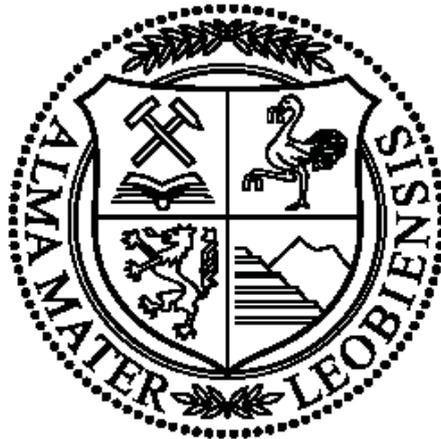


Dissertation von Dipl.-Ing. Nina Muhr

Lichtinduzierte Kopplungsreaktionen zwischen Nanopartikeln und Polymeroberflächen

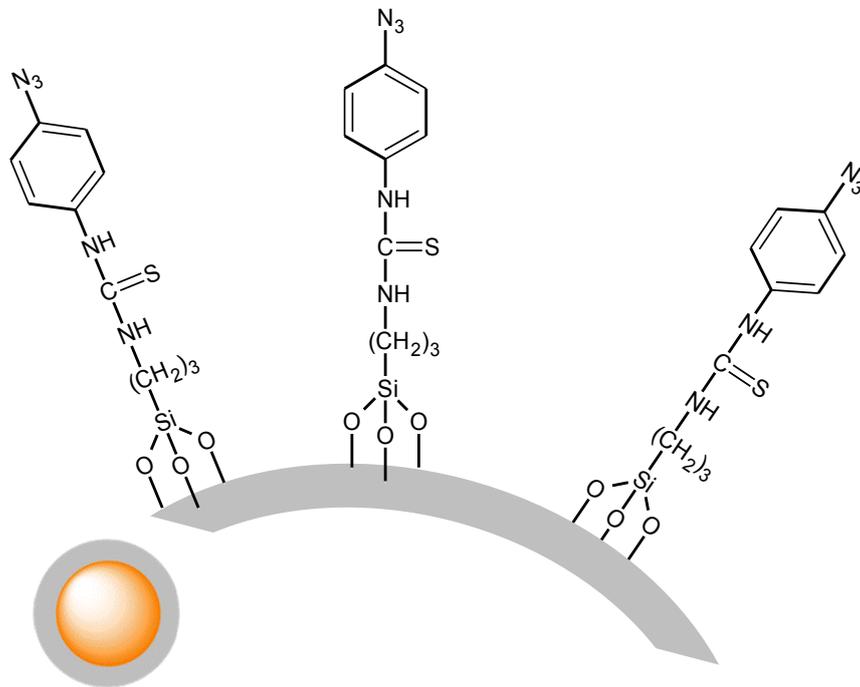
Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe

Montanuniversität Leoben



Betreuung: Univ.-Prof. Mag.rer.nat. Dr.techn. Wolfgang Kern

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von 01.07.2009 bis 30.06.2013 am Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben und am Polymer Competence Center Leoben (PCCL) angefertigt.



Für meine Familie

Man merkt nie, was schon getan wurde, man sieht immer nur, was noch zu tun bleibt.

Marie Curie (1867-1934)

Eidesstattliche Erklärung

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Affidavit:

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Wolfgang Kern für seine unermüdliche Betreuung und Unterstützung während meiner Arbeit an der vorliegenden Dissertation bedanken.

Mein besonderer Dank gilt auch Ass.-Prof. Thomas Grießer für die Betreuertätigkeit zu Beginn meiner Arbeit und dem ganzen Kollegium des Lehrstuhls für Chemie der Kunststoffe für die tatkräftige Unterstützung bei den unterschiedlichsten Fragestellungen.

Dipl.-Ing. Martina Gassner, die ich bei der Durchführung ihrer Diplomarbeit betreuen und unterstützen durfte, danke ich besonders für die wertvolle Erfahrung, die sie mir damit ermöglichte.

Des Weiteren möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Markus Grinschgl und Dipl.-Ing. Archim Wolfberger für die Bereitstellung diverser Polymere bedanken und bei Dipl.-Ing. Rainer Puchleitner für die Durchführung der thermogravimetrischen Analysen.

Dipl.-Ing. Simone Radl danke ich für ihre Unterstützung in diffizilen Projektphasen und für ihre bedingungslose Freundschaft.

Außerdem möchte ich mich bei meinen zahlreichen Helfern bedanken, die mir bei diversen Messungen tatkräftig zur Seite standen:

Ing. Hartmuth Schröttner (Felmi, Graz) für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen,

Bernhard Sartory (Material Center Leoben) für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen,

Mag. Dr. Heinz Pichler (Joanneum Research, Weiz) für die Bereitstellung des Profilometers,

Mag. Johannes Theiner (Universität Wien) für die Durchführung der Elementaranalyse.

Der größte Dank gilt jedoch meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglichen haben und mich in schwierigen Phasen zum Durchhalten motiviert haben, sowie meinem Lebensgefährten Christian, der mir immer meine größte Stütze und mein Rückhalt war.

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projektes Cluster NanoComp der österreichischen Nano-Initiative (gefördert von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft FFG) durchgeführt. Der Forschungscluster NanoComp wird durch das Polymer Competence Center Leoben (PCCL) verwaltet. Weiters wurde die Arbeit durch ein strategisches Forschungsprojekt (IV-4S1) des PCCL im Rahmen des COMET-Programms des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unterstützt.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und Anwendung photoreaktiver Polymere und Nanopartikel, da diese aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sowohl für die Forschung als auch für die Industrie von großem Interesse sind.

Photoreaktive Polymere, welche aus 4-Vinylphenol und Benzoylchlorid bzw. Naphthoylchlorid hergestellt wurden, wurden charakterisiert und anschließend außenstromlos metallisiert. Durch UV-Belichtung werden die in den Polymeren vorkommenden Estergruppen zu ortho-Hydroxyketonen umgewandelt. Diese ermöglichen die anschließende Bekeimung mit Palladium und eine anschließende Metallisierung durch verschiedene Tauchbäder. Aufgrund der schwierigen Prozessführung konnten allerdings nur einzelne Proben erfolgreich metallisiert werden.

