oberfläche von $8,6 \cdot 10^{19} \text{ nm}^2/\text{g}$. Außerdem kann aus der molaren Masse des Polymers und dem gemessenen Massenanteil aus der thermogravimetrischen Analyse eine Stoffmenge abgeschätzt werden. Aus dieser Näherung wird eine Beladungsdichte der verankerten Polymere von $0,03 \text{ nm}^{-2}$ bei höheren molaren Massen bis hin zu $0,05 \text{ nm}^{-2}$ bei kleineren molaren Massen erhalten. Verglichen mit den Beladungsdichten der RAFT-Agenzien wird deutlich, dass etwa 2–3 % der verankerten RAFT-Agenzien ein Makromolekül an die Oberfläche binden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass hohe Beladungsdichten verankerter RAFT-Agenzien nicht automatisch zu höheren Beladungsdichten des Polymers an der Oberfläche führen. Das zeigt, dass es wichtig ist die Oberflächenstruktur der immobilisierten RAFT-Agenzien zu kontrollieren, um eine effizientere Nutzung der verankerten RAFT-Agenzien zu ermöglichen.

2.5 Schlussfolgerungen

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass die Oberflächenstruktur von RAFT-Agenzien, die Silylether als Ankergruppen tragen, durch die Anzahl der möglichen Bindungsstellen der Ankergruppe sowie des Lösungsmittels im Immobilisierungsprozess maßgeschneidert werden kann. Werden die RAFT-Agenzien in Toluol auf Silica-Nanopartikeln immobilisiert, wird die Selbstkondensation im Vergleich zu der Verankerung auf der Oberfläche verstärkt. Dadurch werden größere Aggregate von RAFT-Agenzien auf der Oberfläche verankert und höhere Beladungsdichten zugänglich. Im Fall von bi- und trifunktionellen Ankergruppen werden lineare bzw. vernetzte Aggregate erhalten, die zur Folge haben, dass die Oberflächenstruktur weniger homogen und definiert ist. Es konnte gezeigt werden, dass trotz möglicher Poren innerhalb dieser Strukturen keine Oligomere eingeschlossen werden. Bei der Verwendung von 1,2-Dimethoxyethan als Lösungsmittel während der Immobilisierung, ist die Selbstkondensation der Ankergruppen im Vergleich zur Immobilisierung in Toluol deutlich reduziert. Das führt zu kleineren Beladungsdichten der RAFT-Agenzien, weil keine großen Aggregate an der Oberfläche verankert werden. Dadurch sind die verankerten RAFT-Agenzien besser erreichbar für Makroradikale während der Polymerisation. Das hat zur Folge, dass trotz einer geringeren Beladung mit RAFT-Agenzien mehr Polymer an die Oberfläche gebunden wird.

3 Phasenselektive Einlagerung von Nanopartikeln in Blockcopolymeren

3.1 Einleitung

Blockcopolymeren sind ein vielseitiges Werkzeug zum Maßschneiden von Materialien auf der Nanometerebene.^{77,78} Sie können geordnete Strukturen durch Selbstorganisation aufbauen ähnlich wie natürliche Systeme – z.B. Phospholipide in Zellmembranen.⁷⁹ Im Vergleich zu selbstorganisierten Kleinmolekülen bieten Blockcopolymeren den Vorteil hoher Kosteneffizienz⁷⁷ sowie größerer mechanischer Stabilität und Beständigkeit.⁸⁰ Die Selbstorganisation von Blockcopolymeren erfolgt durch Mikrophasenseparation zweier nicht mischbarer Polymerblöcke innerhalb desselben Makromoleküls (Abschnitt 3.2.1). Blockcopolymeren finden vielseitig Anwendung, z.B. in der Katalyse,^{81–83} Photovoltaik,^{84–86} Medizintechnik^{87–89} und als Vermittler in Polymermischungen.^{90,91}

Die Eigenschaften dieses, auf der Nanometerebene strukturierten, Materials können weiter entwickelt werden, indem die separierten Phasen gezielt modifiziert werden. Durch Zugabe von Füllstoffen, wie z.B. Nanopartikeln, können die physikalischen Eigenschaften variiert werden.⁹² So kann etwa die Einlagerung von Nanopartikeln die Wärmeleitfähigkeit⁹³ oder Steifigkeit⁴⁸ einer Phase drastisch erhöhen. Diese Nanokomposite verbinden die Fernordnung der Strukturvermittelnden Blockcopolymeren mit nanoskopischen Architekturen der Partikel. Synergien beider Aspekte versprechen das Entstehen neuer physikalischer Eigenschaften.^{46,94} Das so designte Material ermöglicht es, grundlegende Prozesse zu studieren, um das Verständnis dafür zu vertiefen. Großes Potential haben diese Systeme als biologische Sensoren, um Prozesse in lebenden Zellen untersuchen zu können.^{95,96}

3 Phasenselektive Einlagerung von Nanopartikeln in Blockcopolymeren

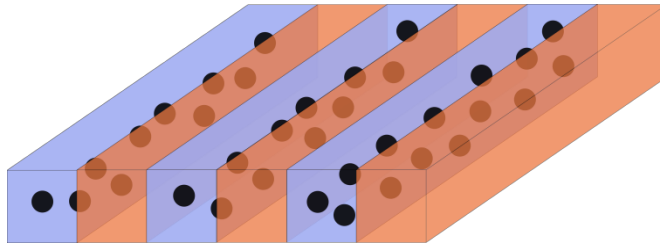


Abbildung 11. Mikrophasensepariertes Blockcopolymer, bei dem eine Phase (blau) selektiv mit Nanopartikeln gefüllt ist.

Auch die Anwendung des Materials zur Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit in Polymer-Nanokompositen ist vielversprechend. Die Eigenschaften der mikrophasenseparierten Polymerphasen können dabei unabhängig voneinander variiert werden, wenn die Einlagerung von Nanopartikeln selektiv in nur eine der Phasen erfolgt (Abbildung 11). So können z.B. Strukturen aufgebaut werden, die durch selektive Einlagerung eine Phase hoher Wärmeleitfähigkeit haben und eine schlecht leitfähige Phase. In Verbindung mit dem in dieser Arbeit entwickelten photoschaltbaren Polymer (Kapitel 4) ergeben sich weitere Möglichkeiten, Wärmeleitfähigkeit in schaltbaren, geordneten Polymer-Nanokompositen zu studieren (Kapitel 7).

In diesem Kapitel wird eine Strategie vorgestellt, die es erlaubt, verschiedene Nanopartikel selektiv in mikrophasenseparierte Blockcopolymerdomänen einzulagern. Dabei wird durch TEM-Aufnahmen von Gold- und größeren Silica-Nanopartikeln zum ersten Mal demonstriert, dass RAFT-Polymere ein universelles Werkzeug zur Funktionalisierung von Nanopartikeln sind, um deren Position in Blockcopolymerphasen zu vermitteln. Durch die Verwendung der größeren Silica-Partikel ist es möglich, ein Größenmaximum aufzuzeigen, bis zu welchem Nanopartikel in die verwendete Matrix integriert werden können.

3.2 Grundlagen von Blockcopolymer-Nanokompositen

3.2.1 Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren

Ähnlich wie viele Polymermischungen unterliegen Blockcopolymeren auch einer Phasentrennung, die getrieben ist durch die Entmischungsenthalpie. Im Gegensatz zu Mischungen aus Homopolymeren ist diese Phasenseparation durch die kovalente Verbindung beider Blöcke auf die Nanometerebene begrenzt. Die Phasengrößen reichen daher von ca. 5 bis 50 nm.⁷⁷ Durch Aufschwellen der Phasen mit Lösungsmittel oder Homopolymer können Domänengrößen von bis zu 100 nm erreicht werden.⁷⁷ Die erhaltenen Phasen können allerdings über einen weitaus größeren Bereich ferngeordnet sein. So sind mikrophasenseparierte Blockcopolymeren auch als Strukturgeber in der Lithographie beliebt.⁹⁷⁻⁹⁹ Ob und in welcher Struktur ein Blockcopolymer mikrophasensepariert, hängt im Wesentlichen von drei Faktoren ab: i) dem Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter der beiden Blöcke (χ), ii) dem Polymerisationsgrad (N) und iii) der Zusammensetzung bzw. den Volumenanteilen beider Blöcke.¹⁰⁰ Das theoretische Phasendiagramm (Abbildung 12) kann dabei Anhaltspunkte liefern, welche Strukturen erreicht werden.¹⁰⁰ Für den gezeigten Fall wird angenommen, dass beide Monomere die gleiche Größe und Form⁷⁸ sowie die jeweiligen Polymere die gleiche Kuhnlänge haben.¹⁰¹ Je nach Zusammensetzung und Polymerisationsgrad werden Lamellen (L), Gyroide (G), Zylinder (Z) oder Sphären (S) erhalten (Abbildung 13).

Durch unterschiedlich große Monomere können bei gegebener Zusammensetzung andere Morphologien erhalten werden als in dem gezeigten Phasendiagramm. Auch bei unterschiedlichen Kuhnlängen, also unterschiedlichen Steifigkeiten der Polymerketten, ist das Phasendiagramm nicht mehr symmetrisch um den Stoffmengenanteil $f = 0,5$.

3 Phasenselektive Einlagerung von Nanopartikeln in Blockcopolymere

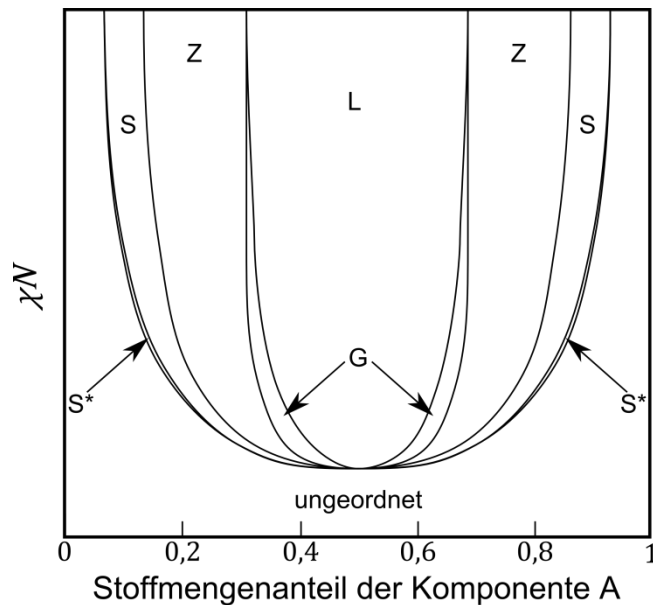


Abbildung 12. Theoretisch berechnetes Phasendiagramm für lineare Diblockcopolymerer. In Abhängigkeit der Zusammensetzung und des Produktes χN aus dem Polymerisationsgrad (N) und des Wechselwirkungsparameters (χ) werden verschiedene Morphologien als Gleichgewichtszustände erhalten. Die erhaltenen Morphologien werden als Lamellen (L), Gyroide (G), Zylinder (Z) und Sphären (raumzentriert S, dicht gepackt S*) bezeichnet. Je nach Zusammensetzung bilden sich Gyroide, Zylinder oder Sphären einer Komponente in einer Matrix der anderen Komponente.

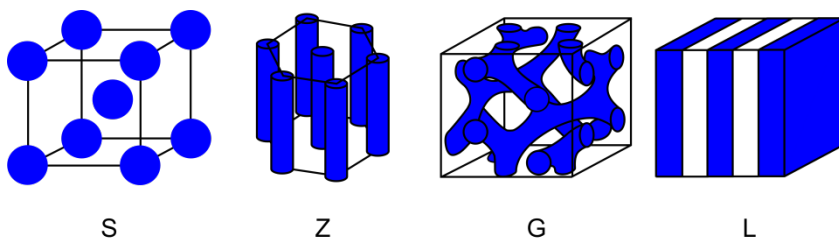


Abbildung 13. Beispiele möglicher Morphologien nach dem theoretischen Phasendiagramm in Abbildung 12. Die Morphologien werden als Sphären (S), Zylinder (Z), Gyroide (G) und Lamellen (L) bezeichnet.

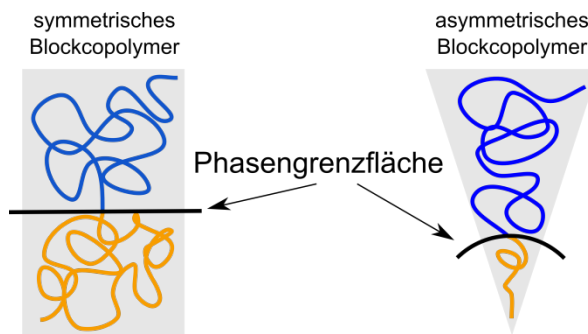


Abbildung 14. Schematische Darstellung von gekrümmten Grenzflächen in mikrophasenseparierten Blockcopolymeren.

Die Steifigkeit und die Größe eines Monomers beeinflussen die Ausdehnung des Polymerblocks. Diese ist für die Morphologie entscheidend, weil letztere durch ein Zusammenspiel aus der Minimierung der Grenzfläche und der Streckung der Makromoleküle bestimmt wird. Zur Minimierung der Enthalpie wird eine möglichst kleine Phasengrenzfläche angestrebt, während die Makromoleküle zur Maximierung der Entropie möglichst wenig gestreckt vorliegen sollten. Um beide Faktoren zu berücksichtigen, müssen die Grenzflächen bei asymmetrischen Blockcopolymeren eine Krümmung aufweisen,⁸⁰ die dann zu Zylindern oder Sphären des kleineren Blocks in einer Matrix aus dem größeren Block führt (Abbildung 14).

3.2.2 Strategien zur phasenselektiven Dispersion von Nanopartikeln in Polymer

Nanopartikel, die phasenselektiv in einem mikrophasenseparierten Blockcopolymer dispergiert werden sollen, sind häufig nicht kompatibel mit der organischen Polymermatrix. Deshalb müssen die Oberflächen mit Liganden funktionalisiert werden, die die Kompatibilität zwischen Partikel und Matrix herstellen. Diese Hülle um die Partikel muss in die folgende Größenbetrachtung einbezogen werden. Der Durchmesser der einzulagernden Hybridpartikel – im einfachsten Fall sphärischer Nanopartikel – muss signifikant kleiner als die Domänengröße der Blockcopolymerphase sein.¹⁰² Andernfalls wird das System so stark gestört, dass zu viel Energie für die Strukturänderung aufgewendet

3 Phasenselektive Einlagerung von Nanopartikeln in Blockcopolymeren

werden müsste.⁴⁶ Diese wäre erforderlich, um eine stark gekrümmte Grenzfläche zwischen den Phasen auszubilden. Außerdem müssten sich Matrix-Polymeren stark strecken und verzerren, um die Partikel in die eigene Phase einzubetten, sodass ein zu großer Entropieverlust die Folge wäre. Daraufhin würden die Partikel von der Matrix separiert werden und aggregieren.

Es gibt zwei prinzipielle Ansätze zur selektiven Einlagerung von Nanopartikeln in Blockcopolymerphasen. Zum einen können die Partikel in situ innerhalb von Blockcopolymerdomänen hergestellt werden¹⁰³⁻¹⁰⁵ und zum anderen können die Partikel ex situ hergestellt, funktionalisiert und mit dem Blockcopolymer gemeinsam assembliert werden.¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ Beim in-situ-Ansatz wird der Block des Blockcopolymeren, in dessen Phase später die Partikel entstehen sollen, mit entsprechenden Partikel-Vorläufern, wie z.B. Metallkomplexen, funktionalisiert.¹⁰⁴ Das ist synthetisch aufwendig und die möglichen Kombinationen aus funktionalisierbaren Polymeren und Partikeln sind begrenzt.

In dieser Arbeit wird die ex-situ-Methode angewandt, um einen möglichst universell einsetzbaren Ansatz zu entwickeln. Dabei müssen die einzubringenden Partikel so funktionalisiert werden, dass eine Phase als Matrix deutlich gegenüber der anderen Phase bevorzugt wird. So können etwa Partikel, deren Hülle mit Hydroxyl-Gruppen modifiziert wurden, gut durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen in eine polare Phase, wie z.B. Polyvinylpyridin, eingebracht werden.¹¹⁰ Einige Polymere bieten nicht die Möglichkeit für diese starken attraktiven Wechselwirkungen. In diesen Fällen kann die Partikelhülle chemisch identisch zur Polymermatrix aufgebaut werden, um die Kompatibilität zu gewährleisten. Es konnte gezeigt werden, dass Oligostyrol-funktionalisierte Gold-Nanopartikel bevorzugt in die Polystyrol-Phase eines mikrophasenseparierten Blockcopolymeren aus Polystyrol und Polyethylen-co-propylen eingelagert werden.¹¹¹ Der Enthalpiegewinn durch die Einlagerung in eine Polystyrol-Umgebung ist dabei größer als bei der Einlagerung in die andere Phase. Nach diesem Prinzip kann eine Vielzahl verschiedener Partikel, unter anderem auch Silica,¹⁰⁶ in eine beliebige Phase eingebracht werden. Der Nachteil dieser Methode besteht in der relativ schwachen Wechselwirkung zwischen Partikelhülle und Matrix.

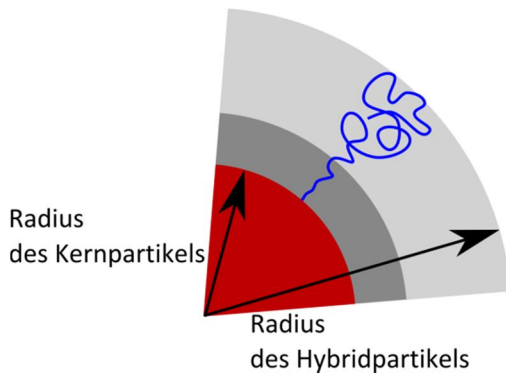


Abbildung 15. Darstellung eines Nanopartikels (rot) mit einer Hülle (grau) aus Polymer (blau). Die Hülle besteht aus einem inneren Bereich, in dem die Polymere so dicht sind, dass sie gestreckt vorliegen (dunkelgrau) und einem äußeren Bereich (hellgrau), in dem die Polymere weniger dicht und somit als Knäuel vorliegen.

Da es keine Verknäulungen und damit auch keine starken Bindungen zwischen Füllmaterial und Matrix gibt, ist der Effekt der dispergierten Partikel auf die Eigenschaften des Materials sehr klein.¹¹²

Eine ähnliche Methode, bei der Nanopartikel selektiv in eine Blockcopolymerphase eingelagert werden können, ist die Funktionalisierung dieser Partikel mit Polymer, statt Oligomer.^{113–115} Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Größe der Partikel durch die dickere Hülle zunimmt, was die Mischbarkeit mit den Polymerphasen limitieren kann. Die Verankerung von Polymeren auf den Nanopartikeln bietet den Vorteil gegenüber Kleinmolekülen,¹⁰⁶ dass neben van-der-Waals-Wechselwirkungen Polymere auch durch Verknäulen mit der Matrix wechselwirken können, wodurch eine stärkere Interaktion zwischen Oberfläche und Matrix gegeben sein kann. Dadurch ist der potentielle Einfluss der Partikel auf die Eigenschaften des Materials größer.¹¹² Das Verknäulen wird erst dadurch möglich, dass Polymer-Liganden deutlich länger als Oligomere sind und daher im äußeren Bereich der Hülle durch die Oberflächenkrümmung auch weniger dicht vorliegen (Abbildung 15). Bei hohen Beladungsdichten sind oberflächennahe Polymere so dicht, dass sie vorwiegend gestreckt vorliegen. In diesem Bereich ist aufgrund der sterisch erzwungenen Konformation kein Verknäulen möglich und

durch die hohe Dichte können Matrix-Polymere kaum in diese Schicht penetrieren, sodass auch keine attraktiven Wechselwirkungen ausgebildet werden.^{116,117} Der Anteil des Polymers, der zum Verknäulen zur Verfügung steht, steigt mit zunehmender Kettenlänge des Polymers, abnehmender Beladungsdichte sowie zunehmender Krümmung der Oberfläche.

Aufgrund der genannten Vorteile werden in dieser Arbeit Polymere verwendet, um Nanopartikel selektiv in eine Domäne eines mikrophasenseparierten Blockcopolymeren einzulagern.

3.3 Phasenselektive Dispersion von Nanopartikeln

Die Partikel, die bei der hier entwickelten Methode verwendet werden, sind aufgrund ihrer dickeren Hülle deutlich größer als Partikel, die Kleinmoleküle oder Oligomere als Liganden tragen. Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 3.2 diskutierten Größenverhältnisse müssen entsprechend große Domänen vorliegen, um die Partikel effizient einlagern zu können. Die erforderlichen Domänengrößen werden durch hohe molare Massen des Blockcopolymeren zugänglich. Das in der Literatur^{118,119} bereits gut untersuchte Blockcopolymer aus Polystyrol und Polymethylmethacrylat (PS-*b*-PMMA) soll hier als Matrix dienen. Mit einer mittleren molaren Masse von insgesamt $\bar{M}_n = 407000$ g/mol und $\bar{M}_n = 203500$ g/mol für die Einzelblöcke bildet dieses Polymer ausreichend große Phasen aus, um die Polymerbeschichteten Partikel aufzunehmen.

Das phasenselektive Einbringen von Nanopartikeln mit einer Polymerhülle wird im Folgenden für zwei Typen von Nanopartikeln vorgestellt. Zum einen werden Gold-Nanopartikel mit einer Größe von ca. 3,5 nm Durchmesser mit Polymer bedeckt und selektiv in eine Blockcopolymerdomäne eingebaut und zum anderen werden Silica-Nanopartikel mit einer mittleren Größe von ca. 28 nm verwendet. Damit kann gezeigt werden, dass dieser Ansatz auf verschiedene Partikeltypen und -größen angewandt werden kann.

3.3.1 Gold-Nanopartikel

Von den verwendeten Gold-Nanopartikeln wurde die Größenverteilung (Abbildung 16) nach der in der Literatur²⁶ beschriebenen Methode mit Hilfe des Programms *ImageJ*¹²⁰ aus TEM-Aufnahmen bestimmt. Daraus wurde ein mittlerer Durchmesser von $3,5 \pm 0,8$ nm berechnet.

Die Funktionalisierung dieser Partikel erfolgt nach der *grafting-to*-Methode (Abschnitt 2.2.2). In diesem Fall wird dazu Polystyrol (22000 g/mol) durch eine RAFT-Polymerisation hergestellt (Schema 5). Neben der präzisen Kontrolle über die molare Masse, und damit der Dicke der Polymerhülle, tragen die Polymere inhärent die RAFT-Gruppe als Endgruppe. Diese stellt eine sehr gute Ankergruppe für Goldoberflächen dar.²⁶⁻²⁸ Durch deren hohe Bindungsenergie¹²¹ auf Goldoberflächen werden auch bei der *grafting-to*-Verankerung der Polymere hohe Beladungsdichten ($0,1-1 \text{ nm}^{-2}$) erzielt.¹²²

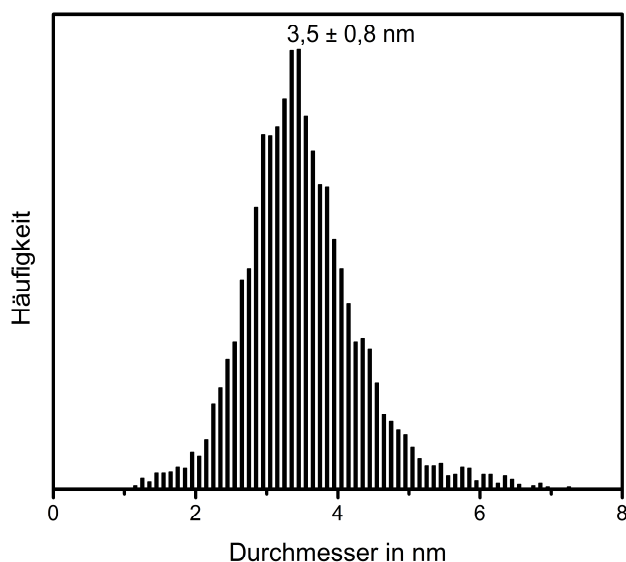
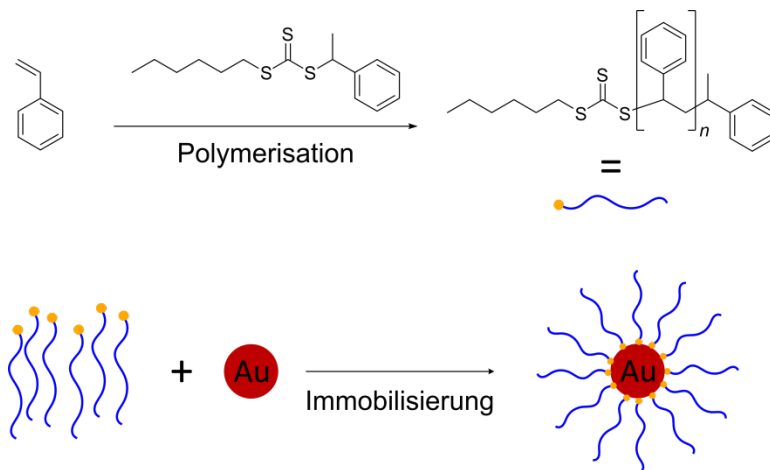


Abbildung 16. Größenverteilung der verwendeten Gold-Nanopartikel aus der Transmissionselektronenmikroskopie.

3 Phasenselektive Einlagerung von Nanopartikeln in Blockcopolymeren



Schema 5. RAFT-Polymerisation von Styrol mit n-Hexyl-1-phenylethyl-trithiocarbonat als Kontroll-Agens und anschließende Verankerung des Polymers auf Gold-Nanopartikel^{III} über die RAFT-Gruppe.

Aufgrund des geringen Durchmessers der Partikel und der damit verbundenen Oberflächenkrümmung sowie der ausreichend hohen molaren Masse sind die Polymere im äußeren Bereich der Hülle nicht zu dicht, sodass diese mit der Matrix verknäulen können. Die Synthese der Kern-Hülle-Partikel erfolgt durch Mischen von Lösungen der Partikel und des Polymers (Schema 5). Dabei wird mit einem großen Überschuss an Polymer gearbeitet, damit eine hohe Beladung der Oberfläche gewährleistet wird. Somit liegt stets auch freies Polystyrol neben den Hybridpartikeln vor. Diese Hybridpartikel (und das freie Polystyrol) werden im Anschluss mit PS-b-PMMA gemischt und in einer Toluolatmosphäre bei 45 °C getempert. Das häufig verwendete thermische Tempern¹²³ kann in diesem Fall nicht angewandt werden. Dabei werden Polymere ohne Lösungsmittel über ihre Glasübergangstemperaturen erwärmt, sodass den Polymerketten erlaubt wird, sich anzuordnen.

^{III} Die Gold-Nanopartikel wurden im Rahmen einer Kooperation freundlicherweise von Christian Roßner synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

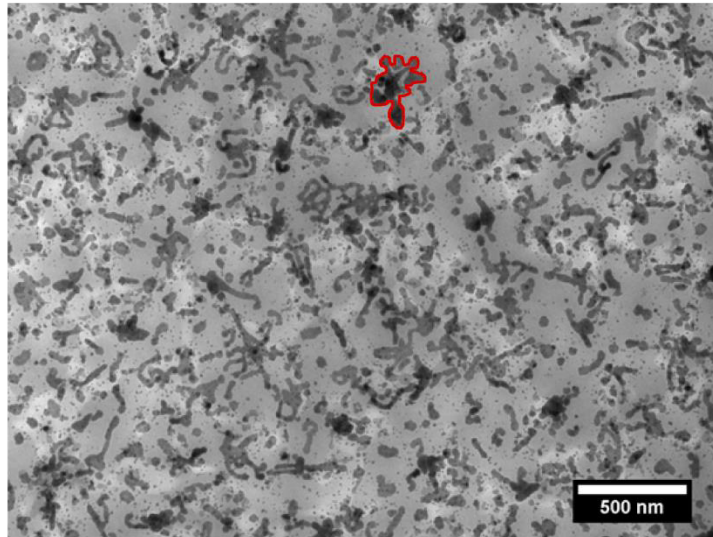


Abbildung 17. TEM-Aufnahme von PS-beschichteten Gold-Partikeln in einer Matrix aus PS-b-PMMA, die durch das Tempern bei 180 °C aggregiert (z.B. rot markierter Bereich) sind.

Die hohe thermische Energie bewirkt, dass die RAFT-Polymere von der Goldoberfläche dissoziieren. Damit wird die Oberfläche nicht mehr durch Liganden geschützt und die Gold-Partikel aggregieren (Abbildung 17).

Durch Tempern in einer Lösungsmittelatmosphäre werden Lösungsmittelmoleküle in das Polymer eingelagert und erhöhen so die Beweglichkeit der Ketten. Die Beweglichkeit wird somit bei niedrigeren Temperaturen erreicht als beim thermischen Tempern. Dabei bleiben die Hybridpartikel stabil und können nicht aggregieren. Das TEM-Bild (Abbildung 18) zeigt deutlich, dass eine Mikrophasenseparation erreicht wird. Darin ist die dunklere Phase den PS-Blöcken und die helleren Bereiche den PMMA-Phasen zuzuordnen. Der Kontrast der beiden Polymerphasen im TEM beruht auf der partiellen Zersetzung der PMMA-Phase unter dem energiereichen Elektronenstrahl des Mikroskops.¹²⁴ Dadurch wird diese Phase dünner und streut deutlich weniger Elektronen – erscheint heller auf dem Bild – als die nicht betroffene PS-Phase. In diesem Fall ist es demnach nicht erforderlich, den Kontrast der Phasen durch Einlagerung von z.B. Rutheniumoxid zu erhöhen.¹²⁵

3 Phasenselektive Einlagerung von Nanopartikeln in Blockcopolymeren

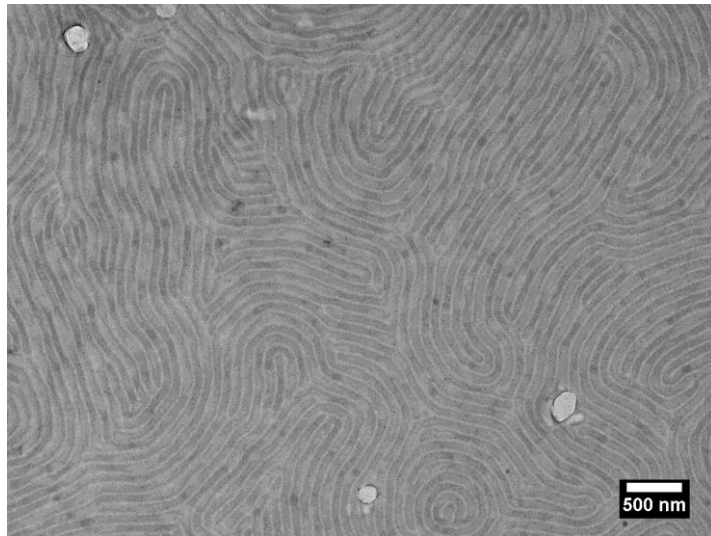


Abbildung 18. TEM-Aufnahme von mikrophasensepariertem PS-b-PMMA mit eingelagerten Gold-Nanopartikeln in der PS-Phase. Hellgraue Bereiche repräsentieren die PMMA-Phase und dunkelgraue die PS-Phase.