Das photoreaktive Copolymer Poly(styrol-co-vinylbenzylthiocyanat) wurde aus Styrol und 4-Vinylbenzylthiocyanat synthetisiert und zur Immobilisierung von Goldnanopartikeln (Au-NP) und mit Propylamin-Gruppen funktionalisierten Silica-Nanopartikeln (SiO_2 -NP) verwendet. Nach UV-Bestrahlung des Copolymers werden Isothiocyanat-Gruppen durch eine Photoisomerisierungsreaktion der Thiocyanat-Gruppen erzeugt. Zur Immobilisierung der Au-NP wurde die belichtete Polymeroberfläche zunächst mit Aminoethanthiol zur Reaktion gebracht, um eine Reaktion der Isocyanatgruppen mit dem Amin unter Bildung freier Thiolgruppen zu erreichen. Die Thiolgruppe ermöglicht eine Ankopplung der Goldnanopartikel. Die Au-NP konnten selektiv in belichteten Bereichen immobilisiert werden. Aufgrund der Propylamin-Hülle der SiO_2 -NP war für die Immobilisierung dieser Nanopartikel keine weitere Vorbehandlung des Copolymers notwendig. Die Silica-Nanopartikel wurden selektiv in bestrahlten Bereichen, durch Eintauchen der belichteten Polymeroberfläche in einer Lösung von SiO_2 -Nanopartikel, immobilisiert. Die Nanopartikelkonzentration an der Oberfläche konnte durch die Reaktionszeit bzw. die Konzentration der Nanopartikel in der Reaktionslösung variiert werden. Durch die Verwendung photolithographischer Methoden konnten Gold- bzw. Silicastrukturen im μm Maßstab auf der Polymeroberfläche erzeugt werden. Zusätzlich wurde ein elastisches Copolymer bestehend aus

Zusammenfassung

1,3-Butadien und 4-Vinylbenzylthiocyanat synthetisiert, mit dem Ziel, Au-NP auf flexiblen Substraten zu immobilisieren.

Photosensitive Nanopartikel, welche Phenylazid-Gruppen (N_3 -NP) an ihrer Oberfläche besitzen, wurden aus Amin-funktionalisierten Nanopartikeln und 4-Azidophenylisothiocyanat hergestellt. Unter Bestrahlung mit UV-Licht (254nm) werden Nitrenguppen gebildet, welche mit ihrer Umgebung reagieren können (z.B. mit Matrixpolymeren). Mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierte Nanopartikel sind in der vorliegenden Arbeit zum einen als Photovernetzer für C=C ungesättigte Polymere eingesetzt worden (cis-1,4-Polyisopren und ein Polynorborenderivat). Dabei agieren die N_3 -NP als nicht migrierende Photovernetzer. Ein weiterer Ansatz war die UV-induzierte Immobilisierung der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Silica-Nanopartikeln (N_3 -NP) auf inerten polymeren Oberflächen, darunter Polyethylenfolien, Polyesterfasern und Epoxidharzoberflächen. Unter geeigneten Bedingungen konnten durchgehende Schichten von kovalent gebundenen N_3 -NP auf den Polymeroberflächen nachgewiesen werden. Die Verwendung von photoreaktiven Nanopartikeln eröffnet neue Anwendungsgebiete, weil sie an jede Polymeroberfläche gekoppelt werden können, ohne dass die Notwendigkeit einer Vorbehandlung oder Beschichtung des Polymersubstrates gegeben ist.

Um den Anwendungsbereich der photoreaktiven N_3 -NP zu erweitern, wurden die Nanopartikel durch UV-induzierte Kopplung mit einer Polyethylenglykol-Hülle versehen. Diese Technik des photochemischen „grafting-to“ verbessert die Verträglichkeit der Nanopartikel mit den Matrixpolymeren und kann auf verschiedenste Polymere und Oligomere übertragen werden.

Abstract

The present thesis deals with the development and application of photoreactive polymers and nanoparticles. Because of their special properties they are of great interest for research and for industrial applications.

Photoreactive polymers were prepared from 4-vinyl phenol and benzoyl- or naphthoyl chloride, and used for an electroless metallization process. By UV-exposure, the ester groups in these polymers are converted to ortho-hydroxy ketones. These allow the subsequent seeding with palladium and a subsequent metallization by various baths. Due to the difficult process management only a few polymer layers could be metallized.

A photosensitive co-polymer of styrene and 4-vinylbenzyl thiocyanate was synthesized and employed for the immobilization of gold nanoparticles (Au-NP) and aminofunctionalized silica nanoparticles (SiO₂-NP) at the polymer surface. Upon UV irradiation of the co-polymer, isothiocyanate groups are generated by a photo-isomerization reaction of the thiocyanate groups. For the immobilization of the Au-NP, the exposed polymer surface was first immersed in a solution of thioethanolamine, to achieve the reaction of the isocyanate with the amine group. The free thiol units allow the coupling of the gold nanoparticles. The gold nanoparticles were selectively immobilized on the exposed areas after immersion in an Au-NP solution. The silica nanoparticles (SiO₂-NP) were selectively immobilized in irradiated areas of the polymer by immersing the illuminated polymer surface in a solution of SiO₂-NP. Due to the propylamine shell of SiO₂-NP no pretreatment was necessary for the immobilization of these nanoparticles. Depending on the time of immersion and the nanoparticle concentration, different amounts of nanoparticles can be deposited in the irradiated areas, whilst no immobilization of nanoparticles is observed in the non-irradiated areas. By using photolithographic methods, patterned gold or silica structures (µm scale) were produced on the polymer surface. In addition, an elastic copolymer consisting of 1,3-butadiene and 4-vinylbenzylthiocyanate was synthesized. This polymer should extend the range of applications for the immobilization of nanoparticles to flexible substrates. Photosensitive nanoparticles bearing azidophenyl units at their surface (N₃-NP) were prepared from amino functionalized silica nanoparticles with 4-azidophenyl isothiocyanate. Under UV irradiation, nitrene groups are formed

Abstract

and the nanoparticles react with their environment (e.g. matrix polymers). Azidophenyl modified nanoparticles have been investigated as photo-crosslinking agents for C=C unsaturated polymers (polyisoprene and a derivative of polynorbornene). Here, photo-functional nanoparticles act as non-migrating photo-crosslinkers. In another approach, the UV induced immobilization of azidophenyl functionalized nanoparticles on inert polymer surfaces (e.g. polyethylene foils, polyester fibres, epoxy resins) has been demonstrated. Under appropriate conditions, dense nanoparticle layers are covalently attached to the polymer surfaces. The use of photoreactive nanoparticles opens new fields of application because they can be coupled to virtually any polymer surface, without the necessity to carry out a pre-treatment or coating of the targeted polymer substrate.

To expand the scope of the photoreactive N₃-NP, the nanoparticles were covered with a polyethylene glycol shell by UV induced "grafting-to" reaction. This technique extends the compatibility of nanoparticles with different matrix polymers, and can be transferred to other polymers and oligomers.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Bekannte Sachverhalte.....	4
2.1 Grundlagen der Photochemie.....	4
2.1.1 Elektromagnetische Absorption.....	6
2.1.2 Quantenausbeute Φ	7
2.1.3 Molekülorbitaltheorie.....	7
2.1.4 Elektronische Übergänge in Molekülen.....	8
2.1.5 Physikalische Prozesse angeregter Zustände.....	9
2.1.6 Photochemische Reaktionen und Energieübertragung.....	10
2.2 Photolithographie.....	13
2.3 UV- reaktive Polymere.....	17
2.3.1 Photo-Fries Umlagerung aromatischer Ester.....	17
2.3.2 Photospaltung von ortho-Nitrobenzylestern.....	20
2.3.3 Photoisomerisierung organischer Thiocyanate.....	22
2.4 Modifizierung von Oberflächen.....	23
2.4.1 Außenstromloses Metallisieren.....	23
2.4.2 Immobilisierung von Nanopartikeln.....	26
2.5 Nanopartikel.....	27
2.5.1 Goldnanopartikel.....	29
2.5.1.1 Geschichte der Goldnanopartikel.....	29

Inhaltsverzeichnis

2.5.1.2 Herstellung kolloidaler Goldnanopartikel.....	31
2.5.2 Silica Nanopartikel.....	34
2.5.2.1 Anwendungsgebiete für Siliziumdioxid.....	34
2.5.2.2 Herstellung von Silica Nanopartikeln.....	36
2.6 Funktionalisierung von Nanopartikeln	39
3. Experimentelles.....	41
3.1 Umsetzung von Poly(4-vinylphenol) mit Benzoylchlorid zu Poly(4-benzoyloxystyrol) (PVP-BZ).....	41
3.2 Umsetzung von Poly(4-vinylphenol) mit 1-Naphthoylchlorid zu Poly(4-naphthoyloxystyrol) (PVP-NA).....	42
3.3 Co-Polymerisation von Styrol und 4-Vinylbenzylthiocyanat zu Poly(styrol-co-4-vinylbenzylthiocyanat) (PS-co-VBT).....	43
3.4 Co-Polymerisation von Butadien und 4-Vinylbenzylthiocyanat zu Poly(butadien-co-4-vinylbenzylthiocyanat) (PB-co-VBT)	45
3.5 Synthese von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbon säuredimethylester) (PNDME).....	47
3.6 Synthese von Goldnanopartikeln (Au-NP).....	48
3.7 Synthese von mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Nanopartikeln (N ₃ -NP).....	49
3.8 Herstellung von funktionalisierten Silicananopartikeln mit Polyethylenglykohülle (N ₃ -NP-PEG)	50
3.9 Verfahren zur Herstellung von dünnen Polymerschichten	52

Inhaltsverzeichnis

3.10 Verfahren zur Belichtung von dünnen Polymerschichten.....	53
3.11 Photostrukturierte Belichtung mittels Mask-Aligner.....	53
3.12 Verfahren zur Metallisierung von Polymeroberflächen.....	54
3.13 Verfahren zur Immobilisierung der Goldnanopartikel.....	54
3.14 Verfahren zur Immobilisierung der Silicananopartikel.....	54
3.15 Verfahren zur Vernetzung von Polyisopren bzw. eines Polynorbornenderivates mit UV-reaktiven Nanopartikeln.....	55
3.16 Immobilisierung von UV-reaktiven Nanopartikeln auf Oberflächen von thermoplastischen Polymeren.....	55
3.17 Verfahren zur Immobilisierung von UV-reaktiven Nanopartikeln auf gehärteten Epoxidharzproben.....	56
3.18 Häufige verwendete Geräte und Charakterisierungsmethoden.....	56
3.19 Verwendete Chemikalien.....	60
4. Ergebnisse und Diskussion.....	62
4.1 Synthese, Charakterisierung und Photoreaktionen der Polymere basierend auf Poly(4-vinylphenol).....	62
4.2 Synthese, Charakterisierung und Photoreaktion der Polymere basierend auf 4-Vinylbenzylthiocyanat.....	68
4.2.1 Poly(styrol-co-4-vinylbenzylthiocyanat).....	68
4.2.2 Poly(butadien-co-4-vinylbenzylthiocyanat).....	74

Inhaltsverzeichnis

4.3	Synthese und Charakterisierung von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbonsäuredimethylester).....	77
4.4	Charakterisierung der Goldnanopartikel (Au-NP).....	78
4.4.1	SAXS-Messungen an Goldnanopartikeln.....	78
4.4.1.1	Größenbestimmung der Au-NP.....	78
4.4.1.2	In-Situ SAXS Messung bei der Au-NP Synthese.....	80
4.4.2	UV/Vis-Messung an Lösungen von Goldnanopartikeln.....	86
4.5	Synthese und Charakterisierung der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Silica Nanopartikel (N ₃ -NP).....	88
4.5.1	Charakterisierung mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse.....	89
4.5.2	Charakterisierung mit Hilfe der Elementaranalyse.....	93
4.5.3	Photoreaktion der funktionalisierten Nanopartikel (N ₃ -NP).....	97
4.6	Herstellung und Charakterisierung von funktionalisierten Silica Nanopartikeln (N ₃ -NP) mit Polyethylenglykol-Hülle (m-PEG).....	99
4.6.1	Charakterisierung mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse.....	101
4.6.2	Charakterisierung mit Hilfe der Elementaranalyse.....	104
4.7	Metallisierung der Polymere basierend auf Poly(4-vinylphenol).....	107
4.8	Immobilisierung von Goldnanopartikeln auf photoreaktiven Polymeroberflächen.....	111
4.9	Immobilisierung von mit Propylamin-Gruppen funktionalisierten Silica Nanopartikeln auf photoreaktiven Polymeroberflächen.....	118
4.10	Vernetzung von Polyisopren und PNDME mit Hilfe von N ₃ -NP.....	123

Inhaltsverzeichnis

4.11 Immobilisierung von N ₃ -NP an Oberflächen von thermoplastischen Polymeren.....	130
4.12 Immobilisierung von UV-reaktiven Nanopartikeln auf gehärteten Epoxidharzproben.....	134
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	138
6. Abkürzungsverzeichnis.....	141
7. Abbildungsverzeichnis.....	144
8. Veröffentlichungen.....	150
9. Literaturverzeichnis.....	153

1. Einleitung

Photochemische Reaktionen in Polymeren, die die chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften der bestrahlten Flächen verändern, werden häufig für Anwendungen wie z.B. Photoresisttechnologie, außenstromloses Metallisieren von Kunststoffen, Immobilisieren von (Bio-) Molekülen und Verbesserung der Oberflächeneigenschaften verwendet. Im Allgemeinen bieten Photolithographietechniken die Möglichkeit, Muster mit Sub-Mikrometer- Auflösung zu generieren.