Es ist zu erkennen, dass die Mikrophasenseparation über mehrere Mikrometer ausgeprägt ist und wenige Defekte in der Struktur auftreten. Die eingelagerten Gold-Nanopartikel haben die Strukturbildung daher nicht gestört oder behindert. Es ist jedoch anzumerken, dass aufgrund der Zusammensetzung (ca. 1:1) des Blockcopolymeren aus einer groben Abschätzung nach dem theoretischen Phasendiagramm eine Lamellenstruktur erwartet werden kann.^{80,126} Durch die Einlagerung von Polystyrol-funktionalisierten Gold-Nanopartikeln und damit auch freiem Polystyrol aus der Synthese der Hybridpartikel wird die Polystyrol-Phase aufgeschwollen. Damit verschiebt sich die Zusammensetzung des Systems zu höheren Volumenanteilen von Polystyrol. Aufgrund der deutlich asymmetrischen Volumenanteile beider Blöcke kann die erhaltene Struktur (Abbildung 18), ähnlich wie in der Literatur,¹⁰ als zylindrisch – liegende PMMA-Zylinder in einer PS-Matrix – identifiziert werden.

Um zu beurteilen, ob das Gold auch phasenselektiv eingelagert wird, wird ein Ausschnitt mit höherer Vergrößerung betrachtet (Abbildung 19). Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Gold-Nanopartikel erfolgreich in die Struktur eingelagert werden.

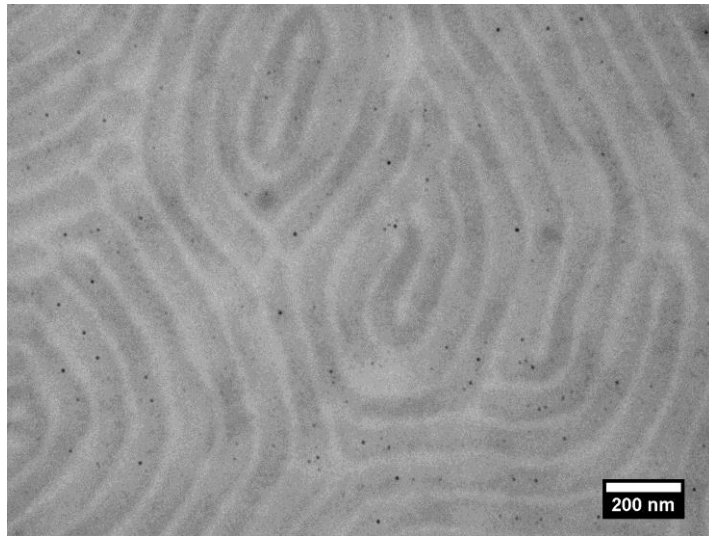


Abbildung 19. TEM-Bild von mikrophasensepariertem PS-b-PMMA mit selektiv eingelagerten Gold-Nanopartikeln (dunkle Punkte) in der PS-Phase (dunkelgrau).

Alle Partikel befinden sich in der PS-Phase. Somit ist die Phasenselektivität sehr hoch. Außerdem liegen die Partikel sehr gut dispergiert vor.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die entwickelte Methode es ermöglicht, mit RAFT-Polymer funktionalisierte Gold-Nanopartikel selektiv in eine Phase einzulagern. Die Strukturbildung wird dabei nicht behindert, sodass definierte Morphologien erhalten werden können.

3.3.2 Silica-Nanopartikel

In Abschnitt 3.3.1 konnte bewiesen werden, dass die entwickelte Methode sehr gut geeignet ist, Gold-Nanopartikel in eine Blockcopolymerphase einzubringen. Im Folgenden soll aufgezeigt werden, inwiefern diese Methode auch erlaubt, andere und vor allem größere Partikel selektiv in eine Matrix einzubringen. Dazu werden an Stelle von Gold-Nanopartikeln Silica-Nanopartikel verwendet. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, gehören diese zu den am häufigsten verwendeten Füllstoffen in Kompositmaterialien.

3 Phasenselektive Einlagerung von Nanopartikeln in Blockcopolymeren

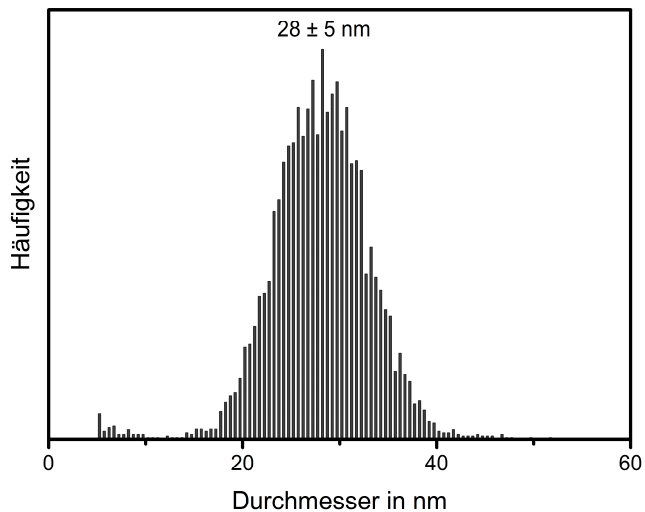


Abbildung 20. Größenverteilung der verwendeten Silica-Nanopartikel aus der Transmissionselektronenmikroskopie.

Die verwendeten Silica-Partikel wurden nach dem Stöber-Prozess¹²⁷ (Abschnitt 8.4.1) synthetisiert. Der mittlere Durchmesser (28 ± 5 nm) wurde durch TEM bestimmt (Abbildung 20).^{26,120} Anhand der gewonnenen Erkenntnisse aus Kapitel 2.4 wurde mit 1-Phenylethyl-3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyltrithiocarbonat (PEDPT) ein neues RAFT-Agens (Abbildung 21) entwickelt, das für die Polymerisation von Styrol gut geeignet ist. Somit kann eine Polystyrolhülle um die Silica-Partikel synthetisiert werden. Diese soll die selektive Einlagerung der Hybridpartikel in die PS-Phase des Blockcopolymeren (PS-*b*-PMMA) ermöglichen. Um die Synthese effizient zu gestalten, wird eine bifunktionelle Ankergruppe in das RAFT-Agens eingebaut. Das hat außerdem den Vorteil, dass nur bedingt Aggregation des RAFT-Agens selber möglich ist (Kapitel 2). Die Ankergruppe wird in die Z-Gruppe des RAFT-Agens eingeführt. Durch den Z-Gruppen-Ansatz ist gewährleistet, dass keine zu hohe Beladungsdichte mit Polymer erreicht wird. Für eine bessere Dispersion dieser Hybridpartikel in der Polymermatrix ist eine niedrige Beladungsdichte von Vorteil (vgl. Abschnitt 3.2.2).¹²⁸

3 Phasenselektive Einlagerung von Nanopartikeln in Blockcopolymeren

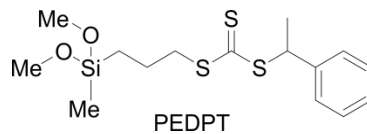
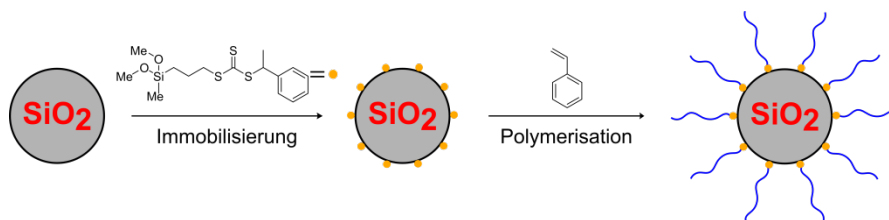


Abbildung 21. Struktur des entwickelten RAFT-Agens 1-Phenylethyl-3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyltrithiocarbonat (PEDPT) zur Polymerisation von Styrol an Silica-Nanopartikeln.

Auch im Hinblick auf die Größe des Hybridpartikels ist eine weniger dichte, also kleinere Polymerhülle, im Vergleich zu den Gold-Nanopartikeln aus Abschnitt 3.3.1 vorteilhaft. Bei einer zu großen Polymerhülle werden die Hybridpartikel insgesamt zu groß, sodass eine Einlagerung in das Matrixpolymer unwahrscheinlicher wird.

Die Funktionalisierung der Silica-Partikel erfolgt, wie in Abschnitt 2.4 erarbeitet wurde, in 1,2-Dimethoxyethan (Schema 6). Styrol wurde anschließend in 1,2-Dimethoxyethan unter Zugabe von freiem PEDPT in Lösung zur Verbesserung der Kontrolle polymerisiert. Die mittlere molare Masse des verankerten Polymers beträgt in diesem Fall 25000 g/mol. Damit ist die molare Masse der Polymerhülle sehr ähnlich zu den funktionalisierten Gold-Partikeln aus Abschnitt 3.3.1. Die Beladungsdichte ist mit ca. $0,04 \text{ nm}^{-2}$ auf den Silica-Partikeln deutlich kleiner (vgl. 2.4.5) als bei den Gold-Partikeln, sodass eine weniger dicke und dichte Polymerhülle erhalten wird. Die Hybridpartikel aus einem Silica-Kern und einer PS-Hülle werden mit einer Lösung des Blockcopolymeren gemischt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird die Mischung bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Durch die kovalent gebundene Polymerhülle sind diese Hybridpartikel auch bei hohen Temperaturen stabil.



Schema 6. Funktionalisierung von Silica-Nanopartikeln mit Polystyrol durch Immobilisieren von PEDPT und anschließender oberflächeninitiiert RAFT-Polymerisation.

3 Phasenselektive Einlagerung von Nanopartikeln in Blockcopolymeren

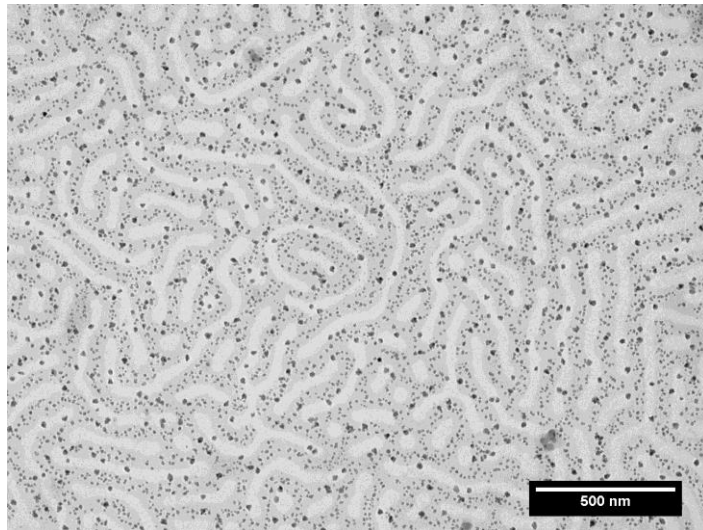


Abbildung 22. TEM-Aufnahme von mikrophasenseparierten PS-b-PMMA mit eingelagerten Silica-Nanopartikeln (dunkle Punkte) in der PS-Phase. Hellgraue Bereiche repräsentieren die PMMA-Phase und dunkelgraue die PS-Phase.

Die TEM-Analyse (Abbildung 22) verdeutlicht, dass nach dem Einmischen von Silica-Partikeln eine Mikrophasenseparation des Blockcopolymeren erreicht wird. Wie oben diskutiert, ist die dunklere Phase den PS-Blöcken und die helleren Bereiche den PMMA-Phasen zuzuordnen. Es fällt auf, dass trotz der Verwendung desselben Blockcopolymeren eine andere Morphologie erhalten wird als in Abschnitt 3.3.1. Die hier erhaltene Struktur weist mehr Defekte auf als die mit eingelagerten Gold-Nanopartikeln und besitzt eine weniger stark ausgeprägte Fernordnung. Die Silica-Partikel stellen eine große kinetische Barriere dar, weil sie aufgrund ihrer Größe nur langsam diffundieren, sodass das Erreichen der Gleichgewichtsstruktur behindert wird. Mit nur wenigen Ausnahmen wurden die Silica-Nanopartikel ebenfalls selektiv in die PS-Phase eingelagert. Die verwendete Methode ist demnach auch auf die größeren Silica-Partikel übertragbar. Bei genauerer Betrachtung der Größe der eingelagerten Partikel fällt auf, dass diese kleiner sind als die ursprünglich eingesetzten Partikel.

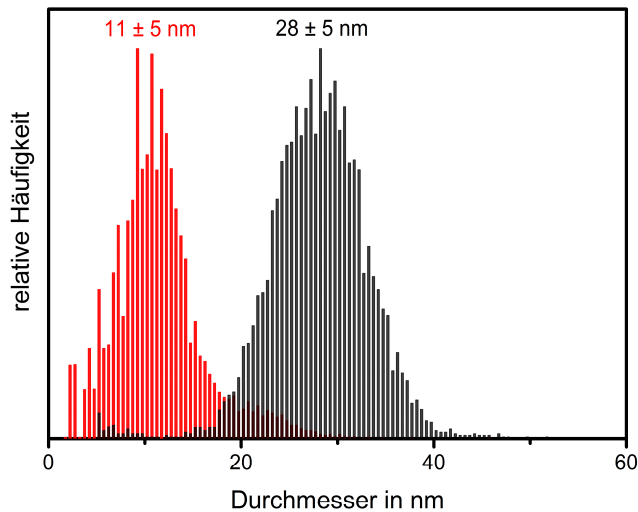


Abbildung 23. Größenverteilungen der eingesetzten Silica-Nanopartikel (schwarz) im Vergleich mit der Größenverteilung der Silica-Partikel, die in die PS-Phase eingelagert wurden (rot).

Um diesen Unterschied zu verdeutlichen, können die Größenverteilungen der hergestellten Hybridpartikel und der Partikel, die in die Blockcopolymerphasen integriert wurden, miteinander verglichen werden (Abbildung 23). Es wird deutlich, dass der mittlere Durchmesser der eingelagerten Partikel (ca. 11 nm) deutlich kleiner ist als die ursprünglich eingesetzten Partikel (ca. 28 nm). Da die eingesetzten Silica-Partikel chemisch und thermisch sehr stabil sind (vgl. Kapitel 2.4.5), kann ausgeschlossen werden, dass die Partikel während des Temperns zersetzt werden. Daher muss während der Anordnung der Polymerphasen gleichzeitig eine Größenselektion der Partikel erfolgen. Die Partikel, die zu groß für die Einlagerung in die PS-Phase sind, aggregieren und werden aus der Polymermatrix ausgeschlossen (Abbildung 24), weil die Ketten der Matrix sich zu sehr strecken müssten, um diese Partikel einbetten zu können. Diese Streckung würde einen zu hohen Verlust an Konformationsentropie bedeuten, sodass diese Partikel nicht in die Matrix eingebaut werden können.⁹² Somit werden während der Anordnung aller Komponenten die Partikel eingebaut, bei denen der Einbau zu einem Entropieverlust führt, der gerade noch kompensiert werden kann.

3 Phasenselektive Einlagerung von Nanopartikeln in Blockcopolymeren

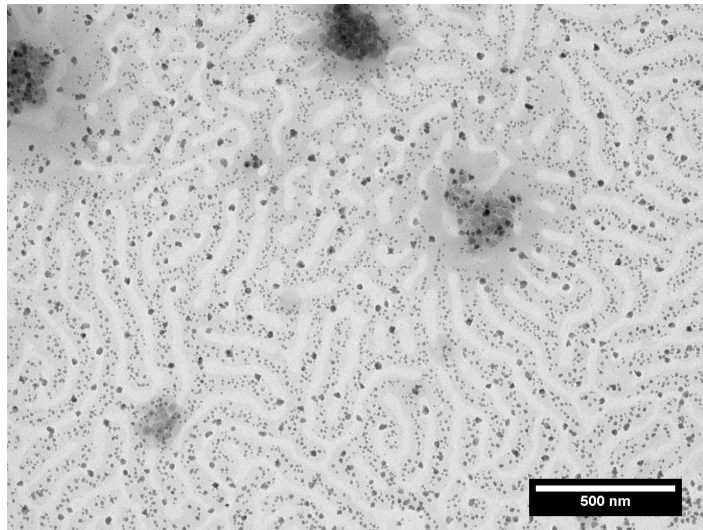


Abbildung 24. TEM-Aufnahme von Silica-Partikeln in einer Matrix aus PS-*b*-PMMA. Kleinere Partikel sind in der PS-Phase (dunkles grau) dispergiert und große Partikel befinden sich als Aggregate (große dunkle Bereiche) außerhalb der Matrix.

Bei dem gegebenen Matrixpolymer und der verwendeten Polymerhülle um die Silica-Partikel ist die erhaltene Größenverteilung demnach als maximale Partikelgröße zu betrachten, die in diesem System eingelagert werden kann.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass erstmalig Polymerfunktionalisierte Silica-Nanopartikel selektiv in eine Blockcopolymerphase eingelagert werden konnten. Dabei konnte die entwickelte Methode – mit RAFT-Polymer dekorierte Nanopartikel – von Gold- auf Silica-Partikel erweitert werden. Neben der phasenselektiven Einlagerung in eine der deutlich separierten Domänen wird auch eine größenselektive Einlagerung beobachtet, die es erlaubt, die maximalen Partikeldurchmesser abzuschätzen, die in das System eingebaut werden können.

3.4 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die RAFT-Polymerisation gut geeignet ist, um sowohl kleine Gold- als auch größere Silica-Nanopartikel mit Polymer zu funktionalisieren, die *ex situ* selektiv in mikrophasenseparierendes Blockcopolymer eingelagert werden können. Die funktionalisierten Gold-Partikel werden in eine Domäne eingelagert und beeinflussen nicht die Separation der Polymerphasen und deren Struktur.

Außerdem konnten zum ersten Mal Polymer-funktionalisierte Silica-Nanopartikel selektiv in einer Blockcopolymerphase dispergiert werden. Diese verursachen Defektstellen bei der Mikrophasenseparation, wobei immer noch eine deutliche Separation der Domänen zu erkennen ist. Der Z-Gruppen-Ansatz der oberflächeninitiierten RAFT-Polymerisation ist gut für die Funktionalisierung geeignet, weil es im Vergleich zu Gold-Nanopartikeln durch die kleinere Oberflächenkrümmung der Silica-Partikel vorteilhaft ist, eine weniger dichte Polymerhülle zu verwenden. Von diesen Hybridpartikeln werden die Partikelgrößen in Blockcopolymerphasen eingelagert, die einen Entropieverlust verursachen, der noch kompensiert werden kann. Somit kann eine Grenzgröße von Partikeln abgeschätzt werden, die bei gegebener Matrix und Polymerhülle noch eingelagert werden kann. In dem vorliegenden Fall werden Partikel von einem mittleren Durchmesser von ca. 11 nm in die Struktur eingebaut, während Partikel mit größeren Durchmessern als ca. 20 nm kaum in die Phasen eingelagert werden.

Der prinzipielle Ansatz hat sich somit als universell für verschiedene Partikel und Partikelgrößen erwiesen. Auch die potentielle Anwendung auf andere Polymerphasen ist durch die Vielseitigkeit der RAFT-Polymerisation gegeben.¹²⁹

4 Photoschaltbares Polymer

4.1 Einleitung

Die Besonderheit schaltbarer Polymere besteht darin, in Folge eines äußeren Reizes die Struktur oder Eigenschaften zu ändern. Diese Änderung ist reversibel, sodass das Material mehrere Schaltzyklen durchlaufen kann. Schaltbare Materialien sind sowohl im Fokus des akademischen¹³⁰ als auch industriellen Interesses.¹³¹ So werden Flüssigkristalle in Bildschirmen verwendet, in denen das Material durch Anlegen eines elektrischen Feldes ausgerichtet wird. Durch diese Strukturänderung wird zwischen lichtdurchlässig und -undurchlässig geschaltet.¹³² Unabhängig vom Einsatzgebiet gelten für schaltbare Materialien im Allgemeinen zwei Anforderungen: i) Das Material sollte durch einen spezifischen Stimulus geschaltet werden. ii) Das Material sollte außerdem eine spezifische Reaktion auf diesen Reiz zeigen. Sowohl mögliche Stimuli als auch mögliche Eigenschaftsänderungen des Materials sind sehr vielfältig. So können durch eine Vielzahl von Stimuli z.B. Änderungen der Löslichkeit,¹³³ der Polarität¹³⁴ oder auch makroskopische Bewegungen¹³⁵ gezielt geschaltet werden.

Typische Schalterklassen können nach der Natur des Reizes geordnet werden. Häufig werden Licht-, Redox-, pH-Wert-, Ionen- und Lösungsmittel-Stimuli verwendet.¹³⁰ Ein besonders schneller und einfach zu realisierender Auslöser für Struktur- oder Eigenschaftsänderungen ist Licht. Licht kann sehr präzise für Lösungen und feste Materialien angewandt werden – z.B. um die Selbstheilung zu induzieren.¹³⁶ Dadurch besitzt es ein breiteres Einsatzfeld als z.B. pH-Wert-basierte Schalter, die ausschließlich in (wässriger) Lösung eingesetzt werden können. Ein weiterer Vorteil von Licht als Auslöser für Schaltvorgänge ist, dass keine zusätzlichen Verbindungen erforderlich sind oder Nebenprodukte anfallen. Beispiele häufig verwendeter photoschaltbarer Gruppen sind Azobenzol,^{5,137–139}

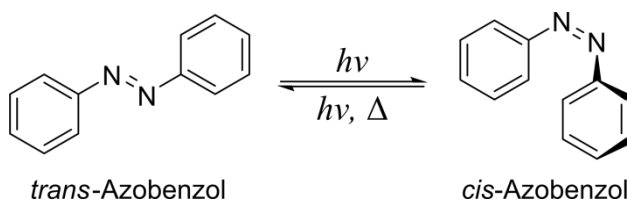
Spiropyran^{134,140,141} und Diarylethen.¹⁴²⁻¹⁴⁴ Der Einbau solcher funktioneller Gruppen in Polymere ist besonders vielversprechend, weil dabei die Funktionalität erhalten bleibt und mit der mechanischen Stabilität von Polymermaterialien verbunden wird. Neben der höheren Stabilität besteht bei Polymeren zudem die Möglichkeit einer verstärkten, kooperativen Antwort auf einen Stimulus aufgrund der Vielzahl, räumlichen Nähe und gegebenenfalls Anordnung der schaltbaren Einheiten.¹³⁰

Für diese Arbeit wurde die Azobenzol-Gruppe als Schalter gewählt. Sie lässt sich durch Licht schalten und kann durch geringen Synthesaufwand modifiziert und polymerisiert werden. Die große Stärke der Azobenzol-Einheit ist, dass sie nach der Bestrahlung mit Licht zwei grundlegende Eigenschaften reversibel ändert: i) Die Form und damit die Größe auf molekularer Ebene und ii) das Dipolmoment. Die Größenänderung kann genutzt werden, um eingestrahktes Licht in makroskopische Bewegung zu konvertieren, wodurch z.B. künstliche Wimpern¹³⁵ oder Mikro- und Nanomaschinen¹⁴⁵ erhalten werden können.¹⁴⁶ Die Änderung des Dipolmoments kann genutzt werden, um z.B. die Benetzung von Oberflächen zu schalten¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ (vgl. Abschnitt 4.3.3) oder die Selbstaggregation von Kolloiden zu induzieren (vgl. Kapitel 5).^{5,133,150}

Die Entwicklung eines photoschaltbaren Polymers auf Basis der Azobenzol-Gruppe wird in diesem Kapitel beschrieben. Die Charakterisierung dieses Polymers erfolgt durch Wasser-Kontakt-Winkel-Analysen, DLS und Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie sowie durch AFM von photoschaltbaren Blockcopolymeren.

4.2 Die Azobenzol-Einheit als Photoschalter

Azobenzol (nach IUPAC¹⁵¹ auch: Diphenyldiazen) wurde als Stickstoffbenzid von Mitscherlich bereits im Jahr 1834 beschrieben (Schema 7).¹⁵² Der Einfluss von Licht auf die Konfiguration des Azobenzols wurde etwa ein Jahrhundert später das erste Mal dokumentiert.¹⁵³ In der Industrie werden Produkte auf Basis von Azobenzol wegen ihres hohen Extinktionskoeffizienten häufig als Farbstoffe eingesetzt.¹⁵⁴



Schema 7. Chemische Strukturen von trans- und cis-Azobenzol. Die trans→cis-Isomerisierung erfolgt durch Bestrahlung mit UV-Licht, während die cis→trans-Isomerisierung durch sichtbares Licht und thermische Energie induziert wird.

Auch als Photoschalter ist Azobenzol beliebt, weil es spezifisch mit einer Wellenlänge stimuliert und reversibel wieder mit einer anderen in den Ausgangszustand versetzt werden kann. Beim Bestrahlen mit Licht erfolgt eine Konfigurations-Isomerisierung vom trans- (nach IUPAC auch E-) zum cis- (nach IUPAC auch Z-)¹⁵¹ Isomer und vice versa (Schema 7). Das trans-Isomer ist thermodynamisch stabiler und ist in der Abwesenheit von Licht die dominierende Spezies.¹⁵⁵ In der Regel wird durch Anregung mit UV-Licht – mit Wellenlängen von 320 bis 380 nm – ein π - π^* -Übergang induziert, wodurch eine trans→cis-Isomerisierung innerhalb von Picosekunden erfolgt.¹⁵⁴ Die Absorptionsbande dieses Übergangs hat einen Extinktionskoeffizienten von ca. $\epsilon = 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.¹⁵⁶ Je nach Substitutionsmuster an den aromatischen Gruppen können die Wellenlängen variiert werden, mit denen die trans→cis- bzw. die cis→trans-Isomerisierung induziert wird.¹⁵⁷ Wenn elektronenziehende Gruppen in die para-Position der molekularen Struktur integriert werden, wird das Absorptionsmaximum des π - π^* -Übergangs zu kleineren Wellenlängen verschoben; bei elektronenschiebenden Substituenten entsprechend zu höheren Wellenlängen.^{158,159} Substituenten in ortho-Position haben den gegensätzlichen Effekt.¹⁵⁸

Die Isomerisierung der Azobenzol-Einheit kann gut durch UV/vis-Spektroskopie untersucht werden, weil die Absorptionsspektren der cis- und trans-Isomere gut voneinander unterschieden werden können.^{160,161} Im Vergleich zu letzterem wird der π - π^* -Übergang im cis-Isomer zu kleineren Intensitäten und aufgrund des hypsochromen Effekts zu kleineren Wellenlängen verschoben. Der n- π^* -Übergang erfolgt in der Regel durch Anregung mit Licht im Bereich von 400 bis 450 nm.¹⁵⁴

Dieser Übergang ist im trans-Isomer nach den Auswahlregeln verboten und hat daher einen geringen Extinktionskoeffizienten (ca. $\epsilon = 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). In der cis-Konfiguration ist dieser Übergang erlaubt, sodass die Intensität dieses Absorptionsmaximums deutlich größer (ca. $\epsilon = 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) als in der trans-Konfiguration wird.¹⁵⁶

Neben der photochemischen Anregung mit sichtbarem Licht kann der cis→trans-Übergang auch thermisch erfolgen. In Abhängigkeit des Substitutionsmusters und vor allem der Temperatur erfolgt der thermische Übergang im Bereich von Millisekunden bis Tagen.¹⁵⁴

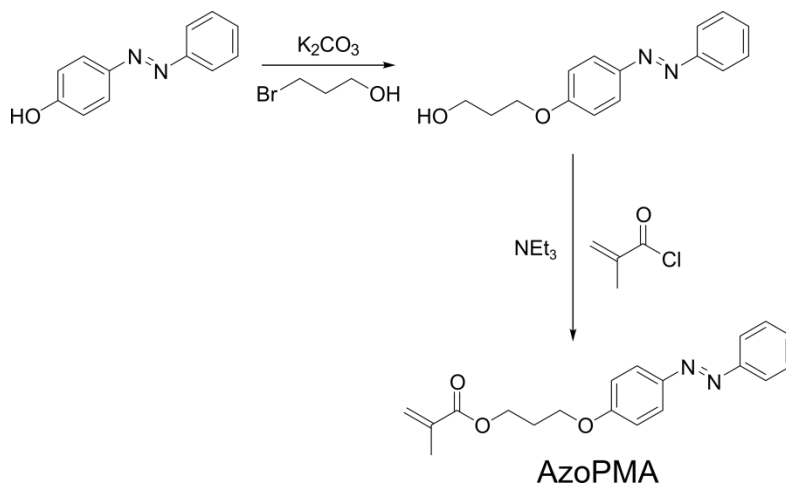
Bei der Isomerisierung von Azobenzol werden gleich zwei wesentliche Eigenschaften der Verbindung verändert: i) In der cis-Konfiguration liegen die Phenylreste nicht mehr in der selben Ebene und die para-Positionen stehen, mit ca. 5,5 Å statt 9 Å für nicht substituiertes Azobenzol, näher zueinander als in der trans-Konfiguration,^{154,162} wodurch makroskopische Bewegungen erfolgen können. ii) Die zweite wesentliche Änderung ist der deutliche Anstieg des Dipolmoments. Im Fall von nicht substituiertem Azobenzol weist die trans-Konfiguration ein Dipolmoment von ca. $\mu = 0 \text{ D}$ auf, während das cis-Isomer ein Dipolmoment von $\mu = 3,0 \text{ D}$ besitzt.¹⁵⁴

Die Isomerisierung kann entweder durch Inversion an einem Stickstoffatom oder durch Rotation um die Stickstoff–Stickstoff-Bindung erfolgen.¹⁵⁴ Welcher der beiden Reaktionspfade bevorzugt wird, hängt unter anderem vom Lösungsmittel¹⁶³ und Druck ab.¹⁶⁴ Azobenzol eignet sich gut als Photoschalter, weil die thermische Relaxation langsam im Vergleich zur photoinduzierten Schaltung ist. Somit kann der geschaltete Zustand – in Abhängigkeit der Temperatur – über Stunden oder Tage gespeichert werden. Auch die Abnutzung des Schalters ist gering. Trotz energiereicher UV-Bestrahlung sind bis zu 10^6 Schaltzyklen möglich.¹⁶⁵ Im Folgenden wird ein Photoschalter entwickelt und charakterisiert, um die beschriebenen Eigenschaften auf makromolekulares Material zu übertragen.