In den letzten Jahren wurde gezeigt, dass Copolymere aus Styrol und dem lichtsensitiven Monomer Vinylbenzylthiocyanat ausgezeichnete Materialien für die Anwendung in der Optik, Optoelektronik und zur Immobilisierung von Nanopartikeln darstellen ^{(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13)}.

Die grundlegende Reaktion dieser Materialien ist eine irreversible Isomerisierung über einen radikalischen Mechanismus, der die Benzylthiocyanatgruppe in eine Benzylisothiocyanatgruppe umwandelt ^{(14) (15) (16)}.

Nanophänomene und Nanotechnologie sind heutzutage in vielen Bereichen unseres alltäglichen Lebens präsent. Die Nanotechnologie gilt als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts, da Nanoteilchen auf Grund ihrer Größe besondere Eigenschaften aufweisen, die viele Produktbereiche revolutionieren könnten. Zu finden sind Nanopartikel sowohl in Industrieanwendungen, wie z.B. Autolacken um die Kratzfestigkeit zu erhöhen, als auch in Haushaltsanwendungen, wie z.B. Reinigungsmitteln oder in Lebensmitteln. Beispielsweise werden Siliziumdioxidnanopartikel in Salz eingesetzt um die Rieselfähigkeit zu verbessern ^{(17) (18) (19) (20) (21) (22)}.

Goldnanopartikel üben seit Anbeginn der Geschichte eine große Faszination auf die Menschheit aus ^{(23) (24) (25) (26)}. Im 20. Jahrhundert begannen sich Forscher intensiver mit dem Thema zu befassen und es entstanden unzählige Verfahren zur Herstellung die durch Brust ⁽²⁷⁾ oder auch Turkevich ⁽²⁸⁾ weiterentwickelt und untersucht wurden. Vor allem in den letzten Jahrzehnten nahm

das Forschungsinteresse an Goldnanopartikeln, die durch gezielte Synthese und Modifizierung einfach in Form und Größe zu variieren sind, enorm zu, da sich unzählige Anwendungsmöglichkeiten eröffnen wie z.B. elektronische, optische, medizinische und katalytische Einsatzgebiete.

Nanoskaliges Siliziumdioxid (SiO_2) ist von besonderem Interesse, da es aufgrund seiner besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften in zahlreichen Anwendungen (z.B. Füllstoff, Nanohybridsysteme, Drug-Delivery-Systeme in der Medizin und Pharmazie, Sensorik, etc.) verwendet wird ^{(29) (30) (31) (32) (33) (34) (35)}. Darüber hinaus können diese Partikel zur Oberflächenmodifizierung von Polymeren und für elektrische und optische Bauelemente ^{(36) (37) (38)} verwendet werden. Die letzten Jahre zogen eine intensive Forschung an Nanopartikeln (z.B. Metall- oder Oxidpartikeln) mit organisch modifizierten Oberflächen nach sich, sowohl in Bezug auf die Grundlagenforschung als auch für technologische Anwendungen. Diese Nanomaterialien zeigen einzigartige optische, elektronische und magnetische Eigenschaften, die durch die chemische Natur der Kernmaterialien sowie der organischen Liganden reguliert werden können ^{(39) (40) (41) (42) (43) (44) (45)} ^{(46) (47) (48) (49) (50)}.

Vergleichsweise wenig ist in der Literatur über Nanopartikel mit photosensitiven, organischen Liganden zu finden. Partikel mit einer UV-reaktiven Hülle sind von großem Interesse, da sie als nicht migrierende Photoinitiatoren oder Photovernetzer eingesetzt werden können. Die lichtempfindliche Gruppe an der Nanopartikeloberfläche, generiert unter UV-Bestrahlung reaktive Spezies, die es ermöglichen, die Partikel an inerten Polymeroberflächen zu immobilisieren, ohne dass eine Vorbehandlung oder Funktionalisierung der inerten Oberfläche erforderlich ist. Organische Azide sind sowohl für ihre photochemischen Reaktionen als auch für ihre „Klick“-Reaktionen mit Alkinen bekannt. In der Biochemie und in der Molekularbiologie, sind Nanopartikel mit Phenylazid-Gruppen für die Immobilisierung diverser Proteine, Antikörper und Polysaccharide an ihrer Oberfläche bekannt ^{(51) (52) (53) (54) (55)}. In den meisten Fällen wird eine Cu(I) katalysierte „Klick“-Reaktion zur Ankopplung der Phenylazideinheit an die Alkin-terminierten Moleküle

durchgeführt. Erst kürzlich wurde über eine photoinitierte Kopplung von Azid-funktionalisierten Silica Nanopartikeln an eine beschichtete Faseroberfläche berichtet ⁽⁵⁵⁾. In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, dass die Kopplung von Nanopartikeln an photoreaktive Polymere strukturiert im μm Maßstab möglich ist, und dass durch eine Funktionalisierung der Nanopartikel mit photoreaktiven Gruppen auch eine Kopplung an inerte Polymeroberflächen, Folien und Fasern, möglich ist.

2. Bekannte Sachverhalte

2.1 Grundlagen der Photochemie

Die Photochemie ist definiert als die Wissenschaft von der chemischen und physikalischen Wirkung des Lichtes in Materie. Als photochemische Reaktionen werden im engeren Sinne also Reaktionen bezeichnet, bei denen die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie nicht in Form von Wärme, sondern in Form von sichtbarem oder ultraviolettem Licht (siehe *Abb. 1*) zugeführt wird. Im allgemeineren Sinne versteht man aber unter photochemischen Reaktionen diejenigen, die nicht ausschließlich im elektronischen Grundzustand ablaufen, sondern bei denen auch ein oder mehrere elektronisch angeregte Zustände involviert sind. Reaktionen die durch Röntgen- oder γ -Strahlung initiiert werden, werden der Radiochemie zugeordnet und bleiben im Folgenden unberücksichtigt ⁽⁵⁶⁾

(57) (58) (59) (60) (61)