4.3 Entwicklung und Charakterisierung von photoschaltbarem Polymer

4.3.1 Design eines photoschaltbaren Monomers

Bei der Entwicklung eines Monomers mit Azobenzol als Photoschalter wurde von 4-Phenylazophenol ausgegangen, weil die Hydroxy-Funktion effizient umgesetzt werden kann (Schema 8). Eine Möglichkeit ist es eine Acrylat- oder Methacrylat-Funktion als Ester direkt an das Edukt zu binden. Die Folge wäre eine steife Seitenkette mit dicht gepackten Schalterfunktionen im Polymermaterial, die zu einer geringen Schalteffizienz führen würde.^{166,167} Durch die geringe Beweglichkeit, würden sich die Azobenzol-Gruppen gegenseitig in der notwendigen Bewegung während der Isomerisierung behindern. Deshalb wurde eine Brücke zwischen der Azobenzol- und der Monomer-Einheit eingebaut, um ausreichend freies Volumen zur Verfügung zu stellen, das die Flexibilität der Seitenkette und damit die Schalteffizienz erhöht.^{168,169} In diesem Fall wurde eine Propylkette als Brücke gewählt, weil diese ausreichend Flexibilität gewährleistet.



Schema 8. Synthese des photoschaltbaren Monomers AzoPMA.

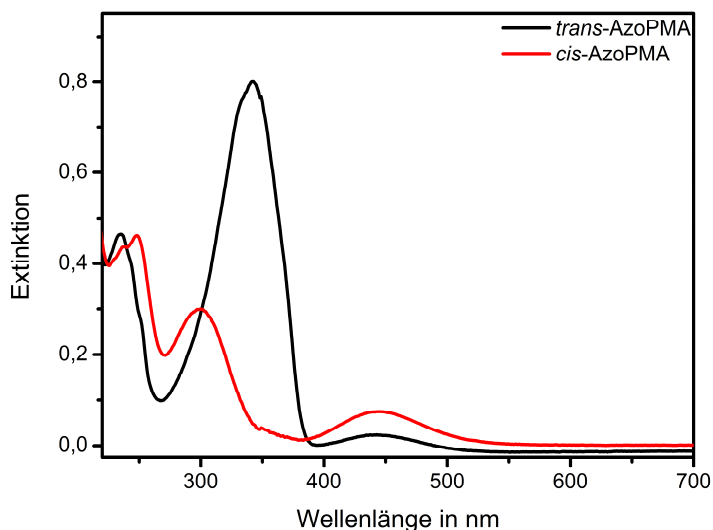


Abbildung 25. UV/vis-Spektren von *trans*- (schwarz) und *cis*-AzoPMA (rot) in Tetrahydrofuran (THF).

Als Monomer-Einheit wurde ein Methacrylat ausgewählt, weil diese Monomerklasse effizient durch RAFT-Polymerisationen kontrolliert werden kann.^{129,170} Diese grundlegenden Überlegungen führten zu einer Zielverbindung, dessen Synthese in zwei Stufen mit hohen Ausbeuten erfolgt (Schema 8). Ausgehend von 4-Phenylazophenol wurde zunächst die Brücke durch eine nukleophile Substitution mit 3-Brompropan-1-ol in die Struktur integriert. In der Folge kann Methacryloylchlorid sehr effizient mit der verbleibenden Hydroxy-Funktion zu einem Ester reagieren. Die Zielverbindung – 3-(4-Phenyldiazenyl)phenoxypropylmethacrylat (AzoPMA) – ist ein oranger Feststoff und wird mit einer Gesamtausbeute von 72% erhalten.

Die Isomerisierung von AzoPMA kann mittels UV/vis-Spektroskopie untersucht werden. Das Spektrum von *trans*-AzoPMA (Abbildung 25) in einer THF-Lösung zeigt ein Absorptionsmaximum bei 346 nm, das auf einen $p \rightarrow p^*$ -Übergang zurückzuführen ist. Der Extinktionskoeffizient für diese Bande wurde bestimmt als $\epsilon_{\text{trans}} = 26150 (\pm 660) \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Ein weiteres Absorptionsmaximum – ein $n \rightarrow p^*$ -Übergang – ist bei 436 nm zu beobachten. Durch Bestrahlen mit UV-Licht (365 nm) wird die *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung induziert und

das Absorptionsspektrum ändert sich deutlich. Der $p \rightarrow p^*$ -Übergang wird zu kleineren Wellenlängen auf 303 nm verschoben und die Absorbanz ist deutlich kleiner. Wie oben beschrieben (vgl. Abschnitt 4.2), ist der $n \rightarrow p^*$ -Übergang im *cis*-Isomer erlaubt, sodass die Bande bei 436 nm eine größere Intensität als beim *trans*-Isomer aufweist.

4.3.2 Thermische Relaxationskinetik

Photoschalter auf Basis von Azobenzol können neben den Licht-induzierten Isomerisierungen auch thermisch induziert *cis* \leftrightarrow *trans*-isomerisieren. Die Geschwindigkeit dieser thermischen Relaxation wird von der Substitution an den aromatischen Gruppen und der Temperatur bestimmt. Zur vollständigen Charakterisierung des photoschaltbaren Materials ist es wichtig, die Geschwindigkeit der thermischen Relaxation zu kennen, um zu wissen wie lange das *cis*-Isomer ohne Bestrahlung mit Licht, unter gegebenen Bedingungen, stabil ist.

Zur Untersuchung der Relaxationskinetik wurde AzoPMA in einer RAFT-Polymerisation mit 2-Cyano-2-propyl-dithiobenzoat umgesetzt. Das erhaltene Polymer besitzt eine mittlere molare Masse von $\bar{M}_n = 36000$ g/mol und eine Dispersität von $D = 1,26$. Die Relaxationskinetik des erhaltenen Polymers wurde in einer THF-Lösung und als Film im festen Zustand gemessen. Zur Bestimmung einer Aktivierungsenergie nach Arrhenius¹⁵¹ wurde die relative Konzentration des *cis*-Isomers in Abhängigkeit der Zeit ($c_{cis}(t)$) im Vergleich zur Anfangskonzentration am photostationären Zustand (c_{cis}^0) wie folgt berechnet:

Liegen sämtliche Azobenzol Einheiten als *trans*-Isomer vor, hängt die Extinktion des Polymers ($E_{alltrans}$) nur von der Konzentration des *trans*-Isomers (c_{trans}^*) und dessen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{trans} = 26150$ l mol⁻¹, zur besseren Übersichtlichkeit wurde die Schichtdicke (1 cm) in den Koeffizienten integriert) ab:

$$E_{alltrans} = c_{trans}^* \epsilon_{trans}$$

Direkt nach der Bestrahlung mit UV-Licht hängt die Extinktion ($E_{t=0}$) zudem noch von c_{cis}^0 , dem korrespondierenden Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{cis} = 1980$ l mol⁻¹) und der restlichen Konzentration des *trans*-Isomers ab:

$$E_{t=0} = (c_{\text{trans}}^* - c_{\text{cis}}^0) \epsilon_{\text{trans}} + c_{\text{cis}}^0 \epsilon_{\text{cis}} .$$

Damit kann die Extinktion in Abhängigkeit der Zeit ($E(t)$) definiert werden als:

$$E(t) = (c_{\text{trans}}^* - c_{\text{cis}}(t)) \epsilon_{\text{trans}} + c_{\text{cis}}(t) \epsilon_{\text{cis}} .$$

Das Verhältnis der Differenzen von $E(t)$ und $E_{t=0}$ zu E_{alltrans} und $E_{t=0}$ liefert die relative Konzentration des *cis*-Isomers im Vergleich zur Anfangskonzentration nach

$$\frac{c_{\text{cis}}(t)}{c_{\text{cis}}^0} = 1 - \frac{E(t) - E_{t=0}}{E_{\text{alltrans}} - E_{t=0}} .$$

Unter der Annahmen eines exponentiellen Zerfalls kann, nach der Gleichung

$$\frac{c_{\text{cis}}(t)}{c_{\text{cis}}^0} = e^{-kt} ,$$

ein Geschwindigkeitskoeffizient (k) für die thermische Relaxation berechnet werden. Die berechneten Koeffizienten sind im Anhang A dargestellt. Werden diese für verschiedene Temperaturen (T) bestimmt, kann durch eine Arrhenius-Auftragung,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} ,$$

die Aktivierungsenergie (E_a) abgeschätzt werden. Dabei ist A ein präexponentieller Faktor, der für die hier getätigte Abschätzung keine weitere Bedeutung hat und R die universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$).¹⁵¹

Aus den Auftragungen der logarithmierten Geschwindigkeitskoeffizienten in Abhängigkeit der inversen Temperatur (Abbildung 26) wird deutlich, dass sich die Relaxationsgeschwindigkeiten von festem PAzoPMA und PAzoPMA in Lösung unterscheiden. Bei 25 °C haben die *cis*-Isomere Halbwertszeiten von ca. 29 h für gelöstes und 21 h für festes PAzoPMA. Die ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

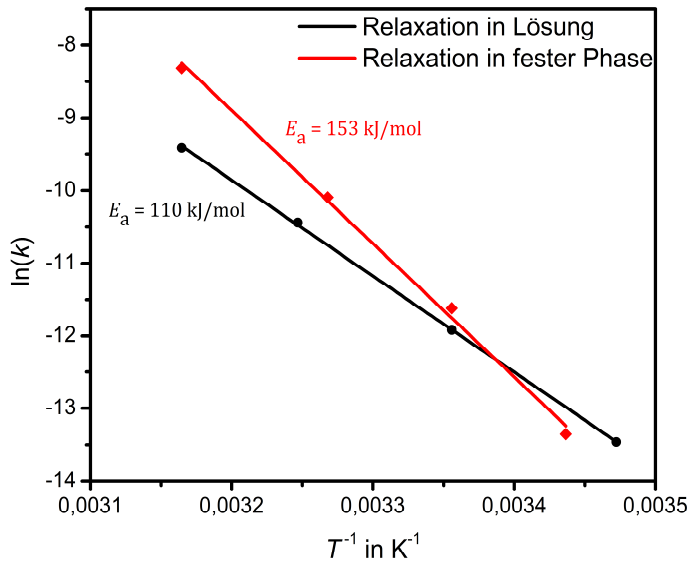


Abbildung 26. Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der thermischen *cis*® *trans*-Isomerisierung von PAzoPMA in fester Phase (schwarz) und einer Tetrahydrofuran-Lösung (rot).

Tabelle 3. Die berechneten Aktivierungsenergien für die thermische *cis*® *trans*-Isomerisierung von PAzoPMA in fester Phase und Lösung im Vergleich zu Azobenzol.¹⁶⁰

	Aktivierungsenergie in kJ/mol	
	in Lösung	in fester Phase
Azobenzol ¹⁶⁰	95	105
PAzoPMA	110 (± 2)	153 (± 6)

Die Aktivierungsenergie für die Relaxation von PAzoPMA in einer Tetrahydrofuran-Lösung ist mit $E_a = 110 (\pm 2) \text{ kJ/mol}$ größer, aber in der gleichen Größenordnung wie die von Azobenzol ($E_a = 95 \text{ kJ/mol}$).¹⁶⁰ Auch die Aktivierungsenergie für die Relaxation eines festen PAzoPMA-Films ist mit $E_a = 153 (\pm 6) \text{ kJ/mol}$ größer als die von amorphem Azobenzol ($E_a = 105 \text{ kJ/mol}$). Ein möglicher Grund für die höheren Aktivierungsenergien der thermischen Relaxation von PAzoPMA – im Vergleich zu Azobenzol – ist dessen makromolekulare

Natur und damit die geringere Flexibilität der Moleküle. Die ermittelten Halbwertszeiten verdeutlichen, dass die thermische *cis*↔*trans*-Isomerisierung bei Temperaturen im Bereich der Umgebungstemperatur ausreichend langsam ist, um die *cis*-Isomere mit weiteren Methoden charakterisieren zu können. Das bedeutet ebenfalls, dass die *cis*-Isomere und somit gespeicherte Informationen noch für Stunden bis Tage konserviert werden können, wenn keine Bestrahlung mit Licht erfolgt.

4.3.3 Photoschaltbare Polaritäten

Das Dipolmoment von AzoPMA steigt durch die *trans*↔*cis*-Isomerisierung ähnlich wie bei Azobenzol (Abschnitt 4.2). Die Dipolmomente des *trans*- und des *cis*-Isomers wurden über ein DFT-Funktional^{IV} berechnet. Für *trans*-AzoPMA wurde ein Wert von $m = 1,7$ D erhalten. Dieses Dipolmoment ist deutlich größer als das von *trans*-Azobenzol, weil die Brücke und die Monomer-Funktionalität die Polarität erhöhen. Trotzdem wird durch die Isomerisierung eine signifikante Steigerung auf ein Dipolmoment von $m = 4,3$ D für *cis*-AzoPMA erhalten.

Die Messung von Kontaktwinkeln eines Wassertropfens bietet sich zur Bestätigung der erhöhten Polarität durch die Isomerisierung an. Für diese Untersuchung wurde AzoPMA in einer RAFT-Polymerisation mit 2-Cyano-2-propyl-dithiobenzoat umgesetzt. Das erhaltene Polymer (PAzoPMA, $\bar{M}_n = 36000$ g/mol, $D = 1,26$) wurde auf ein Silicium-Substrat aufgetragen. Wie erwartet, ist der Kontaktwinkel von Wasser auf *trans*-PAzoPMA (Abbildung 27) mit $\theta = 85 \pm 3^\circ$ im Bereich hydrophober Verbindungen.¹⁷¹ Durch Bestrahlung mit Licht und der damit einhergehenden *trans*↔*cis*-Isomerisierung wird der gemessene Kontaktwinkel mit $\theta = 76 \pm 2^\circ$ deutlich kleiner (Abbildung 27). Das bedeutet, dass *cis*-PAzoPMA eine größere Benetzbarkeit mit Wasser aufweist als das *trans*-Isomer, weil Letzteres weniger polar ist. Die Kontaktwinkelmessungen bestätigen somit die theoretisch berechneten Polaritätsunterschiede.

^{IV} Die Berechnungen wurden freundlicherweise von Thorsten Stolper im Rahmen einer Kooperation durchgeführt. Es wurde die B3LYP/AVTZ-Methode verwendet.

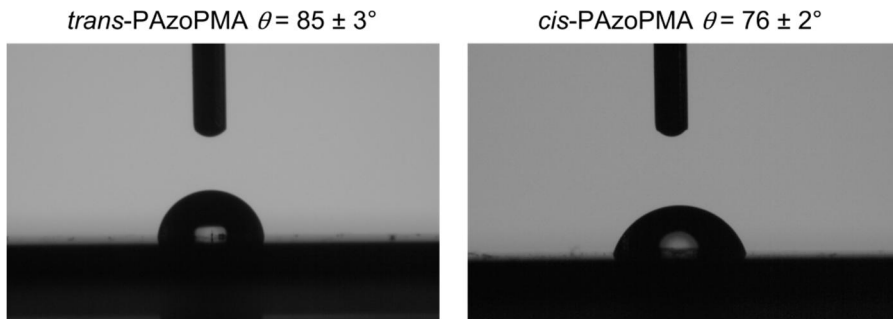


Abbildung 27. Bilder der Kontaktwinkelmessungen von *trans*- und *cis*-PAzoPMA.

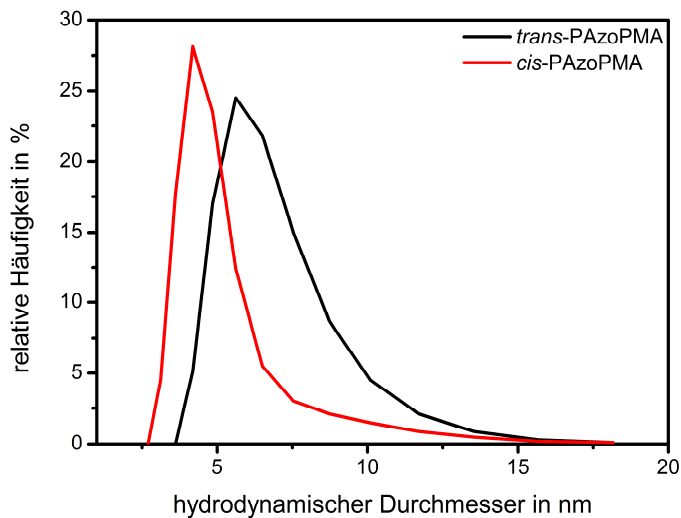


Abbildung 28. Anzahl-gewichtete Größenverteilung der hydrodynamischen Durchmesser von *trans*- und *cis*-PAzoPMA in Toluol.

Die Licht-induzierten Polaritätsunterschiede können genutzt werden, eine photoschaltbare Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln zu realisieren. So ist *trans*-PAzoPMA gut in Toluol löslich, das *cis*-Isomer jedoch nicht mehr. Dieser Vorgang kann durch DLS untersucht werden. In der Anzahl-gewichteten Größenverteilung der hydrodynamischen Durchmesser ist zu erkennen, dass die häufigste Größe eines *trans*-PAzoPMA-Moleküls ca. 5,5 nm beträgt (Abbildung 28).

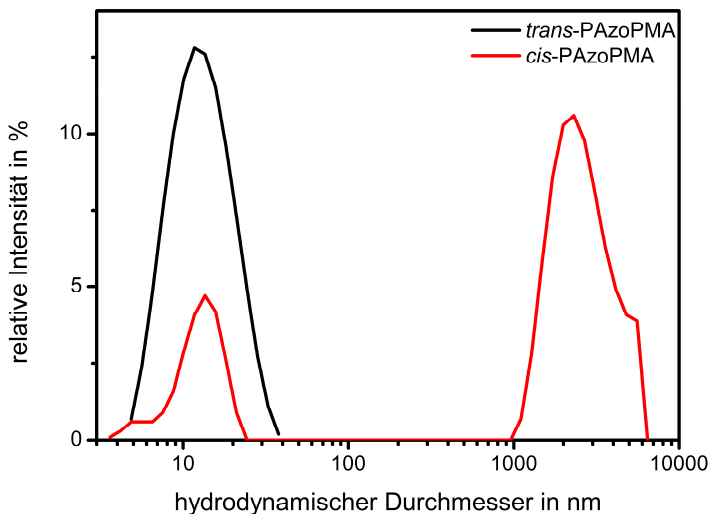


Abbildung 29. Intensitäts-gewichtete Größenverteilung der hydrodynamischen Durchmesser von *trans*- und *cis*-PAzoPMA in Toluol.

Durch die Licht-induzierte *trans*↔*cis*-Isomerisierung steigt die Polarität des Polymers, sodass Toluol kein geeignetes Lösungsmittel mehr ist. In Folge dessen kollabieren die Makromoleküle und sind nicht mehr durch Lösungsmittel aufgeschwollen, wodurch die Größenverteilung zu kleineren Durchmessern verschoben wird. Der häufigste hydrodynamische Durchmesser sinkt dabei auf 4,2 nm. Gleichzeitig wird in der Intensitäts-gewichteten Größenverteilung deutlich, dass *cis*-PAzoPMA größere Aggregate im Bereich von ca. 2000 nm ausbildet, die bei *trans*-PAzoPMA nicht beobachtet werden können (Abbildung 29). Diese bilden sich durch Aggregation einzelner kollabierter Ketten. Teilweise werden diese Aggregate so groß, dass sie aus der Lösung ausfallen.

Es kann festgehalten werden, dass das entwickelte photoschaltbare AzoPMA und sein Polymer deutliche Polaritätsunterschiede durch Licht-induzierte Isomerisierung aufzeigen. Das wurde durch die schaltbaren Wasser-Kontaktwinkel und die photoschaltbare Löslichkeit von PAzoPMA in Toluol demonstriert.

4.3.4 Photoschaltbare Dimensionen

Die Größenunterschiede der *trans*- und *cis*-Isomere von PAzoPMA können mit Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie (IM-MS) untersucht werden.¹⁷² Aus der DLS können zwar auch Größenverteilungen erhalten werden, allerdings hängen die gemessenen Größen stark von dem verwendeten Lösungsmittel ab. Durch die Änderungen im Dipolmoment variieren die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, wodurch ein Polymerknäuel unterschiedlich in Lösung geschwollen wird. Der Vorteil von IM-MS ist, dass die Verbindungen in der Gasphase – ohne Lösungsmittel – vermessen werden. Die ionisierten Moleküle werden durch einen mit Stickstoff befüllten Zylinder geleitet, in dem diese durch Stoßprozesse abgebremst werden. Durch das Maß der Verzögerung können Rückschlüsse auf den Stoßquerschnitt – und damit die Größe – des Moleküls gezogen werden. Aufgrund der geringen Polarität von PAzoPMA sind hohe molare Massen schwer in der Massenspektrometrie zu detektieren.

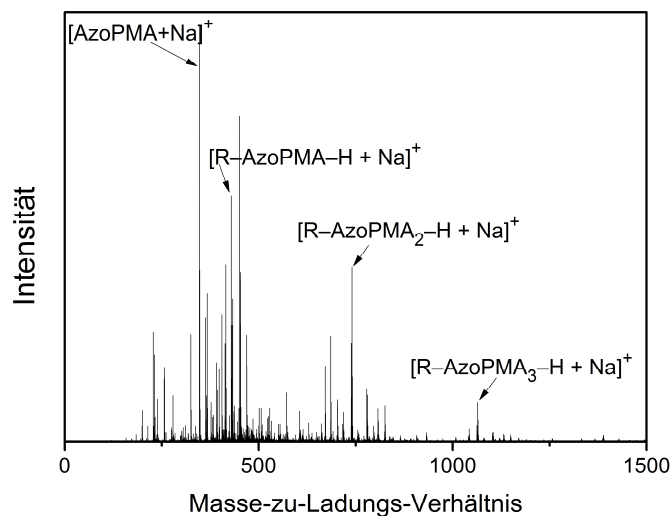


Abbildung 30. Massenspektrum von oligoAzoPMA – ohne Bestrahlung mit UV-Licht. Der Rest R steht hier für die R-Gruppe (2-Cyano-2-propyl-) des bei der Oligomerisierung verwendeten RAFT-Agens.

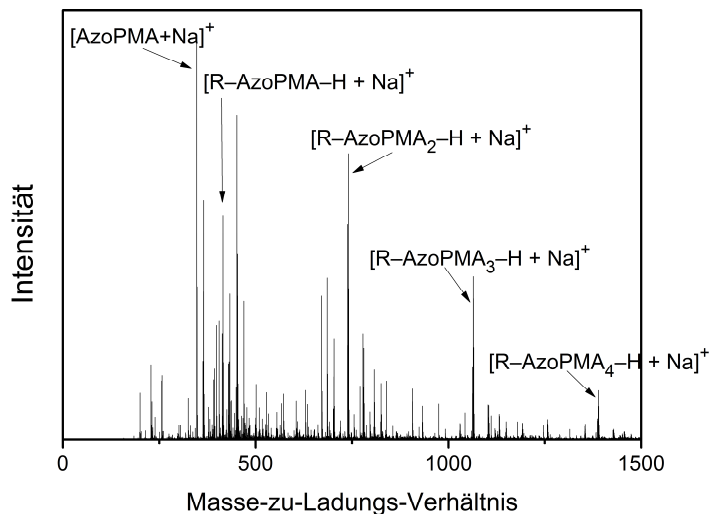


Abbildung 31. Massenspektrum von oligoAzoPMA – nach der Bestrahlung mit UV-Licht. Der Rest R steht hier für die R-Gruppe (2-Cyano-2-propyl-) des bei der Oligomerisierung verwendeten RAFT-Agens.

Daher wurde AzoPMA mit Hilfe des RAFT-Agens 2-Cyano-2-propyl-dithiobenzoat oligomerisiert. In dem Massenspektrum von oligoAzoPMA (Abbildung 30) ist zu erkennen, dass das deutlichste Signal der Monomeren Spezies – ionisiert mit Natrium – zugeordnet werden kann. Weitere Signale können identifiziert werden als ein bis drei AzoPMA-Einheiten an die die R-Gruppe des verwendeten RAFT-Agens (2-Cyano-2-propyl-) und ein Wasserstoff-Atom gebunden sind – ionisiert durch Natrium. Es ist anzumerken, dass die wahrscheinlichste Spezies AzoPMA ist, das zwischen der R-Gruppe und der RAFT-Funktion inklusive Z-Gruppe gebunden ist. Eine mögliche Erklärung dafür, dass diese Spezies nicht detektiert wurde, ist, dass sie schwerer zu ionisieren ist als die gefundenen Spezies.

Das Massenspektrum von oligoAzoPMA nach der Bestrahlung mit UV-Licht (Abbildung 31) zeigt dieselben Spezies wie das vorherige Spektrum, jedoch mit bis zu vier – statt maximal drei – AzoPMA-Einheiten zwischen R-Gruppe und Wasserstoff-Atom. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht wird die Konzentration des *cis*-Isomers erhöht. Durch dessen höhere Polarität sind diese leichter zu ionisieren und daher auch häufiger zu detektieren. Somit können auch höhere

molare Massen detektiert werden als im Fall von *trans*-oligoAzoPMA.

Neben einer weiteren Bestätigung der größeren Polarität des *cis*-Isomers, können die Retentionszeiten der detektierten Spezies in der Ionen-Mobilitäts-Zelle untersucht werden, um Größeninformationen über die *trans*- und *cis*-Isomere zu erhalten. Dazu wird das Natrium-Addukt des Monomers analysiert (Abbildung 32). Es ist zu erkennen, dass es zwei Signale gibt, von denen das intensivere bei einer Retentionszeit von 3 ms und ein deutlich schwächeres bei 3,6 ms detektiert wird. Durch Vergleich mit der Kalibrierung mit Polyalanin¹⁷³ können daraus Stoßquerschnitte von $\mathcal{W}_{\text{cis}} = 182 \text{ \AA}^2$ bzw. $\mathcal{W}_{\text{trans}} = 202 \text{ \AA}^2$ berechnet werden. Diese Signale können den Isomeren zugeordnet werden, indem die experimentell bestimmten Werte mit theoretisch berechneten Stoßquerschnitten aus Molekulardynamik-Simulationen verglichen werden.^v

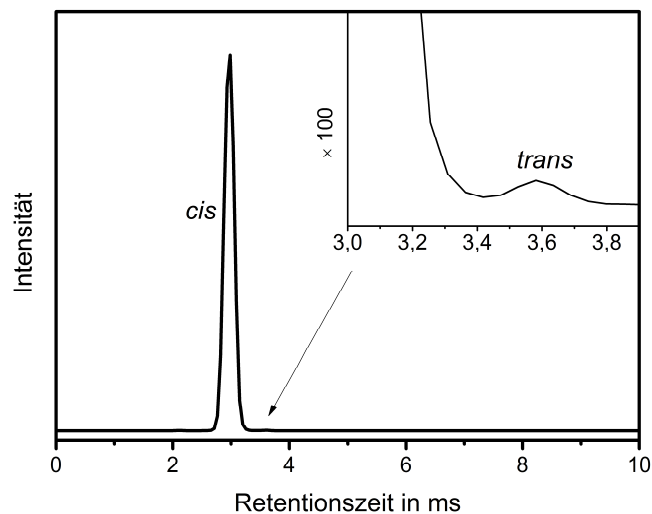


Abbildung 32. Retentionszeitverteilung von $[\text{AzoPMA}+\text{Na}]^+$ in einer Ionen-Mobilitäts-Zelle.

^v Die IM-MS-Messungen sowie die Molekulardynamik-Simulationen wurden im Rahmen einer Kooperation freundlicherweise von Shinsuke Kokubo durchgeführt.

Die berechneten Stoßquerschnitte betragen $W_{\text{cis}} = 187 \text{ \AA}^2$ für $[\text{cis-AzoPMA+Na}]^+$ bzw. $W_{\text{trans}} = 207 \text{ \AA}^2$ für $[\text{trans-AzoPMA+Na}]^+$. Zum einen ist zu erkennen, dass diese Werte gut mit den experimentellen erhaltenen übereinstimmen. Zum anderen wird deutlich, dass das intensive Signal dem *cis*-Isomer und das Signal bei größeren Retentionszeiten dem *trans*-Isomer zuzuordnen ist. Es entspricht den Erwartungen, dass das *trans*-Isomer den größeren Stoßquerschnitt besitzt, weil die *para*-Positionen der Azobenzol-Gruppe weiter voneinander entfernt liegen als im *cis*-Isomer (Abschnitt 4.2). Kontraintuitiv ist hingegen, dass das *cis*-Isomer die dominierende Spezies in der Retentionszeitverteilung ist. Insbesondere vor der Bestrahlung sollten die meisten Azobenzol-Einheiten in der *trans*-Form vorliegen. Das intensive Signal des *cis*-Isomers kann auf das höhere Dipolmoment zurückgeführt werden. Dadurch kann die *cis*-Form leichter ionisiert werden als die *trans*-Form und wird daher auch mit einer höheren Intensität detektiert. Auch nach der Bestrahlung mit UV-Licht wird das Verhältnis beider Signale nicht signifikant verändert.

Somit konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass das *trans*-Isomer eine größere räumliche Ausdehnung besitzt als das *cis*-Isomer. Dieses Phänomen soll im folgenden Abschnitt genutzt werden, um das Potential von PAzoPMA als photoschaltbares Material zu demonstrieren.

4.3.5 Photoschaltbare Blockcopolymere

Auf Basis des, in diesem Kapitel entwickelten, Polymers können in der Folge photoschaltbare Blockcopolymere hergestellt werden. Wie in Abschnitt 3.2.1, gezeigt können diese Polymere mikrophasenseparieren. Durch Bestrahlung mit UV-Licht können die Azobenzol-Funktionalitäten isomerisieren und damit ihre Größe und Polarität ändern. In mikrophasenseparierten Blockcopolymeren sind diese Änderungen besonders von Interesse, weil dadurch die Möglichkeit besteht, Morphologien durch Bestrahlung mit Licht zu schalten. Durch die Änderung der Polarität kann sich der Wechselwirkungsparameter der beiden Blöcke (χ) ändern, sodass sich das System im Phasendiagramm parallel zur c/N -Achse verschiebt (Abbildung 33). Durch die gleichzeitige Größenänderung während der Isomerisierung verschiebt sich das Phasendiagramm parallel zur Zusammensetzungs-

Achse, weil der Volumenanteil der Azobenzol-tragenden Komponente verändert wird. Die mögliche Gesamtänderung in Bezug zu beiden Achsen des Phasendiagramms hängt stark von dem verwendeten System ab. Je nach Stärke der Veränderung und Eigenschaften des Ausgangsmaterials ist es demnach prinzipiell möglich, durch die Isomerisierung zwischen Morphologien zu schalten.

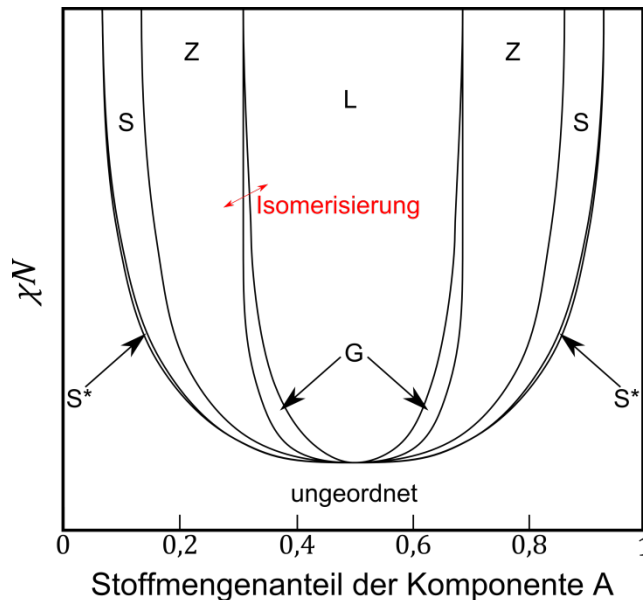


Abbildung 33. Potentielle Änderungen durch Isomerisierung von Azobenzol-Einheiten in einem Block im Rahmen eines theoretisch berechneten Phasendiagramms für lineare Diblockcopolymere. In Abhängigkeit der Zusammensetzung und des Produktes χN aus dem Polymerisationsgrad (N) und des Wechselwirkungsparameters (χ) werden verschiedene Morphologien als Gleichgewichtszustände erhalten. Die erhaltenen Morphologien werden als Lamellen (L), Gyroide (G), Zylinder (Z) und Sphären (raumzentriert S, dicht gepackt S*) bezeichnet. Je nach Zusammensetzung bilden sich Gyroide, Zylinder oder Sphären einer Komponente in einer Matrix der anderen Komponente.

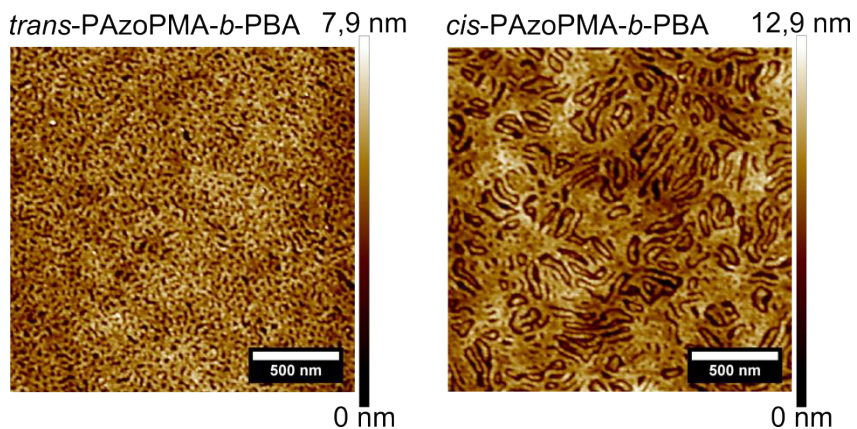


Abbildung 34. Topographische AFM-Aufnahmen von mikrophasenseparierten *trans*- (links) und *cis*-PAzoPMA-*b*-PBA (rechts). Die Bereiche verschiedener Höhen – hell- und dunkelbraun – entsprechen verschiedenen Mikrophasen des Blockcopolymer.

Zur Verdeutlichung dieser Möglichkeit wurde ein Blockcopolymer aus AzoPMA und BA mit einer mittleren molaren Masse von $\bar{M}_n = 46000$ g/mol, einer Dispersität von $D = 1,5$ sowie Stoffmengenanteilen von ca. 20% PAzoPMA und 80% PBA hergestellt.^{vi} Das Polymer wird je einmal mit und ohne UV-Bestrahlung getempert und anschließend durch AFM analysiert (Abbildung 34). Es ist deutlich zu erkennen, dass unterschiedliche Strukturen erhalten werden. Im Vergleich zu *trans*-PAzoPMA-*b*-PBA wurden bei *cis*-PAzoPMA-*b*-PBA deutlich größere Domänen sowie eine höhere Rauigkeit ausgebildet. Die Unregelmäßigkeit der Strukturen legt den Schluss nahe, dass es sich nicht um Gleichgewichtsstrukturen handelt. Trotzdem kann es als Hinweis angesehen werden, dass die Isomerisierung von Azobenzol nach dem oben beschriebenen Prinzip die Morphologie beeinflussen kann. Dieser Hinweis kann zusätzlich durch Einzelketten-Molekularfeldtheorie-Simulationen untermauert werden.¹⁷⁴

^{vi} Das Blockcopolymer wurde freundlicherweise von Torsten Fornefeld im Rahmen einer Kooperation synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

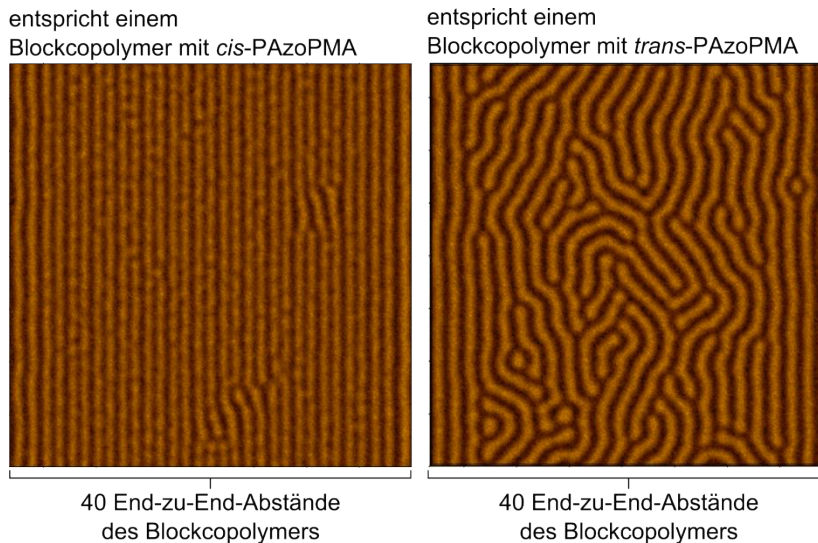


Abbildung 35. Einzelketten-Molekularfeldtheorie-Simulationen von hypothetischen Blockcopolymeren, in denen die Größe eines Blocks geschaltet werden kann. Der gezeigte Ausschnitt umfasst die Größe von ca. 40×40 End-zu-End-Abständen des Polymerknäuels. Die Farben stellen die verschiedenen Blöcke dar, von denen die Größe des helleren variiert wurde.

In diesen Simulationen wird von einem hypothetischen Blockcopolymer ausgegangen, dessen Produkt aus Wechselwirkungsparameter und Polymerisationsgrad als $\chi N = 15$ definiert wurde.^{vii} Damit ist es ausreichend größer als das theoretische Minimum, das für eine Phasenseparation in Blockcopolymeren ($\chi N \approx 10,5$) erforderlich ist.⁷⁸ Die Isomerisierung wurde in die Simulation integriert, indem die Ausdehnung des schaltbaren Blockes bei konstantem Polymerisationsgrad variiert wurde. Anhand der Simulationsergebnisse (Abbildung 35) ist zu erkennen, dass die Morphologie durch die Isomerisierung der Azobenzol-Funktionen und der damit einhergehenden Größenänderung verändert werden kann. Ausgehend von einer lamellar geordneten Struktur (Abbildung 35, links) wird das Volumen eines Blockes in der Simulation vergrößert. Dieser Vorgang ist vergleichbar

^{vii} Die Simulationen wurden freundlicherweise von Marcel Langenberg in einer Kooperation im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 1073 Projekt A03 durchgeführt.

mit der cis→trans-Isomerisierung von Azobenzol-Einheiten innerhalb eines Blockes, weil diese auch zu einer größeren Ausdehnung führt (vgl. Abschnitt 4.3.4). Es ist zu erkennen, dass diese Änderung Einfluss auf die erhaltene Struktur hat (Abbildung 35, rechts). Nach der Vergrößerung des einen Blockes weist die Struktur mehr Fehlordnungen auf. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass der Gleichgewichtszustand in der Simulation noch nicht erreicht wurde. Der Vergleich mit den Strukturen aus der Literatur¹⁰ und Abschnitt 3.3.1 legt außerdem nahe, dass die Struktur nach der Vergrößerung eines Blockes als zylindrisch – statt wie zuvor lamellar – identifiziert werden kann.

Diese Ergebnisse untermauern die Hinweise aus den AFM-Aufnahmen, dass die Morphologie von schaltbaren Blockcopolymeren durch Licht-induzierte Isomerisierung von Azobenzol-Einheiten verändert werden kann.

4.4 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurde erfolgreich ein photoschaltbares Polymer auf Basis von Azobenzol-Einheiten designt. Das entwickelte Polymer PAzoPMA eignet sich gut als Photoschalter, weil es durch reversible, Licht-induzierte Isomerisierung sowohl die Größe des Moleküls als auch dessen Dipolmoment ändert. Die Isomerisierung kann durch UV/vis-Spektroskopie verfolgt werden. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die thermische cis→trans-Isomerisierung sowohl in Lösung als auch in fester Phase ausreichend langsam ist, um die cis-Konfiguration für Stunden bis Tage konservieren zu können. Zudem konnte die hervorgerufene Änderung der Polarität durch deren Einfluss auf den Wasser-Kontaktwinkels und auf den hydrodynamischen Radius gezeigt werden. Die Größenänderung in Abwesenheit eines Lösungsmittels konnte durch IM-MS abgebildet werden, wobei das trans-Isomer wie erwartet einen höheren Stoßquerschnitt aufweist als das cis-Isomer. Diese beiden gut untersuchten Änderungen verdeutlichen das große Potential von PAzoPMA als photoschaltbares Polymer. Dieses konnte durch mikrophasenseparierte Blockcopolymeren demonstriert werden, die durch Isomerisierung ihre Morphologie wechseln können. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, nanoskopische Architekturen durch Bestrahlung mit Licht gezielt variieren zu können.

Im Folgenden wird, aufbauend auf den Erkenntnissen dieses Kapitels, die Anwendung von PAzoPMA als Vermittler in der Licht-induzierten Selbstaggregation von Nanopartikeln gezeigt.

5 Photoschaltbare Nanokomposite^{VIII}

5.1 Einleitung

Photoschaltbare Nanokomposite sind aufgrund eines breiten Anwendungspotentials als z.B. selbstauslöschende Tinte¹⁷⁵ und Mikrometer große Suprakristalle¹³³ in den Fokus der Forschung gerückt. Der Vorteil von Licht als Stimulus ist, dass es sehr leicht, schnell und präzise angewandt werden kann. Unter möglichen molekularen Photoschaltern ist Azobenzol die wohl meist verwendete funktionelle Gruppe in der Literatur.^{176–178} Unter Bestrahlung mit UV-Licht erfolgt ein $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, der eine trans \rightarrow cis-Isomerisierung induziert (Abschnitt 4.2). Der in Kapitel 4.2 beschriebene Effekt des höheren Dipolmoments des cis-Isomers wurde z.B. bei der lichtinduzierten Selbstorganisation von kolloidalen Lösungen verwendet.^{133,150,179} Dabei wurden häufig Gold-Nanopartikel mit Molekülen stabilisiert, die eine Azobenzol-Einheit als Photoschalter und ein Thiol als Ankergruppe für die Goldoberfläche tragen.^{133,150,175,179} Wird beispielsweise Toluol als Lösungsmittel verwendet, liegen die funktionalisierten Nanopartikel gut dispergiert vor, wenn alle Azobenzol-Einheiten trans konfiguriert sind. Die Bestrahlung mit UV-Licht induziert eine trans \rightarrow cis-Isomerisierung, die die Polarität der Hülle erhöht. Dadurch werden die Hybridpartikel unlöslich. Die geschaltete Löslichkeit wiederum induziert Aggregation der Primärpartikel solange die Azogruppen im cis-Zustand vorliegen.

Aufbauend auf dem entwickelten Material aus Kapitel 4, wird in diesem Abschnitt dessen Anwendung als Hülle von photoschaltbaren

^{VIII} Mit der Erlaubnis durch den Elsevier-Verlag wurden Teile dieses Kapitels übernommen aus Huebner, D.; Rossner, C.; Vana, P. *Polymer* 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.05.073.

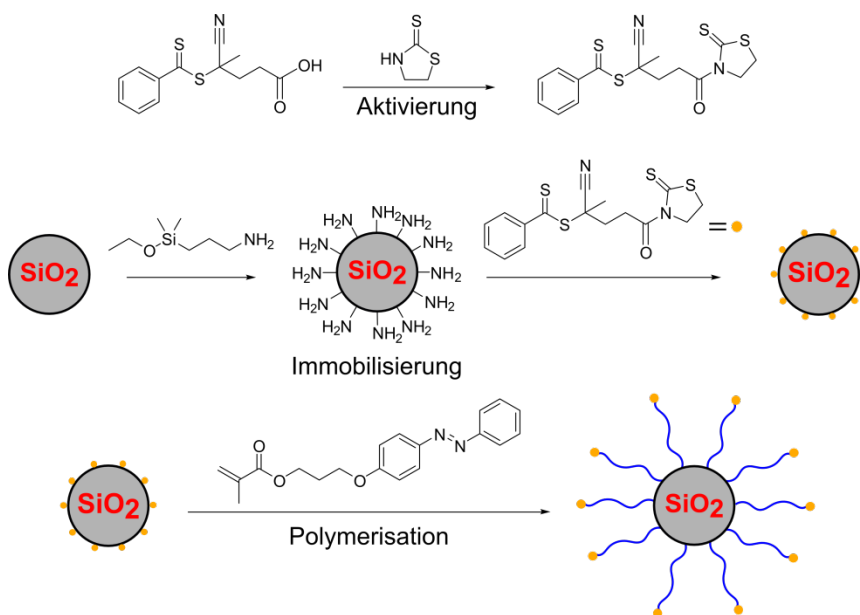
Nanopartikeln in den Fokus rücken. Im Gegensatz zu bisherigen literaturbekannten Strategien wird dabei ein Polymer an Stelle von Kleinmolekülen verwendet. Wie in Abschnitt 4.3 bereits gezeigt, kann das Monomer AzoPMA sehr gut in einer RAFT-Polymerisation, mit 2-Cyano-2-propyl-dithiobenzoat als RAFT-Agens, umgesetzt werden. Die RAFT-Polymerisation erlaubt dabei eine ausgezeichnete Kontrolle der molaren Masse des Polymers mit niedriger Dispersität. Für den Fall von Gold als Kernpartikel bieten RAFT-Polymere außerdem den Vorteil einer einfachen und effizienten Funktionalisierung.^{13,26,180} Durch die hohe Affinität der RAFT-Gruppe zur Goldoberfläche stellt die Dithioester-Funktion eine gute Ankergruppe dar.^{62,121,181} Außerdem ist auch die Immobilisierung von RAFT-Agenzien auf Silica-Nanopartikeln und die anschließende oberflächeninitiierte Polymerisation gut untersucht.^{30,31} Damit bietet die RAFT-Polymerisation die Möglichkeit sowohl photoschaltbare Silica- als auch Gold-Hybridpartikel zu synthetisieren.

Die Selbstorganisation der Hybridpartikel kann durch Bestrahlung mit Licht ausgelöst werden. Ein möglicher Vorteil bei der Verwendung von Polymer als Partikelhülle ist der Zugang zu einer Vielzahl von molekularen Architekturen. In der Literatur konnte bereits gezeigt werden, wie maßgeschneiderte molare Massen Interpartikelabstände von vernetzten Gold-^{27,28} und Silica-Nanopartikeln bestimmen.¹⁸² Ein weiterer Vorteil von Polymeren in diesem Zusammenhang ist deren hohe Schalteffizienz ohne die Verwendung zusätzlicher Liganden auf der Oberfläche, wie es in vielen Systemen mit Hüllen aus Kleinmolekülen erforderlich ist.^{175,178} Durch die Länge des Makromoleküls und der Oberflächenkrümmung steht ausreichend freies Volumen zur Verfügung, um eine effiziente Schaltung zu gewährleisten.

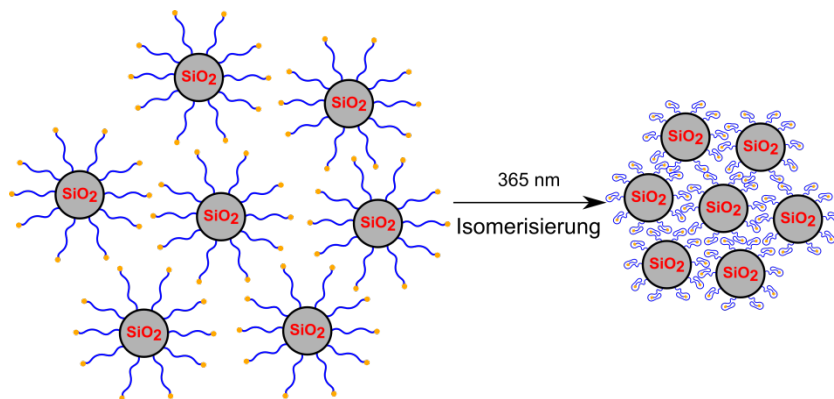
In diesem Kapitel wird zum ersten Mal die Synthese von Nanopartikeln mit photoschaltbarer Polymerhülle beschrieben, dessen Selbstaggregation durch Licht induziert wird. Dieses System wird durch UV/vis-Spektroskopie, DLS und TEM charakterisiert.

5.2 Photoschaltbare Silica-Nanokomposite

Zunächst soll in diesem Kapitel die Herstellung photoschaltbarer Silica-Nanokomposite demonstriert werden. In Abschnitt 2.3 wurde beschrieben, dass es zwei Strategien gibt, RAFT-Agenzien auf eine Silica-Oberfläche zu binden. Im Anschluss wurde demonstriert, wie Ankergruppen in die chemische Struktur der RAFT-Agenzien eingebaut wurden, um diese an die Oberfläche zu binden. Im Gegensatz dazu werden in diesem Abschnitt funktionelle Silane an die Oberfläche gebunden, um anschließend ein aktiviertes RAFT-Agens an der funktionellen Gruppe zu verankern. Damit ein möglichst großer Effekt durch die Bestrahlung mit UV-Licht erzielt wird, soll die photoschaltbare Hülle um die Kernpartikel möglichst groß und dicht sein. Das bedeutet, dass in diesem Fall der R-Gruppen-Ansatz (Kapitel 2.3) gewählt wird und nicht der Z-Gruppen-Ansatz wie in Kapitel 2.



Schema 9. Funktionalisierung von Silica-Nanopartikeln mit PAzoPMA durch Aktivierung und Immobilisierung des RAFT-Agens nach dem R-Gruppen-Ansatz und anschließender Polymerisation von AzoPMA.



Schema 10. Silica-Nanopartikel, die mit trans-PAzoPMA funktionalisiert sind, aggregieren durch die Bestrahlung mit UV-Licht und der damit einhergehenden trans→cis-Isomerisierung der Polymerhülle.

Dadurch wird die zugängliche Beladungsdichte erhöht und in Kombination mit der Immobilisierungsstrategie der synthetische Aufwand deutlich reduziert. Zunächst wird 3-Aminopropyl-dimethylethoxysilan auf der Oberfläche verankert (Schema 9). Durch die Menge des verwendeten Silans wird die zu erhaltene Konzentration des RAFT-Agens auf der Oberfläche vorbestimmt. Anschließend wird ein RAFT-Agens mit aktivierter Säurefunktion zu den Amin-funktionalisierten Partikeln gegeben, an deren Oberfläche das RAFT-Agens dann bindet. Danach wird eine oberflächeninitiierte Polymerisation von AzoPMA durchgeführt. Experimentelle Details werden in Abschnitt 8.6.3 beschrieben. Die erhaltenen Hybridpartikel tragen eine dichte Hülle aus photoschaltbarem Polymer um einen Kern aus Silica mit einem mittleren Durchmesser von 10 bis 15 nm.

Die Beladungsdichte von PAzoPMA-Ketten beträgt $0,12 \text{ nm}^{-2}$ – bestimmt durch UV/vis-Spektroskopie – und ist damit ca. eine Größenordnung höher als in Kapitel 2.4.5. Im Gegensatz zum Z-Gruppen-Ansatz trägt bei dem hier verwendeten R-Gruppen-Ansatz näherungsweise jede RAFT-Gruppe eine Polymerkette.^{31,183,184} Die erhaltene mittlere molare Masse der Polymerhülle beträgt etwa $\bar{M}_n = 29000 \text{ g/mol}$. Wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, fällt PAzoPMA aufgrund der Polaritätserhöhung in Folge einer Licht-induzierten trans→cis-Isomerisierung aus einer Toluol-Lösung aus.

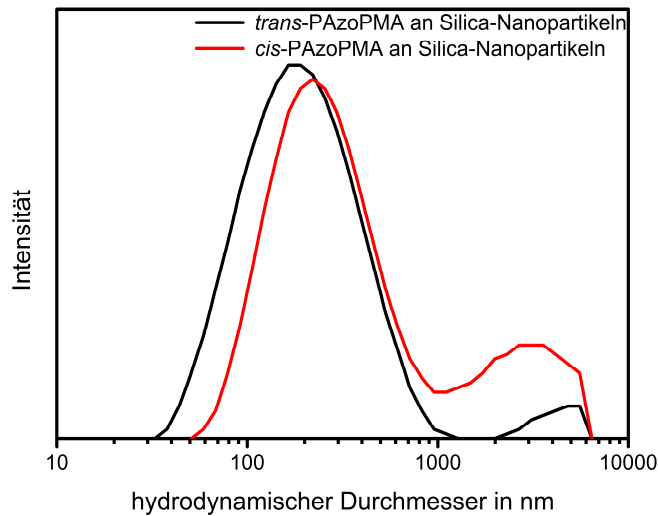


Abbildung 36. Größenverteilungen, erhalten durch DLS, von *trans*- (schwarz) und *cis*-PAzoPMA (rot) verankert auf Silica-Nanopartikeln. Das Polymer hat eine mittlere molare Masse von $\bar{M}_n = 29000$ g/mol.

Dieser Effekt soll hier ausgenutzt werden, um eine Licht-induzierte Selbstorganisation der dargestellten Nanokomposite zu erreichen (Schema 10). Durch das Kollabieren der verankerten Polymere und der damit nicht mehr gegebenen Löslichkeit sollen die Hybridpartikel ausfallen und sich dabei zu Aggregaten organisieren.

Die Analyse der Hybridpartikel mittels DLS deutet eine Aggregation in Folge der Isomerisierung an (Abbildung 36). Das Maximum der Größenverteilung liegt bei ca. 180 nm, wenn das Polymer der Partikelhülle als *trans*-Isomer vorliegt. Durch die Bestrahlung und der damit einhergehenden *trans*® *cis*-Isomerisierung wird die Verteilung zu höheren Durchmessern verschoben. Liegt das Silica-gebundene Polymer als *cis*-Isomer vor, ist das Maximum der Größenverteilung bei ca. 220 nm und der Anteil größerer Aggregate über 1000 nm wird größer.

Zur genaueren Untersuchung der Aggregation der Hybridpartikel werden diese mittels TEM analysiert. Auf der TEM-Aufnahme der *trans*-PAzoPMA funktionalisierten Partikel ist zu erkennen, dass diese bereits vor der Isomerisierung teilweise aggregiert vorliegen und nicht als Primärpartikel dispergiert sind (Abbildung 37).

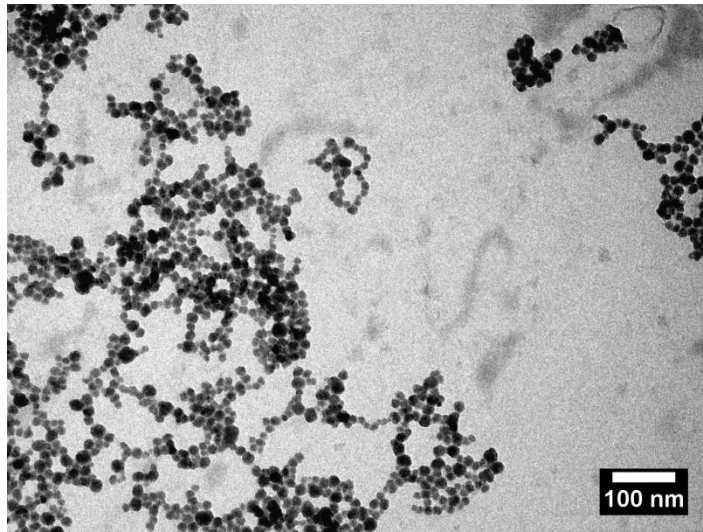


Abbildung 37. TEM-Aufnahme von *trans*-PAzoPMA funktionalisierten Silica-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 15 nm.

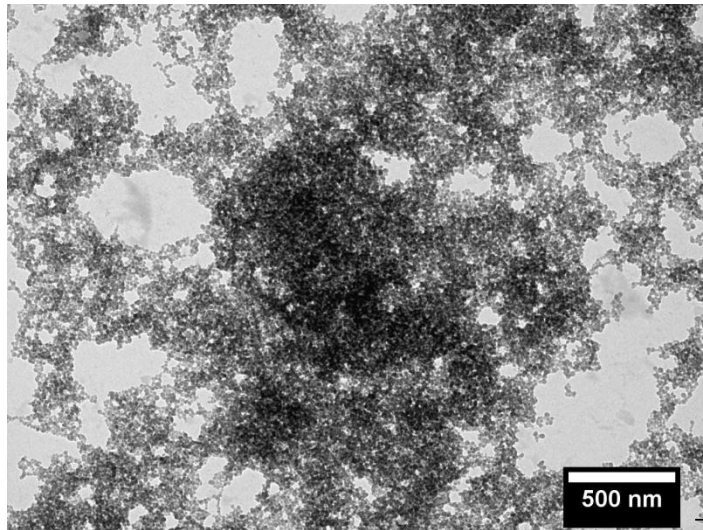


Abbildung 38. TEM-Aufnahme von *cis*-PAzoPMA funktionalisierten Silica-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 15 nm.

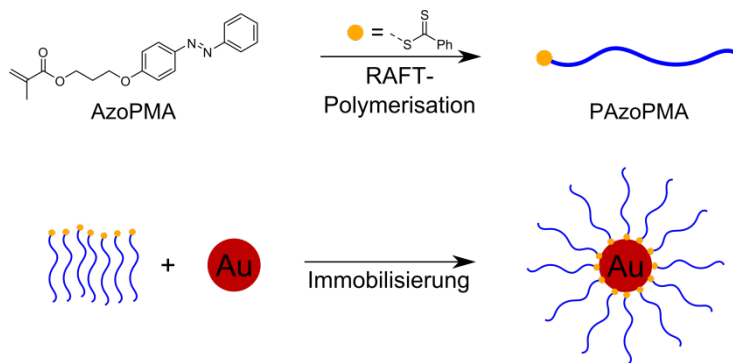
Nach der *trans*↔*cis*-Isomerisierung ist auf der TEM-Aufnahme (Abbildung 38) deutlich zu erkennen, dass größere Aggregate vorliegen als bei dem *trans*-Isomer. Diese Aggregate sind keine definierten Strukturen, sondern große Netzwerke. Das Fehlen definierter Strukturen ist auf die, bereits in der *trans*-Konfiguration vorliegende, Prä-Aggregation zurückzuführen. Dadurch können sich die Partikel nicht mehr in definierten Strukturen organisieren, sondern vernetzen ohne Kontrolle über die Form der Aggregate.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Funktionalisierung der Silica-Nanopartikel mit photoschaltbarem Polymer und die Licht-induzierte Selbstorganisation erfolgreich waren. Die Strukturen der selbst-organisierten Aggregate sind jedoch nicht definiert oder regelmäßig. Um das zu erreichen, werden im folgenden Gold-Nanopartikel verwendet, weil diese besser als Primärpartikel dispergiert werden können, sodass die Möglichkeit besteht besser definierte Strukturen zu erhalten.

5.3 Photoschaltbare Gold-Nanokomposite

Bei der Verwendung von Gold-Nanopartikeln zur Herstellung von photoschaltbaren Nanokompositen muss das Polymer mit einer anderen Methode an der Oberfläche verankert werden. Wird AzoPMA in einer RAFT-Polymerisation umgesetzt, kann das erhaltene Polymer durch einfaches Mischen in Lösung analog zu Kapitel 3.3.1 sehr effizient an die Oberfläche von Gold-Nanopartikeln gebunden werden (Schema 11).¹⁸⁵ Die verwendeten Gold-Nanopartikel^{IX} haben einen mittleren Durchmesser von 13,5 nm. Die Besonderheit bei der Verwendung von Gold-Nanopartikeln in Verbindung mit auf Azobenzol basierten Photoschaltern ist die durch Elektronentransfer katalysierte *cis*↔*trans*-Isomerisierung.¹⁸⁶ Daraus resultiert, dass die thermische Isomerisierung des *cis*-Isomers zum *trans*-Isomer in der Anwesenheit von Goldoberflächen bis zu mehreren Größenordnungen schneller ist als in deren Abwesenheit.^{187,188}

^{IX} Die verwendeten Gold-Nanopartikel wurden freundlicherweise von Christian Roßner im Rahmen einer Kooperation synthetisiert und zur Verfügung gestellt.



Schema 11. RAFT-Polymerisation von AzoPMA und anschließende Immobilisierung von PAzoPMA auf Gold-Nanopartikeln.

Durch die Verwendung von Polymer wird erwartet, dass dieser Effekt vernachlässigt werden kann, weil ein Großteil des Polymers durch die oberflächennahen Gruppen von der Oberfläche abgeschirmt wird. So wird nur die Isomerisierung der Einheiten beschleunigt, die sich nahe der Oberfläche befinden. Die weiter entfernten Azobenzol-Gruppen werden durch die sterische Hinderung nur sehr langsam durch die Hülle zur Oberfläche diffundieren, um dort Elektronen zu übertragen. Daher sollte die Beschleunigung der thermischen Relaxation weniger stark ausgeprägt sein als bei photoschaltbaren Partikeln mit kleinen Molekülen als Liganden. Langsame thermisch-induzierte Isomerisierungen stellen einen Vorteil dar, weil die durch den Zustand gespeicherte Information in dem System länger erhalten bleibt. Somit erweitert sich das Zeitfenster, in dem das System ausschließlich durch Licht gesteuert werden kann, ohne dass die thermische Relaxation die Anteile der trans- und cis-Zustände beeinflusst.

5.3.1 Relaxationskinetik der Hybridpartikel

Die dargestellten Hybridpartikel haben eine größere Hülle mit mehr schaltbaren Einheiten als Partikelhüllen, die auf Kleinmolekülen basieren. In vergleichbaren Systemen nimmt die Beladungsdichte mit zunehmender molarer Masse des Polymers ab.¹²² Trotzdem kann die Dicke der Hülle über die Kettenlänge des Polymers eingestellt werden.^{13,26}

Wie oben beschrieben, katalysiert die Goldoberfläche durch

Elektronenübertragung die cis→trans-Isomerisierung in Abwesenheit von Licht und beschleunigt diese um bis zu drei Größenordnungen.^{187,188} Zur Untersuchung dieses Effekts in dem entwickelten System wurde die Isomerisierungsgeschwindigkeit des freien Polymers und der Hybridpartikel in einer Tetrahydrofuran-Lösung bei 25 °C gemessen. Aus den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen (346 nm) in den gemessenen UV/vis-Spektren wurde die relative Konzentration des cis-Isomers ($c_{\text{cis}}(t)$) im Vergleich zur Anfangskonzentration am photostationären Zustand (c_{cis}^0) ganz analog zu Kapitel 4.3.2 berechnet. Dabei wird angenommen, dass der Beitrag der Gold-Nanopartikel konstant ist und somit keinen Einfluss auf die Bestimmung von c_{cis} hat.