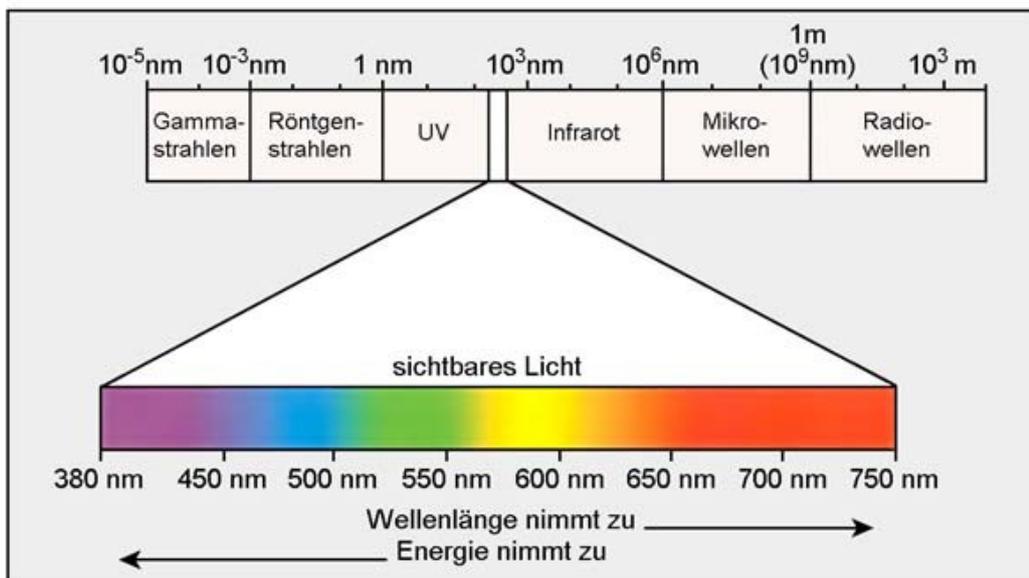


Abb. 1: Elektromagnetisches Spektrum des Lichts ⁽⁶²⁾.

Auf unserem Planeten sind Photoreaktionen bedeutend älter als das Leben. Sie sind eng mit der Bildung organischer Moleküle in der präbiotischen Phase und dann mit der Evolution des Lebens verknüpft. Die Photosynthese ist bis heute der zentrale Prozess für Energie, Nahrung und Klima.

Da bei photochemischen Reaktionen nicht nur der elektronische Grundzustand sondern auch ein oder mehrere elektronisch angeregte Zustände involviert sind, ist es für das Verständnis photochemischer Reaktionen notwendig, die gemeinsamen als auch die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Elektronenzustände, und die Möglichkeiten und Ursachen von Übergängen zwischen diesen zu kennen und zu verstehen. Die grundlegenden Prozesse werden im Jablonski Termschema (siehe *Abb. 2*) dargestellt und im Folgenden genauer erklärt ^{(63) (64) (65) (66)}

^{(67) (68) (69) (70) (71) (72)}

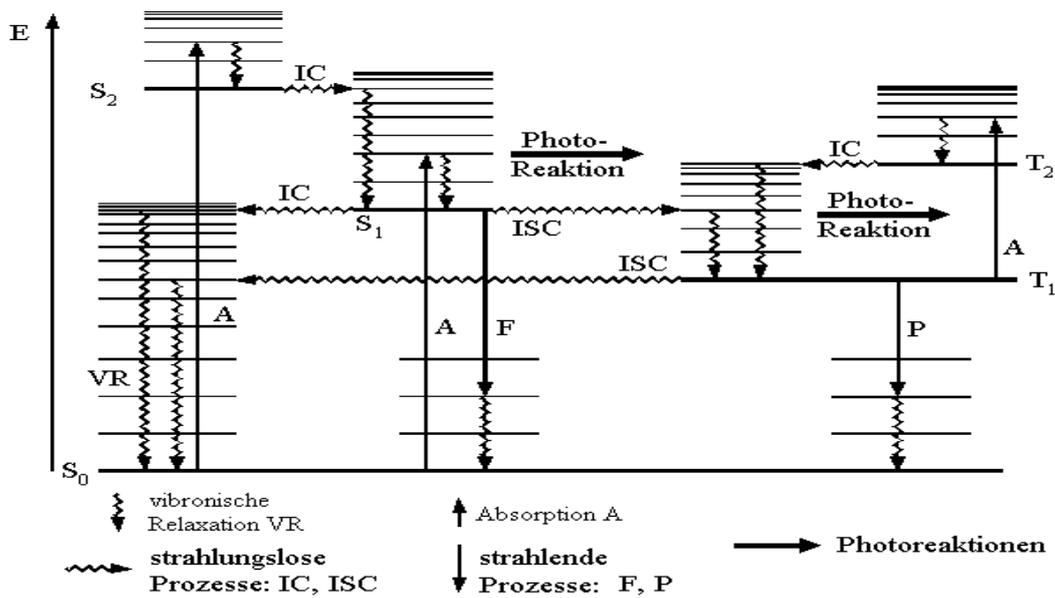


Abb. 2: Jablonski-Termschema mit einer Veranschaulichung der Elektronenübergänge und Deaktivierungsprozesse (IC: Internal Conversion, ISC: Intersystem Crossing, A: Absorption, F: Fluoreszenz, P: Phosphoreszenz).

2.1.1 Elektromagnetische Absorption

Moleküle werden durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung und dadurch bedingter Aufnahme von Energie in einen angeregten Zustand versetzt. Nach dem Stark-Einstein-Prinzip kann ein Molekül nur ein Lichtquant absorbieren. Durch den Einsatz von Laserstrahlung wurde gezeigt, dass auch eine Absorption von zwei Quanten möglich ist, jedoch das Stark-Einstein-Prinzip im Normalfall Geltung besitzt. Hat ein Molekül im Grundzustand die Energie E_1 und im angeregten Zustand die Energie E_2 so lässt sich die zur Anregung benötigte Wellenlänge aus *Gleichung I* berechnen.

$$\text{Gleichung I} \quad \lambda = \frac{h \cdot c}{E_2 - E_1}$$

Die Intensität I eines monochromatischen Lichtstrahls wird beim Durchgang durch ein Medium kontinuierlich geschwächt – dieser Vorgang wird als Extinktion E bezeichnet. Die Absorption von Strahlung erfolgt in Übereinstimmung mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz, welches besagt, dass die Absorption einer verdünnten Lösung proportional zur Konzentration des gelösten Stoffes c und der Schichtdicke d ist. Der Proportionalitätsfaktor wird als molarer Extinktionskoeffizient ϵ bezeichnet und ist stoffspezifisch.

$$\text{Gleichung II} \quad E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Da die Anregung eines Moleküls nur möglich ist, wenn die eingestrahlte Wellenlänge mit dem Absorptionsverhalten des Moleküls übereinstimmt ist das UV-Spektrum eines Moleküls von Interesse. Das UV-Spektrum eines Moleküls ergibt sich nach Auftragung der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ gegen die Wellenlänge λ wobei die Extinktion für die jeweiligen Wellenlängen experimentell ermittelt wird.

2.1.2 Quantenausbeute Φ

Nach dem Stark-Einstein-Prinzip erzeugt die Absorption eines Lichtquants genau einen angeregten Zustand, der seine Energie durch chemische oder physikalische Prozesse wieder abgeben kann. Als Quantenausbeute Φ wird jener Anteil der Moleküle bezeichnet, die dem zu beobachtenden Prozess unterliegen.