Liegen sämtliche Azobenzol-Einheiten als trans-Isomer vor, so hängt die Extinktion der Hybridpartikel (E_{alltrans}) von der Extinktion der Gold-Nanopartikel (E_{Au}), der Konzentration des trans-Isomers (c_{trans}^*) und dessen Extinktionskoeffizient ($\epsilon_{\text{trans}} = 26150 \text{ l mol}^{-1}$, zur besseren Übersichtlichkeit wurde die Schichtdicke (1 cm) in den Koeffizienten integriert) ab:

$$E_{\text{alltrans}} = E_{\text{Au}} + c_{\text{trans}}^* \epsilon_{\text{trans}} \cdot$$

Direkt nach der Bestrahlung mit UV-Licht hängt die Extinktion ($E_{t=0}$) zudem noch von c_{cis}^0 , dem korrespondierenden Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{\text{cis}} = 1980 \text{ l mol}^{-1}$) und der restlichen Konzentration des trans-Isomers ab:

$$E_{t=0} = E_{\text{Au}} + (c_{\text{trans}}^* - c_{\text{cis}}^0) \epsilon_{\text{trans}} + c_{\text{cis}}^0 \epsilon_{\text{cis}} \cdot$$

Damit kann die Extinktion in Abhängigkeit der Zeit ($E(t)$) definiert werden als:

$$E(t) = E_{\text{Au}} + (c_{\text{trans}}^* - c_{\text{cis}}(t)) \epsilon_{\text{trans}} + c_{\text{cis}}(t) \epsilon_{\text{cis}} \cdot$$

Das Verhältnis der Differenzen von E_t und $E_{t=0}$ zu E_{alltrans} und $E_{t=0}$ liefert die relative Konzentration des cis-Isomers im Vergleich zur Anfangskonzentration unabhängig von dem Beitrag durch E_{Au} nach

$$\frac{c_{\text{cis}}(t)}{c_{\text{cis}}^0} = 1 - \frac{E(t) - E_{t=0}}{E_{\text{alltrans}} - E_{t=0}} \cdot$$

Trotz Gold-Nanopartikel, die zur Extinktion beitragen, kann die Berechnung in diesem Fall wie in Kapitel 4.3.2 erfolgen und nach

$$\frac{c_{\text{cis}}(t)}{c_{\text{cis}}^0} = e^{-kt} ,$$

ein Geschwindigkeitskoeffizient (k) für die thermische Relaxation berechnet werden. Für das freie Polymer in Lösung ergibt sich daraus ein Geschwindigkeitskoeffizient von $k = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und für das auf Gold verankerte einen Wert von $k = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 39). Dieser Anstieg um einen Faktor von 1,7 ist deutlich weniger stark ausgeprägt als bei Kleinmolekülen, bei denen eine Beschleunigung um ein bis drei Größenordnungen erfolgt.¹⁸⁷

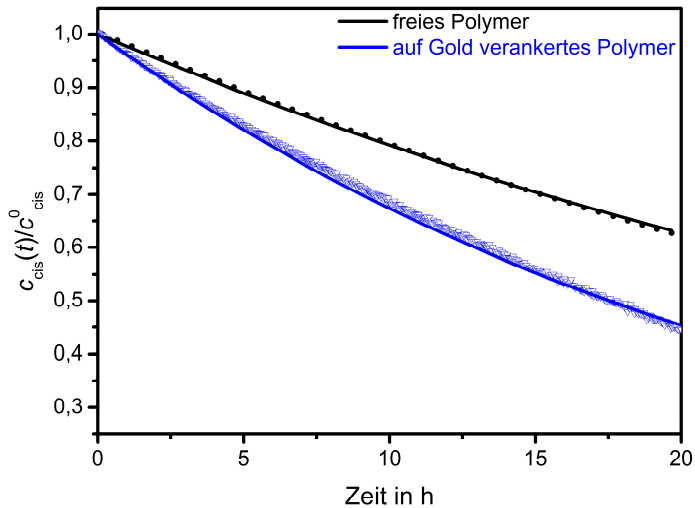


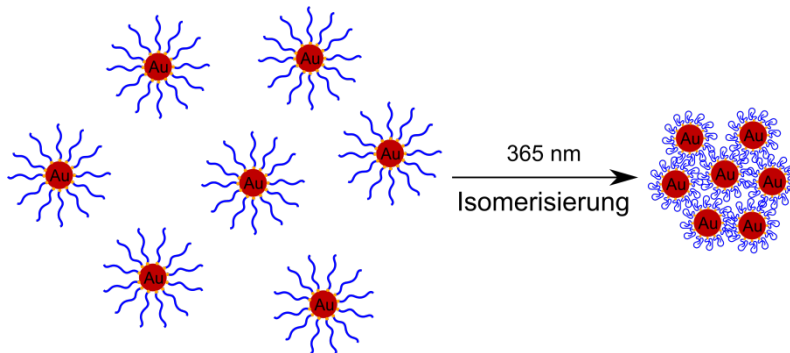
Abbildung 39. Konzentration-Zeit-Profile der *cis*-Isomere von freiem PAzoPMA (schwarz) und auf Gold verankertem PAzoPMA (blau). Die relative Konzentration zum photostationären Zustand (c_{cis}^0) ist in Abhängigkeit der Zeit bei 25 °C gezeigt. Beide Polymere haben eine mittlere molare Massen von $\bar{M}_n = 36000 \text{ g/mol}$. Die Datenpunkte repräsentieren die gemessenen Werte während die Linien die Anpassung mit einem Zerfall erster Ordnung wiedergeben.

Der geringere Unterschied kann durch die Abschirmung der Oberfläche erklärt werden. Da nur wenige Azobenzol-Gruppen die Oberfläche erreichen können und sich die meisten im äußeren Bereich der Hülle befinden, wird ein Großteil nicht beeinflusst und relaxiert daher wie freies Polymer in Lösung. So können verschiedene Geschwindigkeitskoeffizienten zu einem effektiven, messbaren Koeffizienten überlagern. Das könnte auch die sehr kleine Abweichung des angepassten Verlaufes von den gemessenen Daten im Konzentrations-Zeit-Profil (Abbildung 39) erklären.

Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass cis-Isomere von PAzo-PMA auf Goldoberflächen länger stabil sind als die von Kleinmolekülen. Das ist ein Vorteil, weil der geschaltete Zustand eine höhere Lebensdauer aufweist und damit das Zeitfenster erweitert, in dem Informationen in diesem System durch dessen Zustand gespeichert werden können.

5.3.2 Licht-induzierte Selbstorganisation

Die trans→cis-Isomerisierung wurde durch Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) für 30 min induziert. Das verdeutlicht, dass der photostationäre Zustand deutlich schneller erreicht wird als die thermische cis→trans-Isomerisierung stattfindet. Während des Schaltvorgangs aggregieren die polareren cis-Isomere in einer Toluol-Lösung und fallen aus dieser aus (Abschnitt 4.3.3). Die Polymerhülle an den Partikeln kollabiert und schließt das Lösungsmittel aus, wodurch die Hybridpartikel aggregieren (Schema 12). Dieser Vorgang kann durch UV/vis-Spektroskopie verfolgt werden (Abbildung 40). Vor der Bestrahlung sind die Absorptionsmaxima der Plasmonen-Bande bei 540 nm und des $\pi\rightarrow\pi^*$ -Übergangs bei 348 nm deutlich zu erkennen. Nach der Bestrahlung mit UV-Licht ist die Extinktion bei 348 nm wie erwartet deutlich kleiner aufgrund der trans→cis-Isomerisierung der Azobenzol-Einheiten.



Schema 12. Gold-Nanopartikel, die mit trans-PAzoPMA funktionalisiert sind, aggregieren durch die Bestrahlung mit UV-Licht und der damit einhergehenden trans→cis-Isomerisierung der Polymerhülle.

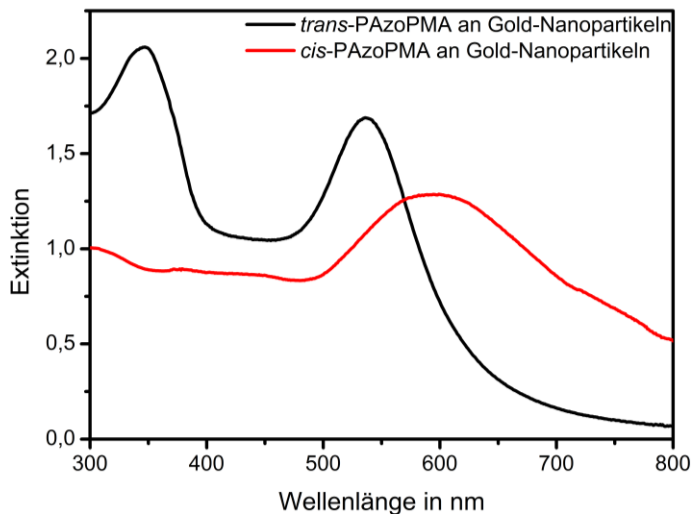


Abbildung 40. UV/vis-Spektren von trans- (schwarz) und cis-PAzoPMA (rot), das an Gold-Nanopartikel verankert ist. Das verankerte Polymer hat eine mittlere molare Masse von $\bar{M}_n = 13000$ g/mol.

Es konnte beobachtet werden, dass während der Bestrahlung wenige Aggregate aus der Lösung ausfallen. Das trägt ebenfalls zur Verringerung der Extinktion bei. Die Plasmonen-Bande wird zu höheren Wellenlängen verschoben, was durch ein komplexes Zusammenspiel aus Änderungen in der Umgebung der Gold-

Nanopartikel zu erklären ist. Da das Lösungsmittel größtenteils aus der Polymerhülle verdrängt wird und sich die Polarität der Hülle verändert, wird als Konsequenz auf die Änderung im dielektrischen Umfeld eine Verschiebung der Plasmonen-Bande erwartet.¹⁸⁹ Außerdem nähern sich die Gold-Nanopartikel während der Aggregation einander an, was durch Wechselwirkungseffekte eine deutliche Rotverschiebung erwarten lässt.¹⁸⁹ Die Ergebnisse der UV/vis-Spektroskopie können damit als erste Hinweise auf Isomerisierungs-induzierte Aggregation von Gold-Nanopartikeln gedeutet werden. Die Reversibilität dieser Aggregation wird in Anhang B demonstriert.

Diese Aggregation kann ebenfalls mittels DLS untersucht werden (Abbildung 41). Nach der Bestrahlung mit UV-Licht wird die Größenverteilung um eine Größenordnung zu höheren Durchmessern verschoben. Die einzelnen Kern-Hülle-Primärpartikel haben einen Intensitäts-gemittelten hydrodynamischen Durchmesser von 90 nm, wenn das Polymer in *trans*-Konfiguration vorliegt.

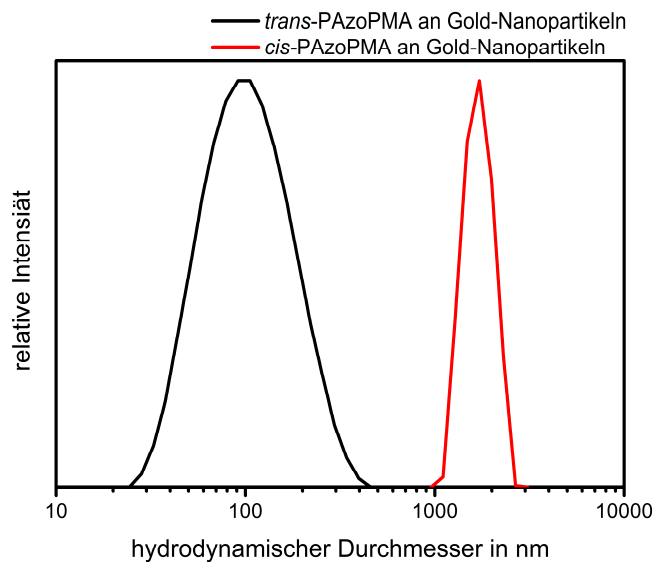


Abbildung 41. Größenverteilungen, erhalten durch DLS, von *trans*- (schwarz) und *cis*-PAzoPMA (rot) verankert auf Gold-Nanopartikeln. Das Polymer hat eine mittlere molare Masse von $\bar{M}_n = 35000$ g/mol.

Die durch die *trans*↔*cis*-Isomerisierung erhaltenen Aggregate haben hingegen einen mittleren Durchmesser von ca. 2000 nm. Das belegt die Aggregation von Primärpartikeln durch die *trans*↔*cis*-Isomerisierung. Die erhaltene Änderung in der hydrodynamischen Größenverteilung ist damit deutlich größer als bei den photoschaltbaren Silica-Nanopartikeln. Diese deutlichere Änderung legt nahe, dass die Gold-Partikel mit *trans*-PAzoPMA besser dispergiert sind als die entsprechenden Silica-Partikel.

Die Strukturen der entstehenden Aggregate können weiter durch TEM analysiert werden. Um das Potential der Verwendung von Polymer zu demonstrieren, werden verschiedene mittlere molare Massen ($\bar{M}_n = 13000 \text{ g/mol}$, 35000 g/mol und 48500 g/mol) als Hülle verwendet. In allen Fällen ist zu sehen, dass die Gold-Nanopartikel gut dispergiert sind, wenn die Azobenzol-Gruppen in der *trans*-Konfiguration vorliegen (Abbildung 42, erste Zeile). Durch Induzieren der Isomerisierung mit Licht werden Aggregate gebildet (Abbildung 42, mittlere und unterste Zeile). Diese Aggregate haben Durchmesser von einigen Hundert Nanometern. Die Diskrepanz zu dem gemessenen Durchmesser aus der DLS ist damit zu erklären, dass letztere Intensitätsgewichtete hydrodynamische Durchmesser bestimmt. Außerdem ist zu beobachten, dass während des Bestrahlens auch immer größere Aggregate entstehen und aus der Lösung ausfallen. Das lässt vermuten, dass die Aggregate mit der Zeit untereinander vernetzen. Dieser Prozess wird bei der TEM-Analyse durch Verdampfen des Lösungsmittels unterbunden, nicht aber bei der DLS-Analyse. Das könnte ein weiterer Grund für größere Aggregate in der hydrodynamischen Größenverteilung sein.

Die TEM-Bilder liefern Hinweise darauf, dass die gebildeten Aggregate in Lösung näherungsweise sphärische Strukturen sind. Durch die zweidimensionale Projektion ist nicht eindeutig zu klären, ob die Form der beobachteten Aggregate Sphären oder Ellipsoide sind. Auch durch eine Deformation während des Verdampfens des Lösungsmittels können sich diese Strukturen im Vergleich zum Zustand in Lösung verändern. Daher ist die eindeutige Bestimmung der Geometrie der Aggregate in Lösung mit den vorliegenden Daten nicht möglich.

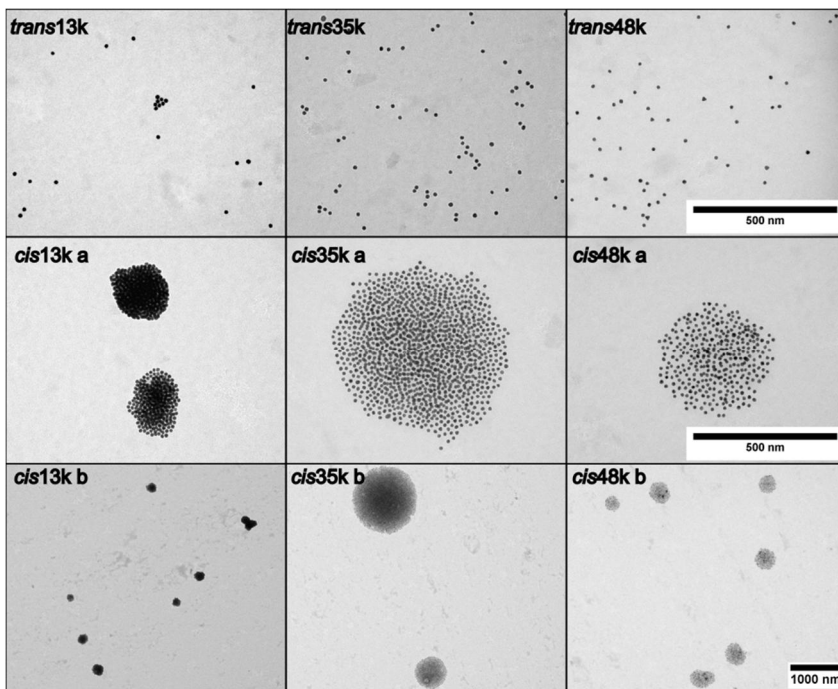


Abbildung 42. TEM-Aufnahmen von Gold-Nanopartikeln, die PAzoPMA mit einer mittleren molaren Masse von 13000 g/mol (13k), 35000 g/mol (35k) und 48500 g/mol (48k) als Hülle tragen. Die erste Zeile zeigt Partikel bei denen die Azobenzol-Einheiten der Hülle in der *trans*-Konfiguration vorliegen. Die mittlere und unterste Zeile zeigen die entsprechenden Aggregate nach der Bestrahlung. Der Maßstab auf der rechten Seite ist jeweils für die ganze Zeile gültig.

Auf den TEM-Aufnahmen ist außerdem zu sehen, dass der Abstand zwischen den Primärpartikeln innerhalb der Aggregate mit wachsender molarer Masse zunimmt. Die kleinste molare Masse ($\bar{M}_n = 13000$ g/mol) zeigt dicht gepackte Aggregate (Abbildung 42, *cis13k*). Durch Verwendung höherer molarer Massen ($\bar{M}_n = 35000$ g/mol) werden weniger dichte Aggregate erhalten (Abbildung 42, *cis35k*). Das kann durch die wachsende Dicke der Polymerhülle mit steigender molarer Masse erklärt werden. Eine dickere Hülle erhöht die Abstände zu benachbarten Gold-Nanopartikeln und senkt somit deren Dichte innerhalb der Aggregate. Auch die Verwendung noch höherer molarer Massen ($\bar{M}_n = 48500$ g/mol) bestätigt diesen Trend, weil in diesen

Aggregaten noch kleinere Dichten beobachtet werden (Abbildung 42, *cis48k*).

Die Ergebnisse der TEM-Analyse bestätigen die der UV/vis-Spektroskopie und der DLS. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Aggregation zur reversiblen Selbstorganisation von etwa sphärischen Überstrukturen erfolgt. Die Abstände der Primärartikel innerhalb der Aggregate und damit auch dessen Dichte können durch die molare Masse des verwendeten Polymers eingestellt werden.

5.4 Schlussfolgerungen

Das Konzept Licht-induzierter Selbstorganisation konnte erfolgreich um die Verwendung von Polymer als photoschaltbare Hülle für Nanopartikel-Kerne erweitert werden. Die RAFT-Polymerisation von AzoPMA ist dabei eine effiziente Methode zum Maßschneiden dieser Polymerhüllen. Sowohl mit Silica als auch mit Gold als Kernmaterial führte die Licht-ausgelöste *trans*↔*cis*-Isomerisierung von PAzoPMA zur Aggregation der Hybridpartikel. Die Silica-Partikel sind bereits im *trans*-Zustand teilweise aggregiert, sodass keine definierten Strukturen, sondern große, vernetzte Aggregate erhalten werden. Die verwendeten Gold-Primärpartikel sind im *trans*-Zustand als Einzelpartikel dispergiert, wodurch reversibel, definierte und näherungsweise sphärische Aggregate entstehen.

Durch die Verwendung von photoschaltbarem Polymer werden zwei wesentliche Vorteile gegenüber bisher bekannten Systemen deutlich, die auf Kleinmolekülen basieren. Erstens wird die thermische *cis*↔*trans*-Relaxation bei Polymeren an der Goldoberfläche nicht so stark beschleunigt, weil die katalytisch aktive Oberfläche durch die dickere Hülle abgeschirmt wird. Das erhöht die Langzeit-Stabilität des *cis*-Isomers, was für Anwendungen wie z.B. als selbstausschmelzende Tinte von Bedeutung ist.

Der zweite Vorteil besteht in der Möglichkeit die Dicke der Partikelhülle sehr leicht durch die molare Masse des Polymers zu variieren. Das bedeutet, dass die Informationen aus den Makromolekülen in Struktureigenschaften übersetzt werden können.¹⁹⁰ Es konnte damit demonstriert werden, dass die Verwendung des entwickelten photoschaltbaren Polymers – PAzoPMA – die Möglichkeit

eröffnet maßgeschneiderte Aggregate mit verschiedenen Partikel-Partikel-Abständen und somit Partikeldichten herzustellen. Damit steht ein neues Werkzeug zur Verfügung, um komplexe und schaltbare Architekturen auf der Nanometerebene zu konstruieren.

6 Fazit

Die beschriebene Strategie mit der Modifizierung von Nanopartikeln und der Entwicklung eines photoschaltbaren Polymers ermöglichten den Aufbau maßgeschneiderter Architekturen auf der Nanometerskala.

RAFT-Agenzien mit verschiedenen Ankergruppen zur Immobilisierung an Silica-Oberflächen wurden systematisch verglichen und deren Einfluss auf oberflächengebundenes Polymer wurde untersucht. Für tri- und bifunktionelle Silylether wurde ein hohes Maß an Selbstkondensation der Ankergruppen festgestellt, wenn die RAFT-Agenzien in Toluol an die Oberfläche gebunden wurden. Das führte zu hohen Beladungsdichten von RAFT-Netzwerken und zu vernetzten Nanopartikeln. Dieser Effekt konnte durch die Wahl von 1,2-Dimethoxyethan als Lösungsmittel weitgehend unterdrückt werden, sodass geringere Beladungsdichten, aber definierte Oberflächenstrukturen und damit kaum Vernetzungen von Nanopartikeln erhalten wurden. Monofunktionelle Silylether als Ankergruppe zeigten in beiden Lösungsmitteln die niedrigsten, aber am besten definierten Beladungsdichten und keine miteinander vernetzten Nanopartikel. Im Anschluss wurden an diesen funktionalisierten Nanopartikeln oberflächeninitiierte RAFT-Polymerisationen durchgeführt. Diese belegten, dass die Beladungsdichte des immobilisierten Polymers nicht nur von der Beladungsdichte der verankerten RAFT-Agenzien abhängt, sondern auch von deren Erreichbarkeit für propagierende Makroradikale. Die dichtesten Beladungen mit Polymer wurden an Partikeln erhalten, an denen die RAFT-Agenzien ein geringes Maß an Vernetzung aufweisen. Die Erkenntnisse dieses Abschnitts ermöglichten es im Folgenden Nanopartikel mit einer maßgeschneiderten Polymerhülle zu funktionalisieren.

Dementsprechend wurden Silica-Nanopartikel mit Polymer modifiziert, um sich innerhalb einer mikrophasenseparierenden Blockcopolymer-Matrix selbst zu organisieren. Analog dazu wurden

auch kleinere Gold-Nanopartikel mit einer Polymerhülle erfolgreich in eine Blockcopolymer-Matrix integriert. Beide Partikelarten wurden selektiv in die Phase integriert, mit deren Polymer die Partikel funktionalisiert wurden. Dabei wurde die Fernordnung des Blockcopolymers auf die integrierten Nanopartikel übertragen. Dieser Ansatz ist übertragbar auf weitere Partikelarten und Blockcopolymermatrizen. Durch die Verwendung der größeren Silica-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 28 ± 5 nm konnte zudem abgeschätzt werden bis zu welchen Größen Nanopartikel in die verwendete Matrix eingelagert werden können. Nur ein Teil der ursprünglichen Partikelgrößen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 11 nm kann in diese Polymerdomänen integriert werden.

Zusätzlich zur Modifizierung von Nanopartikeln wurde ein Polymer entwickelt, um photoschaltbare Nanokomposite herzustellen. Die Licht-induzierte Isomerisierung der auf Azobenzol basierten Seitenkette verursacht sowohl eine Änderung des Dipolmoments als auch der Form und Größe der Moleküle. Es konnte gezeigt werden, dass die thermische Relaxation der *cis*-Isomere ausreichend langsam ist, um den geschalteten Zustand für einige Stunden bis Tage konservieren zu können. Das Potential des designten Materials konnte durch photoschaltbare Blockcopolymere gezeigt werden, deren Morphologie durch Bestrahlung mit Licht verändert werden kann.

Aufbauend auf dem entwickelten Polymer (Kapitel 4) und den Erkenntnissen über die Modifizierung von Nanopartikeln (Kapitel 2) wurden photoschaltbare Nanokomposite hergestellt. Insbesondere durch funktionalisierte Gold-Nanopartikel wurde demonstriert, wie definierte Strukturen durch Bestrahlung mit Licht reversibel organisiert werden können. Die Abstände der Gold-Nanopartikel innerhalb dieser Strukturen konnten durch das Maßschneiden der molaren Massen der Polymerhülle vorgegeben werden. Im Vergleich zu bisherigen photoschaltbaren Nanokompositen, die auf Kleinmolekülen basieren, verdeutlichen diese Option sowie die langsamere thermische Relaxation der Azobenzol-Einheiten in der Partikelhülle die Vorteile des entwickelten Systems.

Abschließend konnten damit durch die Funktionalisierung von Nanopartikeln mit PAzoPMA erfolgreich definierte Überstrukturen durch Selbstorganisation aufgebaut werden.

7 Ausblick

Durch die in dieser Arbeit beschriebenen Nanokomposite werden weitere Untersuchungen ermöglicht, die das Verständnis über Vorgänge im Nanokosmos vertiefen. Die selektiv mit Nanopartikeln gefüllten Blockcopolymerphasen, die in Kapitel 3 beschrieben wurden, können z.B. als biologische Sensoren^{95,96} dienen oder dazu Wärmetransport auf der Nanometerebene zu studieren. Durch das Füllen einer Phase kann deren Wärmeleitfähigkeit signifikant gegenüber der anderen Phase erhöht werden.

Für diese Untersuchungen können funktionalisierte Nanopartikel weiterentwickelt werden, indem z.B. Gold-Nanopartikel mit einer Silica-Hülle (Abbildung 43) konstruiert werden, an der anschließend Polymer gebunden wird. Die Stärke dieses Ansatzes ist es die Vorteile von Gold – hohe Wärmeleitfähigkeit – mit denen von Silica – thermische Stabilität – verbinden zu können.¹⁹¹ Grundlegende Synthesemethoden für diese Partikel wurden auch im Rahmen dieser Arbeit erarbeitet und können als Anknüpfungspunkt für die Herstellung neuartiger Polymer-Nanokomposite dienen.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Nutzung einer Polymerphase mit höherer Wärmeleitfähigkeit zur Steuerung des Wärmestroms auf der Nanometerebene. Da die räumliche Ausrichtung mikrophasenseparierter Blockcopolymere z.B. durch selektive Lösungsmittel,¹⁹² linear polarisiertes Licht¹⁹³ oder funktionalisierte Substrate vorgegeben werden kann,^{194,195} besteht die Möglichkeit, den Wärmefluss durch das Material auf der Nanometerebene auszurichten. Auf theoretischer Ebene können solche Systeme gut durch Energie-Monte-Carlo-Simulationen beschrieben werden.¹⁹⁶ Damit steht ein Werkzeug zur Verfügung die experimentellen Untersuchungen an diesen Kompositmaterialien zu stützen.

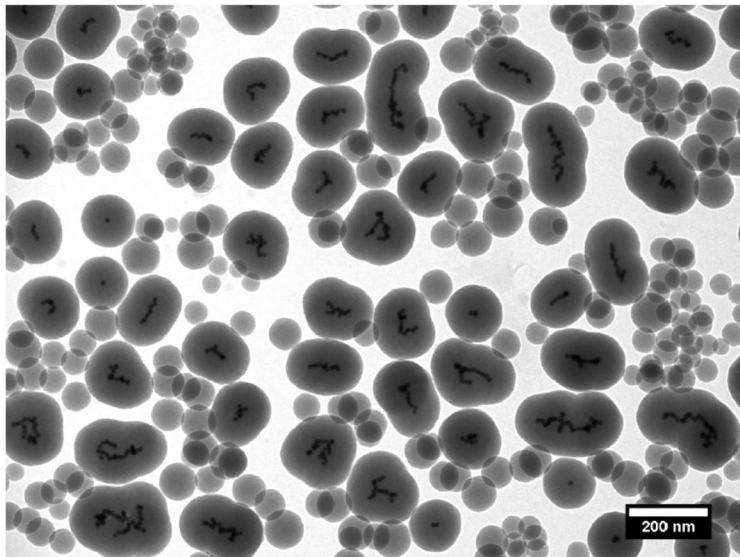


Abbildung 43. TEM-Aufnahme von Nanopartikeln, die einen Gold-Kern (dunkle Bereiche in der Mitte der größeren Partikel) mit einer Silica-Hülle (hellere Bereiche um den dunkleren Kern) aufweisen.

Die vielversprechendste, experimentelle Methode, um die Wärmeleitfähigkeit in diesen Systemen zu untersuchen, ist die Transiente Thermoreflektometrie.^{197,198} Die Eignung dieser Methode für Polymere konnte in einem ersten Experiment mit PAzoPMA bereits belegt werden (Abbildung 44). Aus der Messung wurde ein für Polymere typischer¹⁹⁹ Wärmeleitfähigkeitskoeffizient von ca. $0,21 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ erhalten.^x

Neben der Möglichkeit der Ausrichtung des Wärmeflusses können die beschriebenen Systeme auch mit dem entwickelten photoschaltbaren Polymer verknüpft werden. Wie in Kapitel 4 demonstriert wurde, kann dieses Polymer in mikrophasenseparierten Blockcopolymeren eingesetzt werden, um deren Morphologie durch Licht gezielt schalten zu können. Darauf aufbauende Ergebnisse ermöglichen es bereits, die Licht-induzierten Änderungen zu quantifizieren. In Abbildung 45 ist zu

^x Die Transiente Thermoreflektometrie und die Anpassung der Messdaten wurden freundlicherweise im Rahmen einer Kooperation von Florian Döring am Institut für Materialphysik durchgeführt.

erkennen, dass die Höhendifferenzen zwischen beiden Polymerphasen durch die *trans*↔*cis*-Isomerisierung eines PAzoPMA-Blockes in einem Copolymer mit PBA ungefähr verdoppelt werden.²⁰⁰ Durch die neue Ausrichtung der Polymerphasen, die durch eine Morphologieänderung hervorgerufen wird, kann auch der Wärmestrom in diesem System umgelenkt werden. Analog zu temperaturschaltbaren elektrischen Leitfähigkeiten²⁰¹ ist es somit denkbar das Material durch Bestrahlung mit Licht zwischen wärmeleitend und -isolierend in einer gegebenen Richtung zu schalten.