Gleichung III
$$\Phi = \frac{\text{Anzahl der beobachteten Vorgänge}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}}$$

2.1.3 Molekülorbitaltheorie

Photochemische Prozesse erfordern das Verständnis bzw. die Kenntnis der vorliegenden Molekülorbitale in einem Molekül, da bereits die Absorption eines Photons die Anhebung eines Elektrons von einem niedrigeren in ein energetisch höher liegendes Orbital hervorruft. Mit Hilfe der Molekülorbitaltheorie, welche von Friedrich Hund und Robert S. Mulliken entwickelt wurde, lassen sich Orbitale innerhalb von Molekülen beschreiben. Molekülorbitale werden durch Linearkombination zweier einfach besetzter Atomorbitale gebildet, wobei sich ein doppelt besetztes, energetisch niedrig bindendes und ein unbesetztes energetisch höheres antibindendes Orbital bildet (siehe Abb. 3).

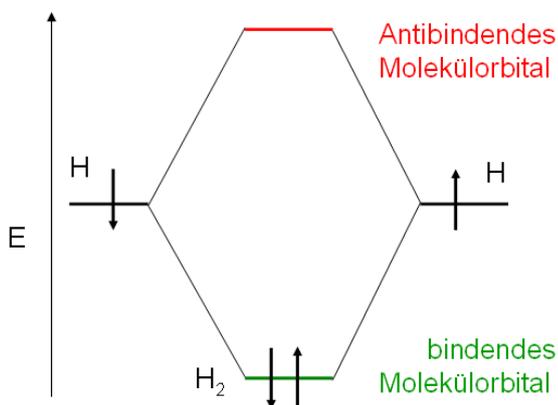


Abb. 3: Schema eines Molekülorbitals.

Bei organischen Molekülen resultieren die elektronischen Molekülzustände vorwiegend aus den 2s- und 2p-Zuständen der Kohlenstoffatome. Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen des Moleküls lassen sich durch bindende σ - und bindende π -Zustände sowie durch die zugehörigen antibindenden σ^* - und π^* -Zustände beschreiben. In Verbindungen mit Heteroatomen (wie N, O, S oder Halogenen) gibt es auch elektronische Zustände, die nicht an den Bindungen beteiligt sind und mit einem freien Elektronenpaar besetzt sind (nichtbindende Zustände, n-Zustände). Betrachtungen über die Stärke der Wechselwirkungen in den verschiedenen Zuständen ergeben ein einfaches, qualitativ gut verwendbares Energieniveauschema (Abb. 4)

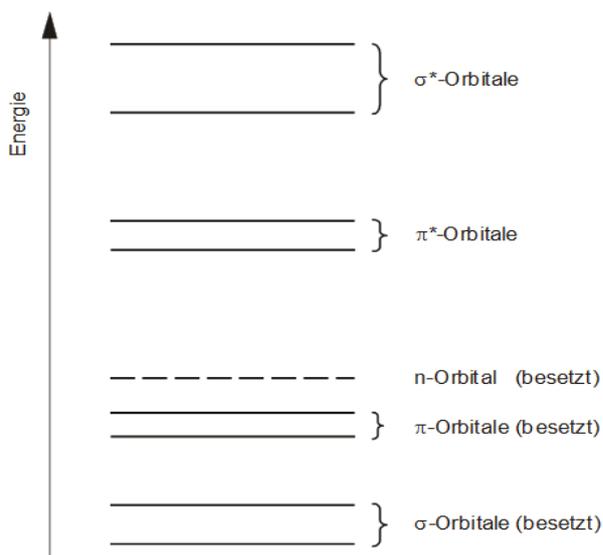


Abb. 4: Allgemeines Energieniveauschema.

2.1.4 Elektronische Übergänge in Molekülen

Elektronische Übergänge können nur von besetzten zu nicht besetzten oder nicht vollständig besetzten Zuständen stattfinden. Der im Grundzustand höchste besetzte Molekülzustand wird als HOMO (highest occupied molecular orbital), der niedrigste nicht besetzte Zustand wird als LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. In den meisten Molekülen liegen die Elektronen als Elektronenpaare mit unterschiedlichem Spin vor, wie es das Pauli-Prinzip vorgibt.

Wird nun eines dieser Elektronen in das LUMO angehoben, so kann es den gleichen (Triplett) oder den entgegengesetzten (Singulett) Spin aufweisen, wie sein vorheriger Partner. Der Triplettzustand liegt, gemäß der Hund'schen Regel, energetisch niedriger als der korrespondierende Singulettzustand, da für seine Erzeugung weniger Energie notwendig ist. Da gewisse Übergänge energetisch ungünstig und daher unwahrscheinlich sind, werden sie als „verbotene Übergänge“ bezeichnet, hierzu zählen die Übergänge die mit der Änderung des Spins verbunden sind.

2.1.5 Physikalische Prozesse angeregter Zustände

Die Lebensdauer der angeregten Zustände ist sehr gering, etwa 10^{-12} bis 10s, daraus folgt, dass die absorbierte Energie rasch wieder an die Umgebung abgegeben wird. Ein angeregtes Molekül kann auf verschiedene Arten ohne Strahlungsemission die aufgenommene Energie wieder abgeben:

- Es kann durch Stöße Energie an seine Umgebung abgeben und dabei im gleichen elektronischen Zustand verbleiben.
- Der Übergang von einem energetisch höher liegenden Zustand in einen energetisch tieferen Zustand kann strahlungslos innerhalb von 10^{-12} s erfolgen. Dies wird als internal conversion (IC) bezeichnet.
- Ein weiterer, möglicher Übergang eines Moleküls, der allerdings optisch verboten ist, da sich der Elektronenspin umkehren muss, ist der vom Singulett- in das Triplettssystem, welcher als intersystem crossing (ISC) bezeichnet wird.

Die beiden Übergänge, bei denen Strahlung emittiert wird, sind die aus dem untersten S_1 -Singulett- bzw. T_1 -Triplett- in den S_0 -Grundzustand.

- Der Übergang zwischen den elektronischen S_1 - und S_0 -Singulettzuständen ist optisch erlaubt, da der Spin erhalten bleibt. Dieser Übergang erfolgt in der Regel in 10^{-12} s bis 10^{-6} s und wird als Fluoreszenz bezeichnet.

- Der Übergang vom metastabilen T_1 -Triplet- in den S_0 -Singulettzustand ist wegen der nötigen Spinumkehr nach den Auswahlregeln für optische Übergänge verboten. Er benötigt in der Regel zwischen 10^{-7} s und 10 s. Die dabei emittierte Strahlung wird als Phosphoreszenz bezeichnet.

2.1.6 Photochemische Reaktionen und Energieübertragung

Ein Molekül gelangt durch elektronische Anregung in einen isomeren Zustand mit einer anderen Energie- bzw. Dichteverteilung als im Grundzustand. Dadurch ändern sich die molekularen Eigenschaften, die unzählige Reaktionen induzieren, die entweder unimolekular bzw. bi- oder multimolekular sein können.

Bereits im 19. Jahrhundert begann die wissenschaftliche Untersuchung der Wechselwirkung von Licht und organischen Molekülen. 1834 berichtete Tromsdorff ⁽⁷³⁾ über Santonin, ein Mittel gegen Verwurmung, welches sich unter der Einwirkung von Sonnenlicht gelb färbte. Die Umlagerung von Santonin zu Photosantoninsäure, siehe *Abb. 5*, unter der Einwirkung von UV-Licht, wurde 1873 von Sestini ⁽⁷⁴⁾ aufgeklärt.



Abb. 5: Umlagerung von Santonin.

Einige Jahre später, 1866, wurde die Photoreaktion von Carbonylverbindungen durch Sonnenlicht von Klinger ⁽⁷⁵⁾ entdeckt, siehe *Abb. 6*. Er erforschte zusätzlich den Einfluss des Lösemittels auf die photochemischen Reaktionen am Beispiel des Chinon.

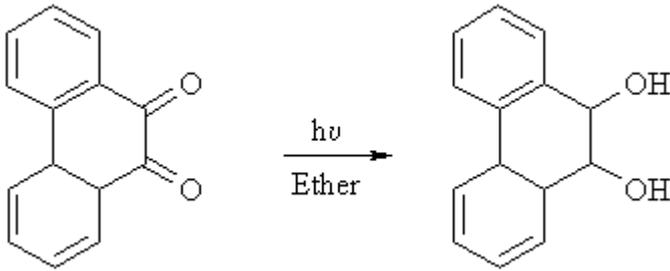


Abb. 6: Photoreduktion von Phenanthrenchinon.

Am Beginn des 20. Jahrhunderts begannen systematische Untersuchungen von photochemischen Reaktionen, welche von Ciamician und Silber⁽⁷⁶⁾ durchgeführt wurden. Ihre Veröffentlichungen sind ein maßgeblicher Beitrag zur Entwicklung der Photochemie zu einem eigenständigen Forschungsgebiet. Erst die Entwicklung einer fundierten, theoretischen Grundlage in der Mitte des letzten Jahrhunderts bescherte diesem „neuen“ Zweig der Chemie ein rasantes Wachstum und reges Forschungsinteresse.

Die Abspaltung von Molekülen, wie CO und N₂ aus Carbonylverbindungen, bzw. Azoverbindungen gehört zu den am Besten untersuchten Photoreaktionen⁽⁵⁶⁾. Durch n→π* Anregung (Absorption im langwelligeren UV-Bereich λ~300nm) und anschließenden Intersystem Crossing (ISC) gelangen Moleküle der Carbonylverbindungen in den Triplett Zustand, der ein quasi-Diradikal darstellt, siehe Abb. 7. Die Azoverbindungen absorbieren durch den energiearmen n→π* Übergang oberhalb von 350nm.

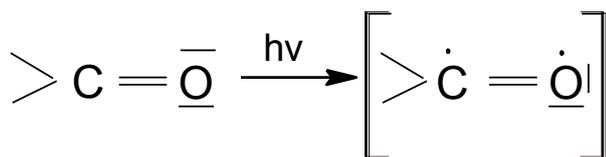


Abb. 7: Photochemische Anregung von Carbonylverbindungen.

Dadurch sind mehrere Reaktionswege für Weiterreaktionen gegeben, wie zum Beispiel:

- Rekombination der Radikale (innerhalb oder außerhalb des Lösemittelkäfigs)
- Norrish-Typ-I Spaltung, d.h. die α -Spaltung der benachbarten C-C Bindung und Bildung von Photolyseprodukten
- Norrish-Typ-II Spaltung, bzw. Yang Cyclisierung, d.h. intramolekulare H-Abstraktion gefolgt von einer Alken-Abspaltung bzw. einer intramolekularen Cyclisierung
- Photoreduktion, d.h. intramolekulare H-Abstraktion oder Addition eines Elektrons
- Paterno-Büchi-Reaktion, d.h. Addition einer olefinischen C=C Doppelbindung unter Bildung eines Cycloaddukts
- Photoisomerisierung, d.h. Bildung von isomeren Molekülstrukturen
- Photo-Fries-Umlagerung, d.h. Photolyse von Phenolestern an der C-O Bindung unter Bildung eines Radikalpaars

2.2 Photolithographie

Photochemische Prozesse begleiten die Menschheit schon seit dem alten Ägypten, in dem lichthärtende Systeme zur Mumieneinbandagierung verwendet wurden. Der „Bitumen aus Judäa“ ist dafür das bekannteste Beispiel. Ursprünglich bezeichnet der Begriff Lithographie (griech. *lithos* = Stein, *graphein* = schreiben) ein Flachdruckverfahren, bei dem eine Zeichnung mit Fettkreide auf einer Steinplatte erzeugt wird. Die mit der (Fett-)Zeichnung bedeckten Stellen werden farbspeichernd und gleichzeitig wasserabweisend (hydrophob), so dass später nur diese Bereiche drucken. Die fettfreien Flächen hingegen nehmen keine Farbe an und lassen sich mit Wasser benetzen (hydrophil) ⁽⁷⁷⁾ ⁽⁷⁸⁾. Diese grundlegende Eigenschaft nutzte 1826 Niépce ⁽⁷⁷⁾ in dem er eine Lösung aus Bitumen in Lavendelöl auf eine Zinnplatte aufbrachte und mit der „Camera obscura“ nach längerer Belichtung (Stunden), Entwicklung und Trocknung eine heliographische (die Heliographie ist der Vorläufer zur Photographie) Abbildung erzeugte, siehe *Abb. 8*.