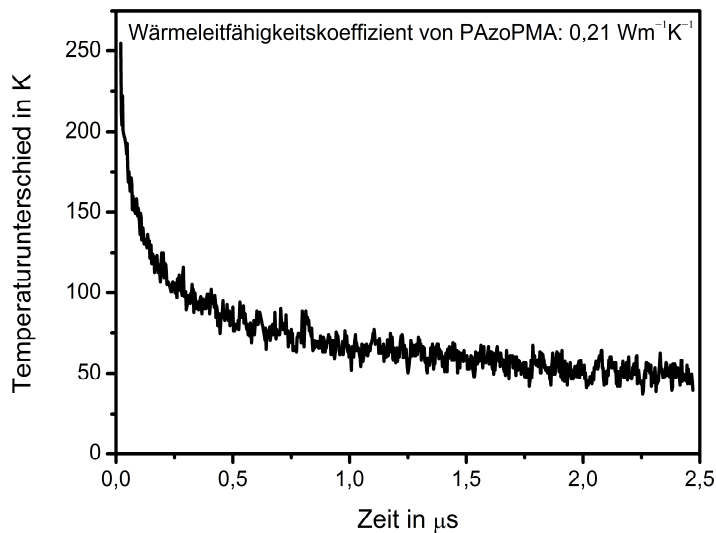


Abbildung 44. Die Bestimmung des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten von PAzoPMA durch Transiente Thermoreflektometrie.

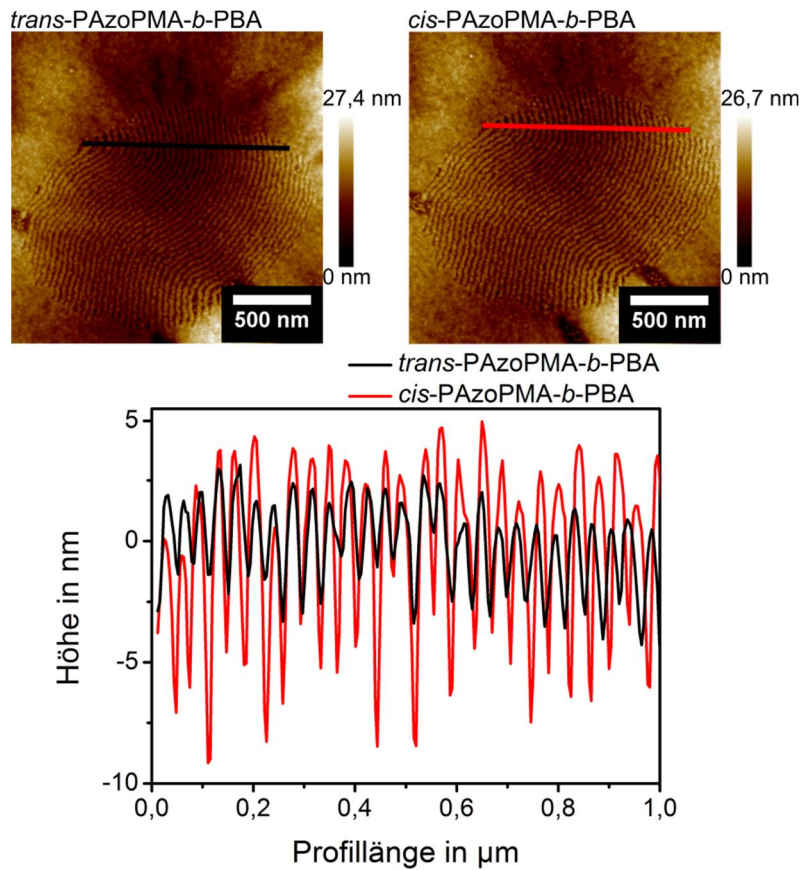


Abbildung 45. AFM-Aufnahmen von *trans*- (oben links) und *cis*-PAzoPMA-*b*-PBA (oben rechts) und deren Höhenprofil entlang der eingezeichneten Querschnitte.

8 Experimentelles

8.1 Materialien

Sämtliche Chemikalien wurden, wenn nicht anders beschrieben, ohne weitere Reinigung verwendet. 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) wurde durch Umkristallisation aus Aceton gereinigt. 1,1'-Azobis(cyanocyclohexan) (ACCN) wurde durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Das Monomer *n*-Butylacrylat (stabilisiert mit 10–15 ppm Monomethylether-hydrochinon) wurde vor der Verwendung durch basisches Aluminiumoxid filtriert. Die Silica-Nanopartikel (Nissan Chemicals, MA-ST-M, Dispersion in Methanol) haben einen durch TEM bestimmten mittleren Durchmesser von 26,0 ($\pm 5,4$) nm und eine spezifische Oberfläche von 86 (± 3) m²/g. Die Silica-Nanopartikel (Nissan Chemicals, MEK-ST, Dispersion in Methylethylketon, 30 Gew.%), die mit PAzoPMA funktionalisiert wurden, hatten nach Herstellerangaben einen mittleren Durchmesser von 10 bis 15 nm. Die Silicium-Substrate ([111]) hatten die Größe von 10 × 10 mm. Polystyrol-*b*-Polymethylmethacrylat (PS-*b*-PMMA, PSS) hatte eine mittlere molare Masse von $\bar{M}_n = 407000$ g/mol (beide Blöcke je $\bar{M}_n = 203500$ g/mol) sowie eine Dispersität von $\bar{D} = 1,10$.

8.2 Instrumente

8.2.1 Rasterkraftmikroskopie

AFM-Messungen wurden mit einem Multimode 8 AFM (Bruker) mit einem NanoScope V Regler im *PeakForce-Tapping*TM-Modus mit einem ScanAsyst-Air Cantilever (Bruker, Federkonstante: 0,4 N/m, Resonanzfrequenz: 70 kHz, Radius 2 nm) in einer Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur gemessen. Alle Bilder wurden mit einem Ausschnitt von 2 × 2 nm, einer Rastergeschwindigkeit von 0,977 Hz und

512 × 512 Pixeln aufgenommen. Zur Analyse der Bilder wurde das Programm NanoScopeAnalysis verwendet.

8.2.2 Gelpermeationschromatographie

GPC-Analysen wurden mit Tetrahydrofuran als Eluent auf einem Agilent 1260 Infinity System durchgeführt. Der Aufbau bestand aus einem Autosampler (Agilent 1260 Infinity Standard Autosampler), einer isokratischen Lösungsmittelpumpe (Agilent 1260 Infinity), einer PSS SDV-Vorsäule (8 × 50 mm, Partikelgröße 5 mm), drei PSS SDV Hauptsäulen (8 × 300 mm, Partikelgröße: 5 µm, Porengröße: 10⁶, 10⁵ und 10³ Å) bei 35 °C und einem Brechungsindexdetektor. Die Flussrate der mobilen Phase beträgt 1 ml/min. Das System wurde durch Polymethylmethacrylat-Standards mit niedriger Dispersität und Toluol als internem Standard kalibriert. Die molaren Massen von PBA wurden nach dem Prinzip der universellen Kalibrierung (Mark-Houwink-Parameter: $a_{BA} = 0,700$, $K_{BA} = 0,0122$) bestimmt.²⁰² Alle Proben (1–8 mg/ml) wurden vor der Injektion filtriert (PTFE-Filter, 450 nm).

Analyse des über die Z-Gruppen immobilisierten PBAs

Das verankerte Polymer wurde durch Aminolyse der Trithiocarbonat-Gruppen abgespalten. Dazu wurde die Probe in Tetrahydrofuran (5 ml) dispergiert und *n*-Butylamin (0,74 g) zugegeben. Nach 24 h wurde das Lösungsmittel und überschüssiges *n*-Butylamin unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde die Probe per GPC analysiert.

Analyse des über die R-Gruppen immobilisierten PAzoPMAs

Die PAzoPMA-funktionalisierten Partikel (50 mg) wurden in Tetrahydrofuran (4 ml) dispergiert und Flußsäure (40%, 0,2 ml) wurde zugegeben. Die Dispersion wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand per GPC analysiert.

8.2.3 Dynamische Lichtstreuung

DLS-Analysen wurden auf einem Zetasizer Nano ZS (Malvern) mit einem Laser ($\lambda = 633$ nm) und in 10-mm Quartz-Küvetten durchgeführt.

Intensitätsverteilungen wurden in zwölf Durchgängen mit einer Dauer von jeweils 100 s pro Messung bei 20 °C erhalten. Alle Messungen wurden bei einem Detektionswinkel von 173° aufgenommen.

Bestimmung von BT³PT-Aggregaten in Lösung

Zu Lösungen von BT³PT in Toluol (0,015 g/ml) oder 1,2-Dimethoxyethan (0,027 g/ml) wurde eine gesättigte, wässrige Maleinsäureanhydrid-Lösung (10 ml) direkt vor der Messung gegeben.

Licht-induzierte Selbstaggregation PAzoPMA-funktionalisierter Gold-Nanopartikeln

Die Proben wurden unter Ausschluss von Licht vorbereitet, um einen möglichst großen Anteil an *trans*-Isomeren zu gewährleisten. Nach der DLS-Analyse, wurde die Probe nach der in Abschnitt 8.8 beschriebenen Methode bestrahlt. Anschließend erfolgte eine weitere DLS-Analyse.

8.2.4 Massenspektrometrie

MS-Analysen wurden mit einem Bruker Daltonik ESI-TOF-(micrOTOF-) Spektrometer durchgeführt.

8.2.5 Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie

Elektrospray-Ionisierung (ESI) wurde als Ionisierungsmethode zur IM-MS mit einem Synapt G2 HDMS (Waters Corporation) gewählt. Die Ionen-Quelle wurde bei 120 °C und mit einer Kapillar-Spannung von 4,0 kV betrieben. Die Temperatur, bei der die Probe verdampft wurde, betrug 350 °C und an der Düse wurde eine Spannung von 40 V angelegt. Die Helium-Flussrate vor der Ionenmobilitäts-Zelle betrug 180 ml/min. Der Stickstofffluss in der Ionenmobilitäts-Zelle betrug 90 ml/min. Die Wechselladungs-Amplituden betragen 40 V und bewegten sich mit einer Geschwindigkeit von 600 m/s in der Ionenmobilitäts-Zelle. Die Stoßquerschnitte wurden durch eine Kalibrierung mit Polyanilin aus den Retentionszeiten berechnet.

8.2.6 Kernspinresonanzspektroskopie

Kernspinresonanz- (*engl. nuclear magnetic resonance*, NMR-) Spektren wurden mit einem Varian Unity 300 Spektrometer in deuteriertem Chloroform gemessen. Die Spektren wurden durch das Lösungsmittel-Signal kalibriert.

8.2.7 Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Aufnahmen wurden mit einem Philips CM 12 Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Dabei wurde eine Beschleunigungsspannung von 120 kV und ein Emissionsstrom von $3-4 \cdot 10^{-6}$ A angelegt. In der Kondensator-Linse wurde eine 50 mm Blende und in der Ebene des Brennpunktes der Objektiv-Linse eine 20 mm Blende verwendet. Die Bilder wurden mit einer Olympus 1376 × 1032 Pixel CCD-Kamera aufgenommen.

Alle Proben wurden durch Auftropfen von Dispersionen auf ein Plano 200- mesh Kupfer-Gitter mit einem amorphen Kohlenstofffilm (10–15 nm) vorbereitet.

Untersuchung von Silica-Nanopartikeln

Ein Tropfen einer Dispersion (5 mg Silica auf 1 mL) aus 1,2-Dimethoxyethan wurde auf das Kupfer-Gitter gegeben. Das Lösungsmittel wurde langsam verdampft.

Untersuchung von mikrophasenseparierten Blockcopolymeren

Die Proben wurden direkt nach der Vorbereitung, wie in Abschnitt 8.7 beschrieben, ohne weitere Bearbeitung analysiert.

Untersuchung von Gold-Nanopartikeln

Zur Untersuchung der verwendeten Gold-Nanopartikel wurden diese, direkt nach der in Abschnitt 8.5.3 beschriebenen Funktionalisierung, ohne weitere Aufarbeitung analysiert.

8.2.8 Thermogravimetrische Analysen

Thermogravimetrische Analysen wurden mit einem Netzsch-TG-209-F3-Tarsus-Gerät von Raumtemperatur bis 1000 °C und einer Heizrate von 10 K/min unter einem Stickstofffluss von 20 ml/min durchgeführt.

8.2.9 Optische Absorptionsspektroskopie

Optische Absorptions- (UV/vis-) Spektren wurden mit einem Cary 300 Scan Photospektrometer mit Quartz-Küvetten (HellmaAnalytics QS 10 mm) aufgenommen. Die Spektren der reinen Lösungsmittel wurden jeweils als Hintergrund von jedem Spektrum subtrahiert.

Bestimmung der Beladungsdichte von RAFT-Agenzien auf der Oberfläche von Silica-Nanopartikeln

Die funktionalisierten Silica-Nanopartikel (50 mg) wurden in Aceton suspendiert und Flusssäure (40%, 0,2 ml) wurde zugegeben. Die Mischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Ethanol gelöst und die Konzentration des RAFT-Agens durch UV/vis-Spektroskopie bestimmt. Durch die Annahme sphärischer Partikel mit bekannter Dichte ($2,2 \text{ g/cm}^3$)⁷⁶ kann aus dem Verhältnis der Konzentration von RAFT-Agenzien zu der zur Verfügung stehenden Oberfläche die Beladungsdichte berechnet werden.

Untersuchung der Relaxationskinetik von PAzoPMA

Die Relaxationskinetik wurde gemessen, indem die Extinktion in einer THF-Lösung bei 346 nm in Abhängigkeit der Zeit verfolgt wurde.

Die Relaxationskinetik in fester Phase wurde gemessen, indem eine THF-Lösung von PAzoPMA auf ein Calciumfluorid-Fenster getropft wurde. Calciumfluorid ist gut geeignet, weil es im untersuchten Wellenlängen-Bereich transparent ist und eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit aufweist als z.B. Glas. Dadurch wurde eine einheitliche Temperierung der Probe gewährleistet. Die Probe wurde vor der Messung für 16 h bei 90 °C im Vakuum getrocknet.

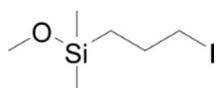
8.2.10 Kontaktwinkel-Analyse

Der verwendete Aufbau (dataphysics OCA 15EC) hatte einen Messbereich von 0 bis 180° und war ausgestattet mit einer Linse, die Vergrößerungen um einen Faktor von 0,7 bis 4,5 erlaubte, einer LED-Hintergrundbeleuchtung und einer VGA-Kamera mit 752 × 480 Pixeln.

8.3 Synthesen

8.3.1 Synthese von RAFT-Agenzien

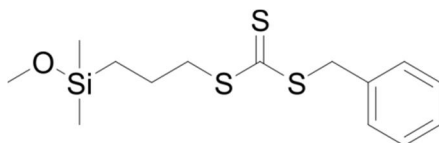
Synthese von 3-Iodpropyl(methoxy)dimethylsilan



(3-Chlorpropyl)(methoxy)dimethylsilan (3,08 g, 18,5 mmol, 1,0 Äq.) wurde unter ständigem Rühren zu einer Lösung von Natriumiodid (27,7 g, 185 mmol, 10 Äq.) in Aceton (100 ml) unter einer inerten Atmosphäre bei 45 °C getropft. Die Lösung wurde für 72 h gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol (50 ml) aufgenommen und filtriert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels lieferte die Zielverbindung (4,65 g, 18,0 mmol, 97%) als blass gelbes Öl.³⁰

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 0,20 (s, 6 H, Si-CH₃), 0,75–0,81 (m, 2 H, CH₂-CH₂-Si), 1,90–2,01 (m, 2 H, CH₂-CH₂-CH₂), 3,25–3,31 (m, 2 H, CH₂-CH₂-I), 3,51 (s, 3 H, O-CH₃) ppm.

Synthese von Benzyl(3-(methoxydimethylsilyl)propyl)trithio-carbonat (BM¹PT)



Zu einer Lösung von Natriummethanolat (0,38 g, 6,97 mmol, 1,0 Äq.) in Methanol (20 ml) wurde Benzylmercaptan (0,87 g, 6,97 mmol,

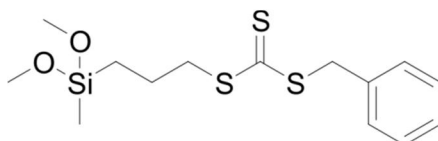
1,0 Äq.) unter einer inerten Atmosphäre zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde Kohlenstoffdisulfid (0,83 g, 10,9 mmol, 1,6 Äq.) zugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Danach wurde (3-Iodpropyl)-(methoxy)dimethylsilan (2,00 g, 6,97 mmol, 1,0 Äq.) zugegeben und für weitere 18 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, wurde der Rückstand in Toluol (20 ml) redispersiert und filtriert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels lieferte die Zielverbindung als gelbes Öl (1,83 g, 5,53 mmol, 79%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 0,10 (s, 6 H, Si- CH_3), 0,68–0,74 (m, 2 H, CH_2 - CH_2 -Si), 1,69–1,80 (m, 2 H, CH_2 - CH_2 - CH_2), 3,35–3,41 (m, 2 H, CH_2 - CH_2 -S), 3,40 (s, 3 H, O- CH_3), 4,59 (s, 2 H, S- CH_2 -Ar), 7,22–7,33 (m, 5 H, Ar- H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = -2,6 (Si- CH_3), 15,7 (Si- CH_2 - CH_2), 22,3 (CH_2 - CH_2 - CH_2), 40,0 (CH_2 - CH_2 -S), 41,4 (Ar- CH_2 -S), 50,4 (O- CH_3), 127,7, 128,7, 129,3, 135,1 (Ar-C), 223,6 (S=C(-S) $_2$) ppm.

MS (ESI, positiver Modus, m/z): gemessen: 353,0; berechnet 353,0 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

Synthese von Benzyl-(3-(dimethoxysilyl)propyl)trithiocarbonat (BD²PT)



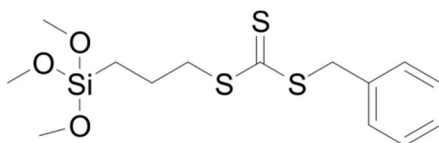
Zu einer Lösung aus Natriummethanolat (2,70 g, 50,0 mmol, 1 Äq.) in Methanol (20 ml) wurde 3-(Dimethoxy(methyl)silyl)propylmercaptan (9,02 g, 50,0 mmol, 1 Äq.) tropfenweise bei 0 °C unter einer inerten Atmosphäre zugegeben und für 2 h gerührt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und Kohlenstoffdisulfid (3,80 g, 50,0 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Nach weiteren 3 h Rühren wurde Benzylbromid (8,55 g, 50,0 mmol, 1 Äq.) zugegeben und für 18 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Toluol (20 ml) gelöst und filtriert. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte die Zielverbindung als gelbes Öl

(15,7 g, 45,3 mmol, 91%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 0,13 (s, 3 H, Si- CH_3), 0,73–0,78 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), 1,74–1,85 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 3,40 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$), 3,51 (s, 6 H, O- CH_3), 4,61 (s, 2 H, S- $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 7,26–7,35 (m, 5 H, Ar- H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = -6,1 (Si- CH_3), 12,5 (Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 21,6 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 39,4 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$), 41,1 (Ar- $\text{CH}_2\text{-S}$), 49,9 (O- CH_3), 127,4, 128,3, 128,9, 134,7 (Ar- C), 223,2 (S=C(-S) $_2$) ppm.

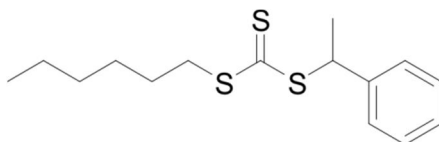
MS (ESI, positiver Modus, m/z): gemessen: 369,0; berechnet: 369,0 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

Synthese von Benzyl-(3-(trimethoxysilyl)propyl)trithiocarbonat (BT³PT)



Die Synthese von BT³PT erfolgte nach einer Literaturvorschrift.¹⁹

Synthese von Hexyl-(1-phenylethyl)trithiocarbonat



Zu einer Lösung von 1-Hexanthiol (1,00 g, 8,46 mmol, 1 Äq.) in Chloroform (50 ml) wurde Triethylamin (1,03 g, 10,2 mmol, 1,2 Äq.) getropft. Nachdem die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden Kohlenstoffdisulfid (5 ml) und 1-Bromethylbenzol (1,88 g, 10,2 mmol, 1,2 Äq.) zugegeben und die Lösung für weitere 15 h gerührt. Anschließend wurde Salzsäure (10%, 30 ml) zugegeben und die organische Phase mit Wasser (2 × 50 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend filtriert. Die Zielverbindung (2,01 g, 6,75 mmol, 80%) wurde durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck als gelbes Öl erhalten.

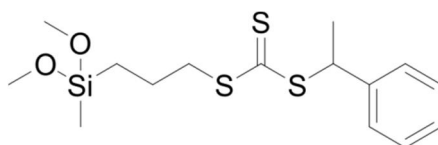
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 0,89 (t, J = 6,7 Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$),

1,35 (m, 6 H, CH₂), 1,68 (quin, $J = 7,2$ Hz, 2 H, CH₂-CH₂-CH₂-S), 1,76 (d, $J = 7,1$ Hz, 3H, CH₃-CH), 3,34 (t, $J = 7,4$ Hz, 2 H, S-CH₂), 5,38 (q, $J = 7,1$ Hz, 1 H, CH), 7,35 (m, 5 H, Ar-H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) $\delta = 14,0$ (CH₃-CH₂), 21,3 (CH₃-CH), 22,4 (CH₂), 27,9 (CH₂), 28,6 (CH₂), 31,3 (CH₂), 36,8 (CH₂), 50,0 (CH), 127,6 (Ar-C), 127,7 (Ar-C), 128,6 (Ar-C), 141,2 (Ar-C), 223,7 (C=S) ppm.

MS (ESI, positiver Modus, m/z): gemessen: 321,1; berechnet: 321,1 ([M+Na]⁺).

Synthese von 1-Phenylethyl(3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)-trithiocarbonat (PEDPT)

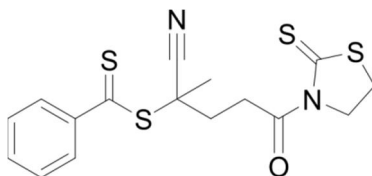


Zu einer Lösung aus 3-Mercaptopropyldimethoxy(methyl)silan (3,6 g, 20,0 mmol, 1 Äq.) in Chloroform (50 ml) wurde Triethylamin (2,43 g, 24,0 mmol, 1,2 Äq.) getropft. Nachdem die Lösung 30 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden Kohlenstoffdisulfid (12 ml) und nach weiteren 30 min 1-Bromethylbenzol (3,70 g, 20,0 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 16 h gerührt und anschließend mit einer wässrigen Puffer-Lösung (Kaliumdihydrogen-/Dinatriumhydrogenphosphat, pH = 7, 3 × 30 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Das Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte die Zielverbindung (5,63 g, 15,6 mmol, 78%) als gelbes Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 0,13$ (m, 3 H, CH₃-Si), 0,72–0,77 (m, 2 H, CH₂-Si), 1,72–1,83 (m, 5 H, CH₂-CH₂-CH₂, CH₃-CH), 3,37 (t, $J = 7,1$ Hz, 2 H, S-CH₂), 3,51 (s, 6 H, O-CH₃), 5,34 (q, $J = 7,1$ Hz, 1 H, CH) 7,24–7,40 (m, 5 H, Ar-H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) $\delta = -5,9$ (CH₃-Si), 12,8 (CH₂-Si), 21,3 (CH₂-CH₂-CH₂), 21,3 (CH₃-CH), 39,4 (S-CH₂), 50,1 (S-CH), 50,1 (O-CH₃), 127,6 (Ar-C), 128,5 (Ar-C), 141,0 (Ar-C), 222,7 (C=S) ppm.

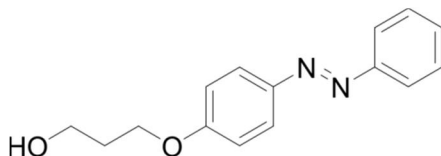
8.3.2 Aktivierung von 4-Cyano-4-(dithiobenzoat)-pentansäure



Die Aktivierung von 4-Cyano-4-(dithiobenzoat)pentansäure erfolgte nach einer Literaturvorschrift.³¹

8.3.3 Synthese des photoschaltbaren Monomers

Synthese von 3-(4-Phenyldiazenyl)phenoxy-propan-1-ol

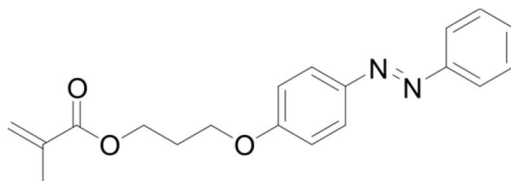


4-Phenyldiazenol (24,0 g, 120 mmol, 1 Äq.), Kaliumcarbonat (24,9 g, 180 mmol, 1,5 Äq.) und Kaliumiodid (20 mg, 0,12 mmol, 0,01 Äq.) wurden in Dimethylformamid (DMF) (200 ml) dispergiert und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 3-Brompropanol (25 g, 181 mmol, 1,5 Äq.) langsam zugetropft und die Reaktionsmischung für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden DMF und überschüssiges 3-Brompropanol unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (300 ml) gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde mit Salzsäure (1 N, 3 × 200 ml) gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Säulen-chromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Pentan : Ethylacetat, 2 : 1) lieferte die Zielverbindung (25,3 g, 98,7 mmol, 82%) als orangenen Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 1,88 (s, 1 H, C-OH), 2,07 (quin, J = 6,0 Hz, 2 H, CH₂-CH₂-CH₂), 3,89 (t, J = 6,0 Hz, 2 H, O-CH₂), 4,19 (t, J = 6,0 Hz, 2 H, O-CH₂), 6,99–7,04 (m, 2 H, Ar-H), 7,46–7,51 (m, 3 H, Ar-H), 7,87–7,94 (m, 4 H, Ar-H) ppm.

MS (ESI, positiver Modus, m/z): gemessen: 257,12; berechnet: 257,12 ($[M+H]^+$).

Synthese von 3-(4-Phenyldiazenyl)phenoxypropylmethacrylat (AzoPMA)



Zu einer Lösung aus 3-(4-Phenyldiazenyl)phenoxy-propan-1-ol (25,3 g, 98,7 mmol, 1 Äq.) in trockenem Tetrahydrofuran (300 ml) wurde Triethylamin (11,0 g, 109 mmol, 1,1 Äq.) getropft. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt und Methacryloylchlorid (15,7 g, 152 mmol, 1,5 Äq.) langsam zugetropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Nach Zugabe von Wasser (100 ml) wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (300 ml) gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde mit Salzsäure (1 N, 200 ml), Natronlauge (1 N, 200 ml) und Wasser (200 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Pentan : Ethylacetat, 2 : 1) und anschließende Filtration durch basisches Aluminiumoxid lieferte die Zielverbindung (25,6 g, 79,0 mmol, 80%) als orangen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 1,96 (s, 3 H, CH_3), 2,22 (quin, J = 6,2 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 4,16 (t, J = 6,2 Hz, 2 H, O-CH_2), 4,38 (t, J = 6,2 Hz, 2 H, O-CH_2), 5,57–5,59 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 6,12–6,13 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\text{C}$) 6,99–7,04 (m, 2 H, Ar-H), 7,46–7,51 (m, 3 H, Ar-H), 7,87–7,94 (m, 4 H, Ar-H) ppm.

MS (ESI, positiver Modus, m/z): gemessen: 325,15; berechnet: 325,15 ($[M + H]^+$).

8.4 Darstellung von Nanopartikeln

8.4.1 Silica-Nanopartikel

Eine Lösung aus Methanol (400 ml), Ethanol (300 ml), wässriger Ammoniak-Lösung (30%, 22,4 ml), Wasser (20,2 ml) und Tetraethylorthosilicat (25,2 ml) wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck lieferte Silica-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 26,0 ($\pm 5,4$) nm.

8.4.2 Gold-Nanopartikel

Die verwendeten Gold-Nanopartikel wurden durch zwei verschiedene Methoden hergestellt. Die kleineren Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 3,5 nm wurden nach der Brust-Schiffrin-Methode hergestellt und die größeren mit einem mittleren Durchmesser von 13,5 nm mittels Reduktion durch Citrat-Ionen. Beide Methoden wurden, wie in der Literatur²⁰³ beschrieben, angewandt.

8.5 Funktionalisierung von Oberflächen

8.5.1 Immobilisierung von RAFT-Agenzien mit Ankergruppe

Immobilisieren auf planaren Silicium-Substraten

Die Silicium-Substrate wurden durch Plasma gereinigt und in eine Lösung aus RAFT-Agens (0,03 mmol), gesättigter wässriger Maleinsäureanhydrid-Lösung (0,01 ml) und Lösungsmittel (3 ml, Toluol oder 1,2-Dimethoxyethan) gegeben. Die Mischung wurde vorsichtig für 72 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Abschließend wurden die Substrate mit Aceton (3×10 ml) gewaschen und unter einem Stickstoff-Strom getrocknet.

Immobilisieren auf Silica-Nanopartikel

Zu einer Suspension von Silica-Nanopartikeln (3,00 g, 26,0 ($\pm 5,4$) nm) in 1,2-Dimethoxyethan (30 ml) wurde eine Lösung des RAFT-Agens (2,09 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (10 ml) tropfenweise unter starkem Rühren zugegeben. Anschließend wurde eine gesättigte wässrige

Maleinsäureanhydrid-Lösung (0,02 ml) zugegeben und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch drei Zyklen aus Zentrifugieren, Dekantieren der überstehenden Lösung und Redispersieren in Aceton (30 ml) gewaschen. Die erhaltenen Beladungsdichten sind in Kapitel 2.4.3, Tabelle 1 zusammengefasst.

8.5.2 Immobilisierung von RAFT-Agenzien ohne Ankergruppe

Eine Dispersion von Silica-Nanopartikeln (10 g, 30 Gew.% in Methylethylketon, 10–15 nm), 3-Aminopropyldimethylethoxysilan (45 mg, 0,28 mmol) und Octyldimethylmethoxysilan (81 mg, 0,40 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) wurde in einer Stickstoffatmosphäre 18 h unter Rückfluss erhitzt. Die Partikel wurden in Hexan (240 ml) gefällt, zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Anschließend wurde eine Lösung des aktivierten RAFT-Agens aus 8.3.2 in Tetrahydrofuran vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Eine Dispersion der funktionalisierten Silica-Nanopartikel in Tetrahydrofuran wurde langsam zugegeben. Die Dispersion wurde 18 h bei Raumtemperatur unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Danach wurden die Partikel erneut in Hexan (240 ml) gefällt, zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert bis letztere farblos ist. Die Beladungsdichte mit RAFT-Agenzien wurde als $0,12 \text{ nm}^{-2}$ durch UV/vis-Spektroskopie bestimmt.

8.5.3 Immobilisieren von Polymer auf Gold

Immobilisieren von PS auf Gold-Nanopartikeln

Zu einer Lösung von Brust-Schiffrin-Partikel (23 mg) in Toluol (10 ml) wurde eine Lösung von PS (aus 8.6.5, 23 mg) in Toluol (12,5 ml) unter Ultraschall getropft.

Immobilisieren von PAzoPMA auf Gold-Nanopartikeln

Die wässrige Lösung der Gold-Nanopartikel (7,5 ml, erhalten durch Reduktion mit Citrat-Ionen) wurde unter Ultraschall, langsam zu einer Lösung aus PAzoPMA (10 mg) in Tetrahydrofuran (7,5 ml) gegeben. Überschüssiges Polymer wurde durch drei Zyklen aus Zentrifugieren (15300 U/min, 8 h), Dekantieren der überstehenden Lösung und

Redispergieren in Toluol (7,5 ml) entfernt.

8.6 Polymerisationen

8.6.1 Oberflächeninitiierte Polymerisationen von *n*-Butylacrylat

Für jede Probe wurde eine Lösung aus *n*-Butylacrylat (2,25 g, 17,6 mmol, 350 Äq.), dem entsprechenden RAFT-Agens (0,05 mmol, 1,0 Äq.) und AIBN (4,1 mg, 0,025 mmol, 0,5 Äq.) in 1,2-Dimethoxyethan durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Silica-Nanopartikel (140 mg) wurden unter einer inerten Atmosphäre zugefügt. Die Proben wurden bei 60 °C polymerisiert. Nach 1, 2 und 5 h wurden die Polymerisationen durch Kühlen auf 0 °C beendet. Freies Polymer wurde durch drei Zyklen aus Zentrifugieren, Dekantieren der überstehenden Lösung und Redispergieren in Tetrahydrofuran separiert.

8.6.2 Oberflächeninitiierte Polymerisation von Styrol

Eine Dispersion von Styrol (0,91 g, 8,73 mmol, 437 Äq.), PEDPT (7,2 mg, 0,02 mmol, 1 Äq.), AIBN (1,6 mg, 0,01 mmol, 0,5 Äq.) und PEDPT-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln (nach 8.5.1, 150 mg) in 1,2-Dimethoxyethan (3 ml) wurde durch einen Argonstrom entgast. Die Lösung wurde 20 h bei 60 °C polymerisiert. Die Polymerisation wurde durch Kühlen auf 0 °C beendet. Freies Polymer wurde durch drei Zyklen aus Zentrifugieren, Dekantieren der überstehenden Lösung und Redispergieren in Tetrahydrofuran separiert.

8.6.3 Oberflächeninitiierte Polymerisation von AzoPMA

Die funktionalisierten Silica-Nanopartikel aus 8.5.2 (200 mg), AzoPMA (1,89 g, 5,82 mmol) und ACCN (0,36 mg, 1,46 mmol) wurden in DMF (4 ml) dispergiert und durch einen Argonstrom entgast. Die Dispersion wurde 18 h bei 90 °C gerührt. Die Polymerisation wurde durch Kühlen auf 0 °C beendet. Anschließend wurde das Polymer in Methanol (40 ml) gefällt, zentrifugiert, die überstehende Lösung dekantiert und der Rückstand in Tetrahydrofuran (2 ml) redispergiert. Dieser Vorgang wurde wiederholt bis die überstehende Lösung farblos war.

8.6.4 Polymerisation von AzoPMA in Lösung

AzoPMA (400 mg, 1,23 mmol), 2-Cyano-2-propylbenzodithioat als RAFT-Agens und ACCN als Initiator wurden unter einer Argon-Atmosphäre in DMF (1 ml) gelöst. Detaillierte Bedingungen sind in Tabelle 4 beschrieben. Die Polymerisation wurde durch Kühlen auf 0 °C beendet. Anschließend wurde das Polymer in Methanol (40 ml) gefällt, zentrifugiert, die überstehende Lösung dekantiert und der Rückstand in Tetrahydrofuran (2 ml) gelöst. Dieser Vorgang wurde wiederholt bis die überstehende Lösung farblos war.

Tabelle 4. Polymerisationsbedingungen für AzoPMA in DMF mit ACCN als Initiator und 2-Cyano-2-propyl benzodithioat als RAFT-Agens. Dabei steht t für die Polymerisationsdauer und T für die Polymerisationstemperatur.

RAFT-Agens	ACCN	$\bar{M}_n /$ g/mol	\bar{D}	$t /$ h	$T /$ °C	Monomer :RAFT:Initiator
3,8 mg, 18 μ mol	1,1 mg, 4,4 μ mol	13000	1,2	24	90	70 : 1 : 0,25
0,37 mg, 1,6 μ mol	0,2 mg, 0,8 μ mol	35000	1,4	24	90	750 : 1 : 0,5
0,37 mg, 1,6 μ mol	0,4 mg, 1,6 μ mol	48500	1,5	48	85	750 : 1 : 1

8.6.5 Polymerisation von Styrol in Lösung

Styrol (4 ml, 875 Äq.), Hexyl-(1-phenylethyl)trithiocarbonat (11,9 mg, 1 Äq.) und 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (1,6 mg, 0,5 Äq.) wurden für 21 h bei 60 °C polymerisiert. Unter vermindertem Druck wurde nicht-umgesetztes Styrol entfernt.

8.7 Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren

8.7.1 PS-*b*-PMMA

Mit eingelagerten Gold-Nanopartikeln

Eine Lösung des Polymers (gesamt $\bar{M}_n = 407000$ g/mol und $\bar{M}_n = 203500$ g/mol je Block, $D=1,1$) in Toluol (2,5 Gew.%, 100 ml) wurde mit der Lösung der PS-funktionalisierten Gold-Nanopartikel aus 8.5.3 (5 ml) und Toluol (100 ml) gemischt und auf ein TEM-Substrat (vgl. 8.2.7) getropft. Die Probe wurde anschließend vier Tage bei 45 °C unter einer Toluolatmosphäre (ca. 300 mbar) getempert.

Mit eingelagerten Silica-Nanopartikeln

Eine Lösung des Polymers (gesamt $\bar{M}_n = 407000$ g/mol und $\bar{M}_n = 203500$ g/mol je Block, $D=1,1$) in 1-Methoxy-2-propylacetat (2,5 Gew.%, 125 ml) wurde mit einer Lösung der Partikel aus 8.6.2 in Chloroform (5 mg/ml, 100 ml) gemischt und auf ein TEM-Substrat getropft. Die Probe wurde für 48 h bei 180 °C im Vakuum getempert.

8.7.2 PAzoPMA-*b*-PBA

Eine Lösung von PAzoPMA ($\bar{M}_n = 46000$ g/mol, $D = 1,5$, Stoffmengenanteile 20% PAzoPMA und 80% PBA) in 1-Methoxy-2-propylacetat (5 Gew.%, 10 ml) wurde auf ein Silicium-Substrat getropft. Das Lösungsmittel wurde je einmal unter Bestrahlung mit UV-Licht und in der Abwesenheit von Licht langsam (16 h) unter Umgebungsbedingungen verdampft.

8.8 Licht-induzierte Selbstorganisation

Eine Lösung von PAzoPMA-funktionalisierten Gold-Nanopartikeln in Toluol (0,1 mg/ml) wurde mit UV-Licht (365 nm, Herolab N-8 L UV Handlampe, 8 W) für 30 min bestrahlt, um das Erreichen des photostationären Zustands sicherzustellen.

Anhang

Anhang A

Bestimmung von Relaxationsgeschwindigkeitskoeffizienten

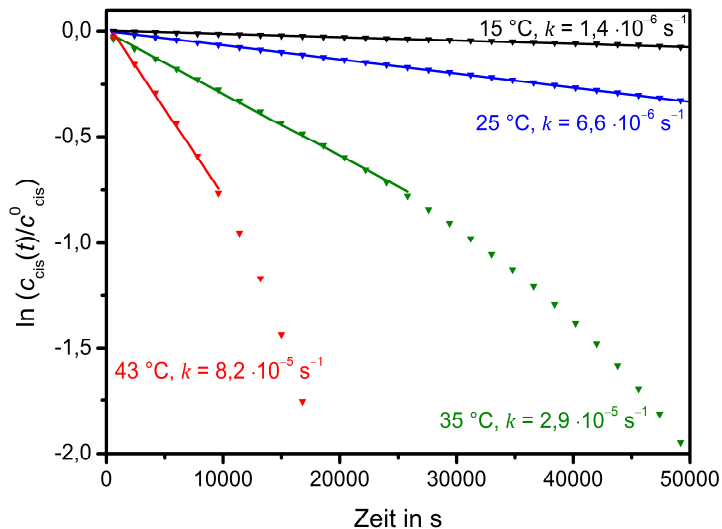


Abbildung 46. Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten der thermischen Relaxation von PAzoPMA in einer Tetrahydrofuran-Lösung. Die relative Konzentration wurde aus der Extinktion bei 346 nm, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, berechnet. Die Koeffizienten wurden aus der Steigung einer linearen Anpassung (Linien) der Messwerte (Dreiecke) erhalten. Die Messungen wurden bei 15 (schwarz), 25 (blau), 35 (grün) und 43 °C (rot) durchgeführt. Es wurde jeweils nur der lineare Bereich der Messdaten bei der Bestimmung der Koeffizienten berücksichtigt.

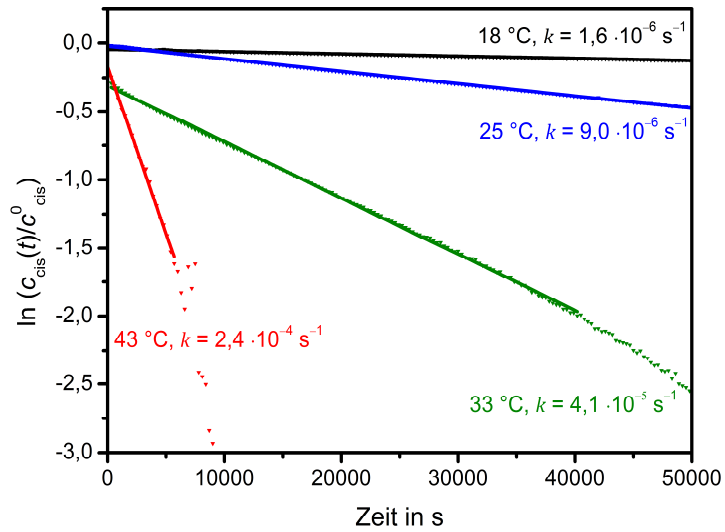


Abbildung 47. Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten der thermischen Relaxation von PAzoPMA in einem festen Film. Die relative Konzentration wurde aus der Extinktion bei 346 nm, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, berechnet. Die Koeffizienten wurden aus der Steigung einer linearen Anpassung (Linien) der Messwerte (Dreiecke) erhalten. Die Messungen wurden bei 18 (schwarz), 25 (blau), 33 (grün) und 43 °C (rot) durchgeführt. Es wurde jeweils nur der lineare Bereich der Messdaten bei der Bestimmung der Koeffizienten berücksichtigt.

Anhang B

Reversibilität der Licht-induzierten Selbstorganisation

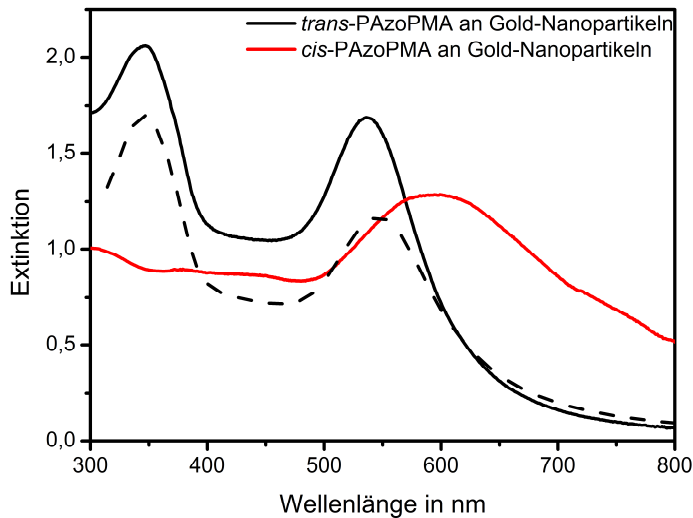


Abbildung 48. UV/vis-Spektren von *trans*- (schwarz) und *cis*-PAzoPMA-funktionalisierten (rot) Gold-Nanopartikeln. Die gestrichelte Linie wurde durch thermische *cis* \leftrightarrow *trans*-Isomerisierung bei 25 °C erhalten. Es ist zu erkennen, dass die Licht-induzierte Selbstorganisation reversibel ist. Die Differenz zum Spektrum vor der Bestrahlung ist durch eine nicht vollständige *cis* \leftrightarrow *trans*-Isomerisierung zu erklären.

Anhang C

Abkürzungsverzeichnis

a_{BA}	Mark–Houwink-Parameter
A	Präexponentieller Faktor in der Arrhenius-Gleichung
ACCN	1,1'-Azobis(cyanocyclohexan)
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
AFM	Rasterkraftmikroskopie, engl. <i>Atomic Force Microscopy</i>
ATRP	Atom-Transfer Radikalische Polymerisation
AzoPMA	3-(4-Phenyldiazenyl)phenoxypropylmethacrylat
BD ² PT	Benzyl(3-(dimethoxymethylsilyl)propyl)trithio-carbonat
BM ¹ PT	Benzyl(3-(methoxydimethylsilyl)propyl)trithio-carbonat
BT ³ PT	Benzyl(3-(trimethoxysilyl)propyl)trithiocarbonat
c	Flory–Huggins-Wechselwirkungsparameter
$c_{cis}(t)$	Konzentration des <i>cis</i> -Isomers in Abhängigkeit der Zeit
c_{cis}^0	Konzentration des <i>cis</i> -Isomers am photostationären Zustand
c_{trans}^*	Konzentration des <i>trans</i> -Isomers im thermischen Gleichgewicht
ca.	circa
CCD	optischer Detektor, engl. <i>Charge-coupled device</i>
D	thermische Energie
\mathcal{D}	Dispersität
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
$E(t)$	Extinktion in Abhängigkeit der Zeit
E_a	Aktivierungsenergie
$E_{alltrans}$	Extinktion im thermischen Gleichgewicht
E_{Au}	Extinktion von Gold-Nanopartikeln
$E_{t=0}$	Extinktion am photostationären Zustand
ϵ_{is}	Extinktionskoeffizient des <i>cis</i> -Isomers

ϵ_{trans}	Extinktionskoeffizient des <i>trans</i> -Isomers
engl.	Englisch
f	Stoffmengenanteil
G	Gyroid
Gew.%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
hn	Energie in Form von Licht
IM-MS	Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K_{BA}	Mark–Houwink-Parameter
k	Geschwindigkeitskoeffizient der thermischen Relaxation
L	Lamelle
m	Dipolmoment
\bar{M}_n	zahlengemittelte molare Masse
$\bar{M}_{n,\text{theo}}$	theoretisch berechnete, erwartete molare Masse
M_p	häufigste molare Masse
MS	Massenspektrometrie
$n\text{BA}$	<i>n</i> -Butylacrylat
N	Polymerisationsgrad
NMP	<i>Nitroxide Mediated Polymerization</i>
NMR	Kernspinresonanz, engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
PAzoPMA	Poly-3-(4-Phenyldiazenyl)phenoxypropyl-methacrylat
PBA	Polybutylacrylat
PEDPT	1-Phenylethyl(3-(dimethoxy(methyl)silyl)-propyl)trithiocarbonat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PS- <i>b</i> -PMMA	Polystyrol- <i>block</i> -Polymethylmethacrylat
R	allgemeine Gaskonstante
RAFT	<i>Reversible Addition–Fragmentation chain Transfer</i>
RDRP	<i>Reversible Deactivation Radical Polymerization</i>
S	Sphäre
q	Wasser-Kontaktwinkel
T	Temperatur

TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV/vis-	Optische Absorptions- (Spektroskopie)
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
vis	sichtbar, engl. <i>visible</i>
<i>W</i>	Stoßquerschnitt
Z	Zylinder
z.B.	zum Beispiel

Literaturverzeichnis

- (1) Callister, W. D.; Rethwisch, D. G. *Materialwissenschaften Und Werkstofftechnik*, 1. Auflage.; WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA: Weinheim, Deutschland, 2013.
- (2) Ruzette, A.-V.; Leibler, L. Block Copolymers in Tomorrow's Plastics. *Nat. Mater.* 2005, 4 (1), 19–31.
- (3) Hendrich, M.; Lewerdomski, L.; Vana, P. Biomimetic Triblock and Multiblock Copolymers Containing L-Phenylalanine Moieties Showing Healing and Enhanced Mechanical Properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2015, 53 (24), 2809–2819.
- (4) Ebeling, B.; Eggers, S.; Hendrich, M.; Nitschke, A.; Vana, P. Flipping the Pressure- and Temperature-Dependent Cloud-Point Behavior in the Cononsolvency System of Poly(*N*-Isopropylacrylamide) in Water and Ethanol. *Macromolecules* 2014, 47, 1462–1469.
- (5) Huebner, D.; Rossner, C.; Vana, P. Light-Induced Self-Assembly of Gold Nanoparticles with a Photoresponsive Polymer Shell. *Polymer* 2016, 10.1016/j.polymer.2016.05.073.
- (6) Ullal, C. K.; Primpke, S.; Schmidt, R.; Böhm, U.; Egner, A.; Vana, P.; Hell, S. W. Flexible Microdomain Specific Staining of Block Copolymers for 3D Optical Nanoscopy. *Macromolecules* 2011, 44 (19), 7508–7510.
- (7) Schuetz, J.-H.; Sandbrink, L.; Vana, P. Insights into the Ring-Expansion Polymerization of Thiiranes with 2,4-Thiazolidinedione. *Macromol. Chem. Phys.* 2013, 214 (13), 1484–1495.
- (8) Schuetz, J.-H.; Peng, W.; Vana, P. Titin-Mimicking Polycyclic Polymers with Shape Regeneration and Healing Properties. *Polym. Chem.* 2015, 6 (10), 1714–1726.
- (9) Endo, K. Synthesis and Properties of Cyclic Polymers. In *New Frontiers in Polymer Synthesis*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2008; Vol. 217, pp 121–183.
- (10) Tietz, K.; Finkhäuser, S.; Samwer, K.; Vana, P. Stabilizing the

- Microphase Separation of Block Copolymers by Controlled Photo-Crosslinking. *Macromol. Chem. Phys.* 2014, 215 (16), 1563–1572.
- (11) Henkel, R.; Vana, P. The Influence of RAFT on the Microstructure and the Mechanical Properties of Photopolymerized Poly(butyl Acrylate) Networks. *Macromol. Chem. Phys.* 2014, 215 (2), 182–189.
- (12) Norisuye, T.; Morinaga, T.; Tran-Cong-Miyata, Q.; Goto, A.; Fukuda, T.; Shibayama, M. Comparison of the Gelation Dynamics for Polystyrenes Prepared by Conventional and Living Radical Polymerizations: A Time-Resolved Dynamic Light Scattering Study. *Polymer* 2005, 46 (6), 1982–1994.
- (13) Rossner, C.; Vana, P. Planet-Satellite Nanostructures Made To Order by RAFT Star Polymers. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014, 53 (46), 12639–12642.
- (14) Förster, N.; Pöppler, A.-C.; Stalke, D.; Vana, P. Photocrosslinkable Star Polymers via RAFT-Copolymerizations with *N*-Ethylacrylate-3,4-Dimethylmaleimide. *Polymers* 2013, 5 (2), 706–729.
- (15) Widawski, G.; Rawiso, M.; François, B. Self-Organized Honeycomb Morphology of Star-Polymer Polystyrene Films. *Nature* 1994, 369 (6479), 387–389.
- (16) Gnanou, Y.; Fontanille, M. *Organic and Physical Chemistry of Polymers*, 1. Auflage.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2008.
- (17) Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H.-A. Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* 2009, 109 (11), 5437–5527.
- (18) Rotzoll, R.; Vana, P. Synthesis of Poly(Methyl Acrylate) Loops Grafted onto Silica Nanoparticles via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2008, 46 (23), 7656–7666.
- (19) Rotzoll, R.; Nguyen, D. H.; Vana, P. Trithiocarbonates Containing Trimethoxysilyl Functionalities as Mediating Agents in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Methyl Acrylate. *Macromol. Symp.* 2009, 275–276 (1), 1–12.
- (20) Wu, W.; He, Q.; Jiang, C. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Res. Lett.* 2008, 3 (11), 397–415.
- (21) Lee, H.; Lee, E.; Kim, D. K.; Jang, N. K.; Jeong, Y. Y.; Jon, S. Antibiofouling Polymer-Coated Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles as Potential Magnetic Resonance Contrast Agents for

- in Vivo Cancer Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128* (22), 7383–7389.
- (22) Mohr, R.; Kratz, K.; Weigel, T.; Lucka-Gabor, M.; Moneke, M.; Lendlein, A. Initiation of Shape-Memory Effect by Inductive Heating of Magnetic Nanoparticles in Thermoplastic Polymers. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2006, *103* (10), 3540–3545.
- (23) Moniruzzaman, M.; Winey, K. I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules* 2006, *39* (16), 5194–5205.
- (24) Xu, G.; Wang, Y.; Pang, W.; Wu, W.; Zhu, Q.; Wang, P. Fabrication of Multiwalled Carbon Nanotubes with Polymer Shells through Surface RAFT Polymerization. *Polym. Int.* 2007, *56* (7), 847–852.
- (25) Maitra, U.; Prasad, K. E.; Ramamurty, U.; Rao, C. N. R. Mechanical Properties of Nanodiamond-Reinforced Polymer-Matrix Composites. *Solid State Commun.* 2009, *149* (39–40), 1693–1697.
- (26) Ebeling, B.; Vana, P. RAFT-Polymers with Single and Multiple Trithiocarbonate Groups as Uniform Gold-Nanoparticle Coatings. *Macromolecules* 2013, *46* (12), 4862–4871.
- (27) Rossner, C.; Ebeling, B.; Vana, P. Spherical Gold-Nanoparticle Assemblies with Tunable Interparticle Distances Mediated by Multifunctional RAFT Polymers. *ACS Macro Lett.* 2013, *2* (12), 1073–1076.
- (28) Rossner, C.; Glatter, O.; Saldanha, O.; Köster, S.; Vana, P. The Structure of Gold-Nanoparticle Networks Cross-Linked by Di- and Multifunctional RAFT Oligomers. *Langmuir* 2015, *31* (38), 10573–10582.
- (29) Verband der Chemischen Industrie e. V. *Nanomaterialien - Daten Und Fakten*; Frankfurt am Main, 2016.
- (30) Huebner, D.; Koch, V.; Ebeling, B.; Mechau, J.; Steinhoff, J. E.; Vana, P. Comparison of Monomethoxy-, Dimethoxy-, and Trimethoxysilane Anchor Groups for Surface-Initiated RAFT Polymerization from Silica Surfaces. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2015, *53* (1), 103–113.
- (31) Li, C.; Han, J.; Ryu, C. Y.; Benicewicz, B. C. A Versatile Method To Prepare RAFT Agent Anchored Substrates and the Preparation of PMMA Grafted Nanoparticles. *Macromolecules* 2006, *39* (9), 3175–3183.
- (32) Akcora, P.; Liu, H.; Kumar, S. K.; Moll, J.; Li, Y.; Benicewicz, B. C.; Schadler, L. S.; Acehan, D.; Panagiotopoulos, A. Z.; Pryamitsyn, V.; et al. Anisotropic Self-Assembly of Spherical Polymer-Grafted

- Nanoparticles. *Nat. Mater.* 2009, 8 (4), 354–359.
- (33) Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells. *Science* 2002, 295 (5564), 2425–2427.
- (34) Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* 2003, 15 (10), 1957–1962.
- (35) Maurer, J. H. M.; González-García, L.; Reiser, B.; Kanelidis, I.; Kraus, T. Templated Self-Assembly of Ultrathin Gold Nanowires by Nanoimprinting for Transparent Flexible Electronics. *Nano Lett.* 2016, 16 (5), 2921–2925.
- (36) Xu, J.; Jiang, W. Confinement of Polymer-Tethered Gold Nanowires in Polymeric Colloids. *Macromolecules* 2014, 47 (7), 2396–2403.
- (37) Guo, J.; Saha, P.; Liang, J.; Saha, M.; Grady, B. P. Multi-Walled Carbon Nanotubes Coated by Multi-Layer Silica for Improving Thermal Conductivity of Polymer Composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013, 113 (2), 467–474.
- (38) Xu, G.; Wu, W.-T.; Wang, Y.; Pang, W.; Zhu, Q.; Wang, P.; You, Y. Constructing Polymer Brushes on Multiwalled Carbon Nanotubes by in Situ Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Polymer* 2006, 47 (16), 5909–5918.
- (39) Hu, J.; Odom, T. W.; Lieber, C. M. Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* 1999, 32 (5), 435–445.
- (40) Yang, Y.; Liu, X.; Lv, Y.; Heng, T. S.; Xu, X.; Xia, W.; Zhang, T.; Fang, J.; Xiao, W.; Ding, J. Orientation Mediated Enhancement on Magnetic Hyperthermia of Fe₃O₄ Nanodisc. *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25 (5), 812–820.
- (41) Liu, Y.; Yu, C.; Jin, H.; Jiang, B.; Zhu, X.; Zhou, Y.; Lu, Z.; Yan, D. A Supramolecular Janus Hyperbranched Polymer and Its Photoresponsive Self-Assembly of Vesicles with Narrow Size Distribution. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135 (12), 4765–4770.
- (42) Tokuhisa, H.; Yokoyama, M.; Kimura, K. Synthesis of Crowned Azobenzene Derivatives and Their Photoresponsive Ion-Conducting Behavior. *Chem. Mater.* 1993, 5 (7), 989–993.
- (43) Ash, B. J.; Siegel, R. W.; Schadler, L. S. Mechanical Behavior of Alumina/Poly(methyl Methacrylate) Nanocomposites. *Macromolecules* 2004, 37 (4), 1358–1369.
- (44) Ash, B. J.; Rogers, D. F.; Wiegand, C. J.; Schadler, L. S.; Siegel, R. W.; Benicewicz, B. C.; Apple, T. O. M. Mechanical Properties of Al₂O₃

- Polymethylmethacrylate Nanocomposites. *Polym. Compos.* 2002, 23 (6), 1014–1025.
- (45) Florea, N.-M.; Lungu, A.; Vasile, E.; Iovu, H. The Influence of Nanosilica Functionalization on the Properties of Hybrid Nanocomposites. *High Perform. Polym.* 2012, 25 (1), 61–69.
- (46) Bockstaller, M. R.; Mickiewicz, R. a.; Thomas, E. L. Block Copolymer Nanocomposites: Perspectives for Tailored Functional Materials. *Adv. Mater.* 2005, 17 (11), 1331–1349.
- (47) Bauer, F.; Ernst, H.; Decker, U.; Findeisen, M.; Gläsel, H.-J.; Langguth, H.; Hartmann, E.; Mehnert, R.; Peuker, C. Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles, 1 FTIR and Multi-Nuclear NMR Spectroscopy to the Characterization of Methacryl Grafting. *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201 (18), 2654–2659.
- (48) Etienne, S.; Becker, C.; Ruch, D.; Grignard, B.; Cartigny, G.; Detrembleur, C.; Calberg, C.; Jerome, R. Effects of Incorporation of Modified Silica Nanoparticles on the Mechanical and Thermal Properties of PMMA. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007, 87 (1), 101–104.
- (49) Zhao, B.; Haasch, R. T.; MacLaren, S. Solvent-Induced Self-Assembly of Mixed Poly(methyl Methacrylate)/polystyrene Brushes on Planar Silica Substrates: Molecular Weight Effect. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (19), 6124–6134.
- (50) Ramstedt, M.; Cheng, N.; Azzaroni, O.; Mossialos, D.; Mathieu, H. J.; Huck, W. T. S. Synthesis and Characterization of poly(3-Sulfopropylmethacrylate) Brushes for Potential Antibacterial Applications. *Langmuir* 2007, 23 (6), 3314–3321.
- (51) Ma, H.; Li, D.; Sheng, X.; Zhao, B.; Chilkoti, A. Protein-Resistant Polymer Coatings on Silicon Oxide by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Langmuir* 2006, 22 (8), 3751–3756.
- (52) Ghosh, S.; Goswami, S. K.; Mathias, L. J. Surface Modification of Nano-Silica with Amides and Imides for Use in Polyester Nanocomposites. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1 (19), 6073.
- (53) Nagase, K.; Kobayashi, J.; Kikuchi, A.; Akiyama, Y.; Kanazawa, H.; Okano, T. Effects of Graft Densities and Chain Lengths on Separation of Bioactive Compounds by Nanolayered Thermoresponsive Polymer Brush Surfaces. *Langmuir* 2008, 24 (2), 511–517.
- (54) Radhakrishnan, B.; Ranjan, R.; Brittain, W. J. Surface Initiated Polymerizations from Silica Nanoparticles. *Soft Matter* 2006, 2 (5),

- 386–396.
- (55) Pandey, Y. N.; Papakonstantopoulos, G. J.; Doxastakis, M. Polymer/Nanoparticle Interactions: Bridging the Gap. *Macromolecules* 2013, *46* (13), 5097–5106.
- (56) Hashemi, A.; Jouault, N.; Williams, G. A.; Zhao, D.; Cheng, K. J.; Kysar, J. W.; Guan, Z.; Kumar, S. K. Enhanced Glassy State Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites via Supramolecular Interactions. *Nano Lett.* 2015, *15* (8), 5465–5471.
- (57) Husseman, M.; Malmström, E. E.; McNamara, M.; Mate, M.; Mecerreyes, D.; Benoit, D. G.; Hedrick, J. L.; Mansky, P.; Huang, E.; Russell, T. P.; et al. Controlled Synthesis of Polymer Brushes by “Living” Free Radical Polymerization Techniques. *Macromolecules* 1999, *32* (5), 1424–1431.
- (58) Ejaz, M.; Yamamoto, S.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. Controlled Graft Polymerization of Methyl Methacrylate on Silicon Substrate by the Combined Use of the Langmuir–Blodgett and Atom Transfer Radical Polymerization Techniques. *Macromolecules* 1998, *31* (17), 5934–5936.
- (59) Nguyen, D. H.; Vana, P. Silica-Immobilized Cumyl Dithiobenzoate as Mediating Agent in Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization. *Polym. Adv. Technol.* 2006, *17* (9–10), 625–633.
- (60) Ebeling, B.; Ehlers, F.; Vana, P. Oberflächen Nach Maß. *Nachrichten aus der Chemie* 2014, *62*, 24–28.
- (61) Henze, M.; Mädge, D.; Prucker, O.; Rühle, J. “Grafting Through”: Mechanistic Aspects of Radical Polymerization Reactions with Surface-Attached Monomers. *Macromolecules* 2014, *47* (9), 2929–2937.
- (62) Duwez, A.; Guillet, P.; Colard, C.; Gohy, J.-F.; Fustin, C.-A. Dithioesters and Trithiocarbonates as Anchoring Groups for the “Grafting-To” Approach. *Macromolecules* 2006, *39* (8), 2729–2731.
- (63) Moehrke, J.; Vana, P. Termination Kinetics of Surface-Initiated Radical Polymerization Measured by Time-Resolved ESR Spectroscopy after Laser-Pulse Initiation. *Macromolecules* 2015, *48* (10), 3190–3196.
- (64) Thissen, P.; Valtiner, M.; Grundmeier, G. Stability of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Amorphous and Single-Crystalline Aluminum Oxide Surfaces in Aqueous Solution. *Langmuir* 2010, *26* (1), 156–164.
- (65) Allara, D. L.; Nuzzo, R. G. Spontaneously Organized Molecular

- Assemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed *N*-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface. *Langmuir* 1985, 1 (1), 52–66.
- (66) Ye, Q.; Zhou, F.; Liu, W. Bioinspired Catecholic Chemistry for Surface Modification. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40 (7), 4244–4258.
- (67) Benítez, J. J.; Kopta, S.; Díez-Pérez, I.; Sanz, F.; Ogletree, D. F.; Salmeron, M. Molecular Packing Changes of Octadecylamine Monolayers on Mica Induced by Pressure and Humidity. *Langmuir* 2003, 19 (3), 762–765.
- (68) Herzer, N.; Hoepfener, S.; Schubert, U. S. Fabrication of Patterned Silane Based Self-Assembled Monolayers by Photolithography and Surface Reactions on Silicon-Oxide Substrates. *Chem. Commun.* 2010, 46 (31), 5634–5652.
- (69) Pujari, S. P.; Scheres, L.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H. Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014, 53 (25), 6322–6356.
- (70) Balachander, N.; Sukenik, C. N. Monolayer Transformation by Nucleophilic Substitution: Applications to the Creation of New Monolayer Assemblies. *Langmuir* 1990, 6 (11), 1621–1627.
- (71) Smith, K. A. A Study of the Hydrolysis of Methoxysilanes in a Two-Phase System. *J. Org. Chem.* 1986, 51 (20), 3827–3830.
- (72) Arkles, B.; Steinmetz, J. R.; Zazyczny, J.; Mehta, P. Factors Contributing to the Stability of Alkoxysilanes in Aqueous Solution. In *Silanes and Other Coupling agents*; Mittal, K. L., Ed.; VSP: Utrecht, Niederlande, 1992; pp 91–104.
- (73) Blas, H.; Save, M.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Charleux, B. Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Polymerization from Ordered Mesoporous Silica. *Macromolecules* 2011, 44 (8), 2577–2588.
- (74) Perruchot, C.; Khan, M. A.; Kamitsi, A.; Armes, S. P.; von Werne, T.; Patten, T. E. Synthesis of Well-Defined, Polymer-Grafted Silica Particles by Aqueous ATRP. *Langmuir* 2001, 17 (15), 4479–4481.
- (75) Zhuravlev, L. T. Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas. *Langmuir* 1987, 3 (3), 316–318.
- (76) Karmakar, B.; De, G.; Ganguli, D. Dense Silica Microspheres from Organic and Inorganic Acid Hydrolysis of TEOS. *J. Non. Cryst. Solids* 2000, 272 (2–3), 119–126.
- (77) Lodge, T. P. Block Copolymers: Past Successes and Future Challenges. *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204 (2), 265–273.
- (78) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block Copolymers—Designer Soft

- Materials. *Phys. Today* 1999, 52 (2), 32–38.
- (79) Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L. *Biochemie*; Held, A., Held, M., Jarosch, B., Maxam, G., Seidler, L., 7. Auflage; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, Deutschland, 2014.
- (80) Mai, Y.; Eisenberg, A. Self-Assembly of Block Copolymers. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41 (18), 5969–5985.
- (81) Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2005, 44 (48), 7852–7872.
- (82) Gröschel, L.; Haidar, R.; Beyer, A.; Reichert, K.-H.; Schomäcker, R. Characterization of Palladium Nanoparticles Adsorpt on Polyacrylic Acid Particles as Hydrogenation Catalyst. *Catal. Letters* 2004, 95 (1/2), 67–75.
- (83) Ciebien, J. F.; Cohen, R. E.; Duran, A. Membrane Catalysts for Partial Hydrogenation of 1,3-Butadiene: Catalytic Properties of Palladium Nanoclusters Synthesized within Diblock Copolymer Films. *Mater. Sci. Eng. C* 1999, 7 (1), 45–50.
- (84) Segalman, R. A.; McCulloch, B.; Kirmayer, S.; Urban, J. J. Block Copolymers for Organic Optoelectronics. *Macromolecules* 2009, 42 (23), 9205–9216.
- (85) Peet, J.; Senatore, M. L.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. The Role of Processing in the Fabrication and Optimization of Plastic Solar Cells. *Adv. Mater.* 2009, 21 (14–15), 1521–1527.
- (86) Jørgensen, M.; Norrman, K.; Gevorgyan, S. A.; Tromholt, T.; Andreasen, B.; Krebs, F. C. Stability of Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* 2012, 24 (5), 580–612.
- (87) Gref, R.; Minamitake, Y.; Peracchia, M.; Trubetskoy, V.; Torchilin, V.; Langer, R. Biodegradable Long-Circulating Polymeric Nanospheres. *Science* 1994, 263 (5153), 1600–1603.
- (88) Liu, C.; Qin, H.; Mather, P. T. Review of Progress in Shape-Memory Polymers. *J. Mater. Chem.* 2007, 17 (16), 1543–1558.
- (89) Jones, M.-C.; Leroux, J.-C. Polymeric Micelles – a New Generation of Colloidal Drug Carriers. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 1999, 48 (2), 101–111.
- (90) Förster, S.; Plantenberg, T. From Self-Organizing Polymers to Nanohybrid and Biomaterials. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2002, 41 (5), 688–714.
- (91) Schacher, F. H.; Rupar, P. A.; Manners, I. Functional Block Copolymers: Nanostructured Materials with Emerging Applications.

- Angew. Chemie Int. Ed.* 2012, 51 (32), 7898–7921.
- (92) Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russell, T. P. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet. *Science* 2006, 314 (5802), 1107–1110.
- (93) Haggemueller, R.; Guthy, C.; Lukes, J. R.; Fischer, J. E.; Winey, K. I. Single Wall Carbon Nanotube/Polyethylene Nanocomposites: Thermal and Electrical Conductivity. *Macromolecules* 2007, 40 (7), 2417–2421.
- (94) Pavan, M. J.; Shenhar, R. Two-Dimensional Nanoparticle Organization Using Block Copolymer Thin Films as Templates. *J. Mater. Chem.* 2011, 21 (7), 2028–2040.
- (95) Alivisatos, P. The Use of Nanocrystals in Biological Detection. *Nat. Biotechnol.* 2004, 22 (1), 47–52.
- (96) Rosi, N. L.; Mirkin, C. A. Nanostructures in Biodiagnostics. *Chem. Rev.* 2005, 105 (4), 1547–1562.
- (97) Bratton, D.; Yang, D.; Dai, J.; Ober, C. K. Recent Progress in High Resolution Lithography. *Polym. Adv. Technol.* 2006, 17 (2), 94–103.
- (98) Stein, G. E.; Mahadevapuram, N.; Mitra, I. Controlling Interfacial Interactions for Directed Self Assembly of Block Copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2015, 53 (2), 96–102.
- (99) Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L. Enabling Nanotechnology with Self Assembled Block Copolymer Patterns. *Polymer* 2003, 44 (22), 6725–6760.
- (100) Matsen, M. W.; Bates, F. S. Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. *Macromolecules* 1996, 29 (4), 1091–1098.
- (101) Matsen, M. W.; Schick, M. Stable and Unstable Phases of a Linear Multiblock Copolymer Melt. *Macromolecules* 1994, 27 (24), 7157–7163.
- (102) Sarkar, B.; Alexandridis, P. Self-Assembled Block Copolymer–Nanoparticle Hybrids: Interplay between Enthalpy and Entropy. *Langmuir* 2012, 28 (45), 15975–15986.
- (103) Ng Cheong Chan, Y.; Schrock, R. R.; Cohen, R. E. Synthesis of Single Silver Nanoclusters within Spherical Microdomains in Block Copolymer Films. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114 (18), 7295–7296.
- (104) Chan, Y. N. C.; Schrock, R. R.; Cohen, R. E. Synthesis of Silver and Gold Nanoclusters within Microphase-Separated Diblock Copolymers. *Chem. Mater.* 1992, 4 (1), 24–27.
- (105) Mayer, A. B. R. Colloidal Metal Nanoparticles Dispersed in Amphiphilic Polymers. *Polym. Adv. Technol.* 2001, 12 (1–2), 96–106.
- (106) Bockstaller, M. R.; Lapetnikov, Y.; Margel, S.; Thomas, E. L. Size-

- Selective Organization of Enthalpic Compatibilized Nanocrystals in Ternary Block Copolymer/Particle Mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125* (18), 5276–5277.
- (107) Haryono, A.; Binder, W. H. Controlled Arrangement of Nanoparticle Arrays in Block-Copolymer Domains. *Small* 2006, *2* (5), 600–611.
- (108) Yeh, S.; Wei, K.; Sun, Y.; Jeng, U.; Liang, K. S. Morphological Transformation of PS-*b*-PEO Diblock Copolymer by Selectively Dispersed Colloidal CdS Quantum Dots. *Macromolecules* 2003, *36* (21), 7903–7907.
- (109) Zehner, R. W.; Lopes, W. a; Morkved, T. L.; Jaeger, H.; Sita, L. R. Selective Decoration of a Phase-Separated Diblock Copolymer with Thiol-Passivated Gold Nanocrystals. *Langmuir* 1998, *14* (2), 241–244.
- (110) Jang, S. G.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J. Controlled Supramolecular Assembly of Micelle-Like Gold Nanoparticles in PS-*b*-P2VP Diblock Copolymers via Hydrogen Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, *133* (42), 16986–16996.
- (111) Bockstaller, M. R.; Thomas, E. L. Optical Properties of Polymer-Based Photonic Nanocomposite Materials. *J. Phys. Chem. B* 2003, *107* (37), 10017–10024.
- (112) Natarajan, B.; Neely, T.; Rungta, A.; Benicewicz, B. C.; Schadler, L. S. Thermomechanical Properties of Bimodal Brush Modified Nanoparticle Composites. *Macromolecules* 2013, *46* (12), 4909–4918.
- (113) Barandiaran, I.; Kortaberria, G. Selective Placement of Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles into the Lamellar Nanostructure of PS-*b*-PMMA Diblock Copolymer. *Eur. Polym. J.* 2015, *68*, 57–67.
- (114) Ledo-Suárez, A.; Hoppe, C. E.; Lazzari, M.; Arturo Lopez Quintela, M.; Zucchi, I. A. Thermal Annealing as an Easy Tool for the Controlled Arrangement of Gold Nanoparticles in Block-Copolymer Thin Films. *Nanotechnology* 2013, *24* (25), 255304.
- (115) Horechyy, A.; Nandan, B.; Zafeiropoulos, N. E.; Formanek, P.; Oertel, U.; Bigall, N. C.; Eychmüller, A.; Stamm, M. A Step-Wise Approach for Dual Nanoparticle Patterning via Block Copolymer Self-Assembly. *Adv. Funct. Mater.* 2013, *23* (4), 483–490.
- (116) Daoud, M.; Cotton, J. P. Star Shaped Polymers: A Model for the Conformation and Its Concentration Dependence. *J. Phys.* 1982, *43* (3), 531–538.
- (117) Ohno, K.; Morinaga, T.; Takeno, S.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. Suspensions of Silica Particles Grafted with Concentrated Polymer Brush: Effects of Graft Chain Length on Brush Layer Thickness and

- Colloidal Crystallization. *Macromolecules* 2007, 40 (25), 9143–9150.
- (118) Han, E.; Stuen, K. O.; La, Y.-H.; Nealey, P. F.; Gopalan, P. Effect of Composition of Substrate-Modifying Random Copolymers on the Orientation of Symmetric and Asymmetric Diblock Copolymer Domains. *Macromolecules* 2008, 41 (23), 9090–9097.
- (119) Ham, S.; Shin, C.; Kim, E.; Ryu, D. Y.; Jeong, U.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. Microdomain Orientation of PS-*b*-PMMA by Controlled Interfacial Interactions. *Macromolecules* 2008, 41 (17), 6431–6437.
- (120) Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis. *Nat. Methods* 2012, 9 (7), 671–675.
- (121) Blakey, I.; Schiller, T. L.; Merican, Z.; Fredericks, P. M. Interactions of Phenyldithioesters with Gold Nanoparticles (AuNPs): Implications for AuNP Functionalization and Molecular Barcoding of AuNP Assemblies. *Langmuir* 2010, 26 (2), 692–701.
- (122) Yockell-Lelièvre, H.; Desbiens, J.; Ritcey, A. M. Two-Dimensional Self-Organization of Polystyrene-Capped Gold Nanoparticles. *Langmuir* 2007, 23 (5), 2843–2850.
- (123) Borah, D.; Ozmen, M.; Rasappa, S.; Shaw, M. T.; Holmes, J. D.; Morris, M. A. Molecularly Functionalized Silicon Substrates for Orientation Control of the Microphase Separation of PS-*b*-PMMA and PS-*b*-PDMS Block Copolymer Systems. *Langmuir* 2013, 29 (9), 2809–2820.
- (124) Thomas, E. L.; Talmon, Y. Selective Electron Beam Etching of Multicomponent Polymer Systems. *Polymer* 1978, 19 (2), 225–227.
- (125) Peng, J.; Xuan, Y.; Wang, H.; Yang, Y.; Li, B.; Han, Y. Solvent-Induced Microphase Separation in Diblock Copolymer Thin Films with Reversibly Switchable Morphology. *J. Chem. Phys.* 2004, 120 (23), 11163–11170.
- (126) Mai, Y.; Zhang, F.; Feng, X. Polymer-Directed Synthesis of Metal Oxide-Containing Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage. *Nanoscale* 2014, 6 (1), 106–121.
- (127) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 26 (1), 62–69.
- (128) Gao, J.; Li, J.; Zhao, S.; Benicewicz, B. C.; Hillborg, H.; Schadler, L. S. Effect of Graft Density and Molecular Weight on Mechanical Properties of Rubbery Block Copolymer Grafted SiO₂ Nanoparticle Toughened Epoxy. *Polymer* 2013, 54 (15), 3961–3973.

- (129) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Second Update. *Aust. J. Chem.* 2009, *62* (11), 1402–1472.
- (130) Spruell, J. M.; Hawker, C. J. Triggered Structural and Property Changes in Polymeric Nanomaterials. *Chem. Sci.* 2011, *2* (1), 18–26.
- (131) Kawamoto, H. The History of Liquid-Crystal Displays. *Proc. IEEE* 2002, *90* (4), 460–500.
- (132) Schadt, M. Liquid Crystal Materials and Liquid Crystal Displays. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1997, *27* (1), 305–379.
- (133) Klajn, R.; Bishop, K. J. M.; Grzybowski, B. A. Light-Controlled Self-Assembly of Reversible and Irreversible Nanoparticle Suprastructures. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2007, *104* (25), 10305–10309.
- (134) Helmy, S.; Leibfarth, F. A.; Oh, S.; Poelma, J. E.; Hawker, C. J.; Read de Alaniz, J. Photoswitching Using Visible Light: A New Class of Organic Photochromic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, *136* (23), 8169–8172.
- (135) van Oosten, C. L.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J. Printed Artificial Cilia from Liquid-Crystal Network Actuators Modularly Driven by Light. *Nat. Mater.* 2009, *8* (8), 677–682.
- (136) Habault, D.; Zhang, H.; Zhao, Y. Light-Triggered Self-Healing and Shape-Memory Polymers. *Chem. Soc. Rev.* 2013, *42* (17), 7244–7256.
- (137) Wang, G.; Yuan, D.; Yuan, T.; Dong, J.; Feng, N.; Han, G. A Visible Light Responsive Azobenzene-Functionalized Polymer: Synthesis, Self-Assembly, and Photoresponsive Properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2015, *53* (23), 2768–2775.
- (138) Weis, P.; Wang, D.; Wu, S. Visible-Light-Responsive Azopolymers with Inhibited π - π Stacking Enable Fully Reversible Photopatterning. *Macromolecules* 2016, [acs.macromol.6b01367](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01367).
- (139) Mohamed, M. G.; Hsiao, C.-H.; Luo, F.; Dai, L.; Kuo, S.-W. Multifunctional Polybenzoxazine Nanocomposites Containing Photoresponsive Azobenzene Units, Catalytic Carboxylic Acid Groups, and Pyrene Units Capable of Dispersing Carbon Nanotubes. *RSC Adv.* 2015, *5* (56), 45201–45212.
- (140) Lee, H.; Wu, W.; Oh, J. K.; Mueller, L.; Sherwood, G.; Peteanu, L.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. Light-Induced Reversible Formation of Polymeric Micelles. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2007, *46* (14), 2453–2457.
- (141) Zhu, M.-Q.; Zhu, L.; Han, J. J.; Wu, W.; Hurst, J. K.; Li, A. D. Q. Spiropyran-Based Photochromic Polymer Nanoparticles with

- Optically Switchable Luminescence. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128** (13), 4303–4309.
- (142) van der Molen, S. J.; Liao, J.; Kudernac, T.; Agustsson, J. S.; Bernard, L.; Calame, M.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L.; Schöenberger, C. Light-Controlled Conductance Switching of Ordered Metal–Molecule–Metal Devices. *Nano Lett.* 2009, **9** (1), 76–80.
- (143) Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C. Reversible Switching in Molecular Electronic Devices. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129** (42), 12590–12591.
- (144) Milder, M. T. W.; Herek, J. L.; Areephong, J.; Feringa, B. L.; Browne, W. R. Tunable Aggregation and Luminescence of Bis(diarylethene)sexithiophenes. *J. Phys. Chem. A* 2009, **113** (27), 7717–7724.
- (145) Yu, Y.; Nakano, M.; Ikeda, T. Photomechanics: Directed Bending of a Polymer Film by Light. *Nature* 2003, **425** (6954), 145–145.
- (146) Koshima, H.; Ojima, N.; Uchimoto, H. Mechanical Motion of Azobenzene Crystals upon Photoirradiation. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131** (20), 6890–6891.
- (147) Wan, P.; Jiang, Y.; Wang, Y.; Wang, Z.; Zhang, X. Tuning Surface Wettability through Photocontrolled Reversible Molecular Shuttle. *Chem. Commun.* 2008, No. 44, 5710.
- (148) Nachtigall, O.; Kördel, C.; Urner, L. H.; Haag, R. Photoresponsive Switches at Surfaces Based on Supramolecular Functionalization with Azobenzene-Oligoglycerol Conjugates. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014, **53** (36), 9669–9673.
- (149) Lim, H. S.; Han, J. T.; Kwak, D.; Jin, M.; Cho, K. Photoreversibly Switchable Superhydrophobic Surface with Erasable and Rewritable Pattern. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128** (45), 14458–14459.
- (150) Manna, D.; Udayabhaskararao, T.; Zhao, H.; Klajn, R. Orthogonal Light-Induced Self-Assembly of Nanoparticles Using Differently Substituted Azobenzenes. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015, **54** (42), 12394–12397.
- (151) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; Nič, M., Jiráť, J., Košata, B., Jenkins, A., McNaught, A., Eds.; IUPAC: Research Triangle Park, NC, 2009.
- (152) Mitscherlich, E. Ueber Das Stickstoffbenzid. *Ann. der Pharm.* 1834, **12** (2–3), 311–314.
- (153) Hartley, G. S. The Cis-Form of Azobenzene. *Nature* 1937, **140** (3537), 281–281.

- (154) Merino, E.; Ribagorda, M. Control over Molecular Motion Using the *Cis-Trans* Photoisomerization of the Azo Group. *Bellstein J. Org. Chem.* 2012, *8*, 1071–1090.
- (155) Rau, H. Spectroscopic Properties of Organic Azo Compounds. *Angew. Chemie Int. Ed.* 1973, *12* (3), 224–235.
- (156) Tamai, N.; Miyasaka, H. Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems. *Chem. Rev.* 2000, *100* (5), 1875–1890.
- (157) Beharry, A. A.; Sadovski, O.; Woolley, G. A. Azobenzene Photoswitching without Ultraviolet Light. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, *133* (49), 19684–19687.
- (158) Forber, C. L.; Kelusky, E. C.; Bunce, N. J.; Zerner, M. C. Electronic Spectra of *Cis-* and *Trans-*Azobenzenes: Consequences of Ortho Substitution. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, *107* (21), 5884–5890.
- (159) Deshmukh, S.; Bromberg, L.; Smith, K. A.; Hatton, T. A. Photoresponsive Behavior of Amphiphilic Copolymers of Azobenzene and *N,N*-Dimethylacrylamide in Aqueous Solutions. *Langmuir* 2009, *25* (6), 3459–3466.
- (160) Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. Photoisomerization in Different Classes of Azobenzene. *Chem. Soc. Rev.* 2012, *41* (5), 1809–1825.
- (161) Buffeteau, T.; Labarthe, F. L.; Pézolet, M.; Sourisseau, C. Dynamics of Photoinduced Orientation of Nonpolar Azobenzene Groups in Polymer Films. Characterization of the *Cis* Isomers by Visible and FTIR Spectroscopies. *Macromolecules* 2001, *34* (21), 7514–7521.
- (162) Wu, A.; Talham, D. R. Photoisomerization of Azobenzene Chromophores in Organic/Inorganic Zirconium Phosphonate Thin Films Prepared Using a Combined Langmuir–Blodgett and Self-Assembled Monolayer Deposition. *Langmuir* 2000, *16* (19), 7449–7456.
- (163) Chang, C.-W.; Lu, Y.-C.; Wang, T.-T.; Diao, E. W.-G. Photoisomerization Dynamics of Azobenzene in Solution with S_1 Excitation: A Femtosecond Fluorescence Anisotropy Study. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126* (32), 10109–10118.
- (164) Asano, T.; Yano, T.; Okada, T. Mechanistic Study of Thermal *Z-E* Isomerization of Azobenzenes by High-Pressure Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, *104* (18), 4900–4904.
- (165) Mahimwalla, Z.; Yager, K. G.; Mamiya, J.; Shishido, A.; Priimagi, A.; Barrett, C. J. Azobenzene Photomechanics: Prospects and Potential Applications. *Polym. Bull.* 2012, *69* (8), 967–1006.
- (166) Wang, R.; Iyoda, T.; Jiang, L.; Tryk, D. A.; Hashimoto, K.; Fujishima,

- A. Structural Investigation of Azobenzene-Containing Self-Assembled Monolayer Films. *J. Electroanal. Chem.* 1997, 438 (1–2), 213–219.
- (167) Sortino, S.; Petralia, S.; Conoci, S.; Di Bella, S. Monitoring Photoswitching of Azobenzene-Based Self-Assembled Monolayers on Ultrathin Platinum Films by UV/Vis Spectroscopy in the Transmission Mode. *J. Mater. Chem.* 2004, 14 (5), 811–813.
- (168) Tamada, K.; Akiyama, H.; Wei, T. X. Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers Studied by Surface Plasmon Spectroscopy: Influences of Side Chain Length and Contacting Medium. *Langmuir* 2002, 18 (13), 5239–5246.
- (169) Tamada, K.; Akiyama, H.; Wei, T.-X.; Kim, S.-A. Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers: Modification of Azobenzene Dyes to Improve Thermal Endurance for Photoreaction. *Langmuir* 2003, 19 (6), 2306–2312.
- (170) Chong, B. Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Thiocarbonylthio Compounds [SC(Ph)S–R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R). *Macromolecules* 2003, 36 (7), 2256–2272.
- (171) Kim, C. Bin; Wistrom, J. C.; Ha, H.; Zhou, S. X.; Katsumata, R.; Jones, A. R.; Janes, D. W.; Miller, K. M.; Ellison, C. J. Marangoni Instability Driven Surface Relief Grating in an Azobenzene-Containing Polymer Film. *Macromolecules* 2016, acs.macromol.6b01848.
- (172) Urner, L. H.; Thota, B. N. S.; Nachtigall, O.; Warnke, S.; von Helden, G.; Haag, R.; Pagel, K. Online Monitoring the Isomerization of an Azobenzene-Based Dendritic Bolaamphiphile Using Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Chem. Commun.* 2015, 51 (42), 8801–8804.
- (173) Bush, M. F.; Campuzano, I. D. G.; Robinson, C. V. Ion Mobility Mass Spectrometry of Peptide Ions: Effects of Drift Gas and Calibration Strategies. *Anal. Chem.* 2012, 84 (16), 7124–7130.
- (174) Daoulas, K. C.; Muller, M. Single Chain in Mean Field Simulations: Quasi-Instantaneous Field Approximation and Quantitative Comparison with Monte Carlo Simulations. *J. Chem. Phys.* 2006, 125 (18), 184904.
- (175) Klajn, R.; Wesson, P. J.; Bishop, K. J. M.; Grzybowski, B. A. Writing Self-Erasing Images Using Metastable Nanoparticle “inks.” *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2009, 48 (38), 7035–7039.

- (176) Sudesh Kumar, G.; Neckers, D. C. Photochemistry of Azobenzene-Containing Polymers. *Chem. Rev.* 1989, *89* (8), 1915–1925.
- (177) Crecca, C. R.; Roitberg, A. E. Theoretical Study of the Isomerization Mechanism of Azobenzene and Disubstituted Azobenzene Derivatives. *J. Phys. Chem. A* 2006, *110* (26), 8188–8203.
- (178) Klajn, R. Immobilized Azobenzenes for the Construction of Photoresponsive Materials. *Pure Appl. Chem.* 2010, *82* (12), 2247–2279.
- (179) Köhntopp, A.; Dabrowski, A.; Malicki, M.; Temps, F. Photoisomerisation and Ligand-Controlled Reversible Aggregation of Azobenzene-Functionalised Gold Nanoparticles. *Chem. Commun.* 2014, *50* (70), 10105–10107.
- (180) Fustin, C.-A.; Colard, C.; Filali, M.; Guillet, P.; Duwez, A.-S.; Meier, M. A. R.; Schubert, U. S.; Gohy, J.-F. Tuning the Hydrophilicity of Gold Nanoparticles Templated in Star Block Copolymers. *Langmuir* 2006, *22* (15), 6690–6695.
- (181) Fustin, C.-A.; Duwez, A.-S. Dithioesters and Trithiocarbonates Monolayers on Gold. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 2009, *172* (1–3), 104–106.
- (182) Ohno, K.; Akashi, T.; Huang, Y.; Tsujii, Y. Surface-Initiated Living Radical Polymerization from Narrowly Size-Distributed Silica Nanoparticles of Diameters Less Than 100 nm. *Macromolecules* 2010, *43* (21), 8805–8812.
- (183) Kumar, S. K.; Jouault, N.; Benicewicz, B.; Neely, T. Nanocomposites with Polymer Grafted Nanoparticles. *Macromolecules* 2013, *46* (9), 3199–3214.
- (184) Li, C.; Benicewicz, B. C. Synthesis of Well-Defined Polymer Brushes Grafted onto Silica Nanoparticles via Surface Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Macromolecules* 2005, *38* (14), 5929–5936.
- (185) Che, J.; Park, K.; Grabowski, C. A.; Jawaid, A.; Kelley, J.; Koerner, H.; Vaia, R. A. Preparation of Ordered Monolayers of Polymer Grafted Nanoparticles: Impact of Architecture, Concentration, and Substrate Surface Energy. *Macromolecules* 2016, *49* (5), 1834–1847.
- (186) Hallett-Tapley, G. L.; D’Alfonso, C.; Pacioni, N. L.; McTiernan, C. D.; González-Béjar, M.; Lanzalunga, O.; Alarcon, E. I.; Scaiano, J. C. Gold Nanoparticle Catalysis of the Cis–trans Isomerization of Azobenzene. *Chem. Commun.* 2013, *49* (86), 10073–10075.
- (187) Titov, E.; Lysyakova, L.; Lomadze, N.; Kabashin, A. V.; Saalfrank, P.; Santer, S. Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Azobenzene-

- Containing Molecules Enhanced by Gold Nanoparticles: An Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* 2015, *119* (30), 17369–17377.
- (188) Yoon, J. H.; Yoon, S. Photoisomerization of Azobenzene Derivatives Confined in Gold Nanoparticle Aggregates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, *13* (28), 12900–1205.
- (189) Garcia, M. A. Surface Plasmons in Metallic Nanoparticles: Fundamentals and Applications. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2011, *44* (28), 283001–283021.
- (190) Rossner, C.; Vana, P. Controlled Radical Polymerization at and from Solid Surfaces. *Adv. Polym. Sci.* 2016, *270*, 193–220.
- (191) Graf, C.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; van Blaaderen, A. A General Method to Coat Colloidal Particles with Titania. *Langmuir* 2010, *26* (12), 9297–9303.
- (192) Nandan, B.; Vyas, M. K.; Böhme, M.; Stamm, M. Composition-Dependent Morphological Transitions and Pathways in Switching of Fine Structure in Thin Films of Block Copolymer Supramolecular Assemblies. *Macromolecules* 2010, *43* (5), 2463–2473.
- (193) Sano, M.; Nakamura, S.; Hara, M.; Nagano, S.; Shinohara, Y.; Amemiya, Y.; Seki, T. Pathways toward Photoinduced Alignment Switching in Liquid Crystalline Block Copolymer Films. *Macromolecules* 2014, *47* (20), 7178–7186.
- (194) Huang, E.; Russell, T. P.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. a.; Hawker, C. J.; Mays, J. Using Surface Active Random Copolymers To Control the Domain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films. *Macromolecules* 1998, *31* (22), 7641–7650.
- (195) Mansky, P.; Liu, Y.; Huang, E.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes. *Science* 1997, *275* (5305), 1458–1460.
- (196) Langenberg, M.; Müller, M. eMC: A Monte Carlo Scheme with Energy Conservation. *EPL (Europhysics Lett.)* 2016, *114* (2), 20001.
- (197) Döring, F.; Krebs, H. U. Thermal Conductivity Measurement by Transient Thermoreflectometry Using High-Fluence Excimer Laser Pulses at 248 Nm Wavelength. *High Temp. Press.* 2016, akzeptiert.
- (198) Döring, F.; Major, A.; Eberl, C.; Krebs, H. U. Minimized Thermal Conductivity in Highly Stable Thermal Barrier W/ZrO₂ Multilayers. *Appl. Phys. A* 2016, akzeptiert.
- (199) Autorenkollektiv. *Polymer Handbook*, 3. Auflage.; Brandrup, J., Immergut, E. H., Eds.; John Wiley & Sons, New York /Chichester /

- Brisbane/ Toronto/ Singapur 1989.
- (200) Fornefeld, T. Synthese und Analyse von Blockcopolymeren mit schaltbaren funktionellen Gruppen, Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2016.
- (201) Irwin, M. T.; Hickey, R. J.; Xie, S.; So, S.; Bates, F. S.; Lodge, T. P. Structure–Conductivity Relationships in Ordered and Disordered Salt-Doped Diblock Copolymer/Homopolymer Blends. *Macromolecules* 2016, *49* (18), 6928–6939.
- (202) Hutchinson, R. A.; McMinn, J. H.; Paquet, D. A.; Beuermann, S.; Jackson, C. A Pulsed-Laser Study of Penultimate Copolymerization Propagation Kinetics for Methyl Methacrylate/ *N*-Butyl Acrylate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, *36* (4), 1103–1113.
- (203) Ebeling, B. *Smart Nanohybrids of RAFT Polymers and Inorganic Particles*; Springer Theses; Springer International Publishing: Cham, 2015.