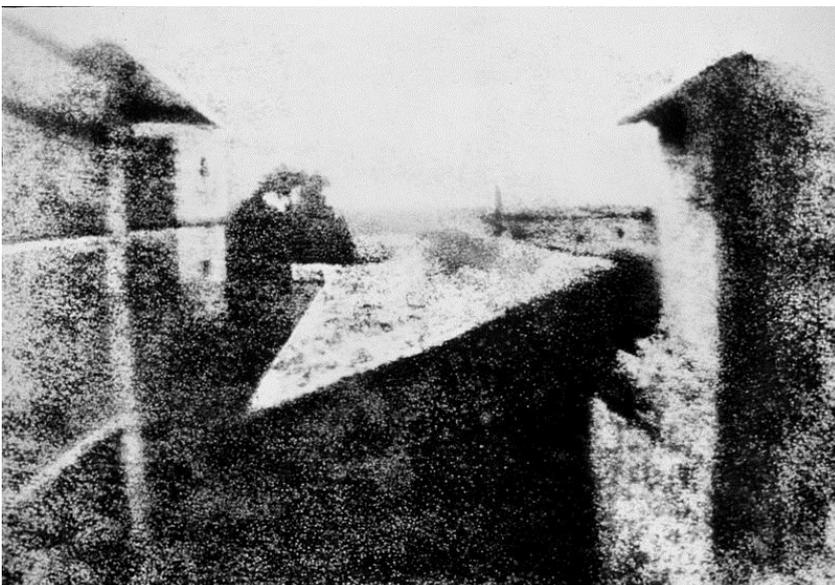


Abb. 8: „Blick aus dem Arbeitszimmer von Niépce“ – älteste erhaltene heliographische Aufnahme aus 1826 ⁽⁷⁹⁾.

Im 20. Jahrhundert wurden lichtempfindliche Polymerschichten, wie z.B. Gelatine/Dichromat, verwendet, bei denen hydrophile und hydrophobe Bereiche definiert werden können. Das Gelatine/Dichromatsystem vernetzt unter UV-Bestrahlung und wird somit unlöslich, die nicht

bestrahlten Bereiche sind jedoch weiterhin löslich. Heute dient das (photo-)lithographische Verfahren der Erzeugung von planaren und dreidimensionalen Strukturen in Substraten oder in darauf befindlichen Schichten und ist ein Basisprozess für viele mikrotechnologische Fertigungsverfahren. Kein anderes Verfahren liefert die erforderlichen Strukturdimensionen in vergleichbarer Genauigkeit bei kurzer Prozesszeit und zugleich hoher Produktivität ^{(80) (81) (82)}.

Das Prinzip der Lithographie besteht in der Erzeugung der gewünschten Struktur zunächst in einer dünnen Resistschicht, die gleichmäßig auf das Substrat aufgebracht wird (*Spin Coating*) und anschließend durch eine Strukturvorlage (*Maske*) mit UV-Licht oder Teilchenstrahlung bestrahlt wird. Dabei findet im Resist eine chemische Reaktion statt, bei der sich in den bestrahlten Bereichen seine Löslichkeit ändert. Diese Selektivität des Resists ist die Grundlage für die Strukturierung. Nach der Belichtung folgt das Entwickeln und damit das Strukturieren des Resists. Grundsätzlich kann in der Resisttechnologie zwischen Positiv- bzw. Negativresist ⁽⁸³⁾ unterschieden werden. Bei Positivresists wird der bereits verfestigte Lack durch Belichtung wieder löslich, d.h. die nicht belichteten Bereiche bleiben erhalten. Typische Beispiele für positiv Photolacke sind Novolak/Diazonaphthochinon (DNQ) Systeme (siehe *Abb. 9* und *Abb. 10*) oder auch Acrylsäurebenzylestersysteme, in denen unter Bestrahlung der unpolare Charakter in einen polaren umgewandelt wird und somit eine Löslichkeit in polaren Lösemitteln gegeben ist.

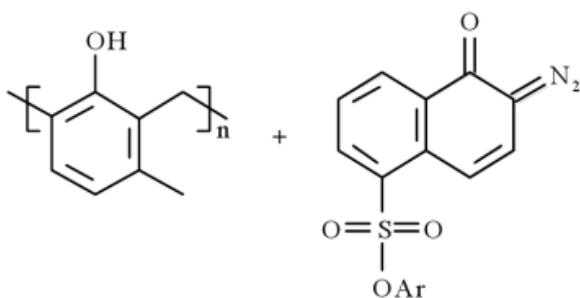


Abb. 9: Darstellung des Novolac Resists mit dem Löslichkeitsinhibitor DNQ ⁽⁸³⁾.

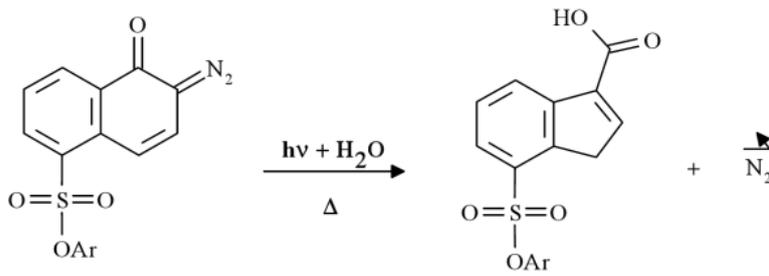


Abb. 10: Lichtinduzierte Polaritätsänderung des Löslichkeitsinhibitors DNQ⁽⁸³⁾.

Diazonaphthochinon vermindert vor der Belichtung die Löslichkeit des Polyphenols, jedoch steigt nach der Belichtung die Löslichkeit des Systems an und liegt über der des reinen Polyphenols, da DNQ von einer unpolaren zu einer polaren Komponente umgewandelt wird.

Negativresists polymerisieren bzw. vernetzen bei Belichtung, deshalb bleiben nach einer Bestrahlung mit UV-Licht nur die belichteten Bereiche erhalten. Kodak entwickelte in den 1940er Jahren den ersten Negativresist basierend auf Polyvinylcinnamat, welches unter UV-Belichtung cyclisiert und somit vernetzt (siehe Abb. 11).

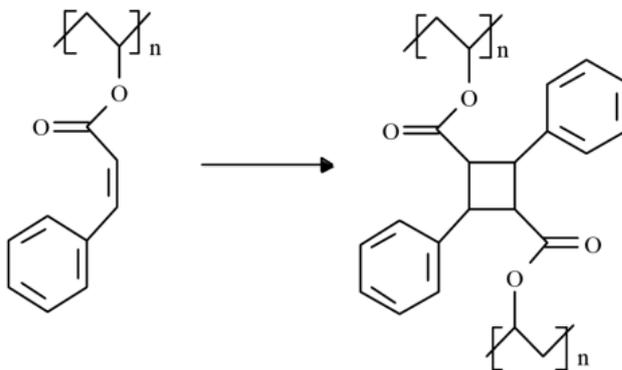


Abb. 11: Vernetzung von Polyvinylcinnamat unter UV-Belichtung ([2+2]-Cycloaddition)⁽⁸³⁾.

Ein weiterer oft verwendeter Negativresist ist ein System aus einem aromatischen Bis-Azid und einem cyclisierten Kautschuk, wie in Abb. 12 dargestellt.

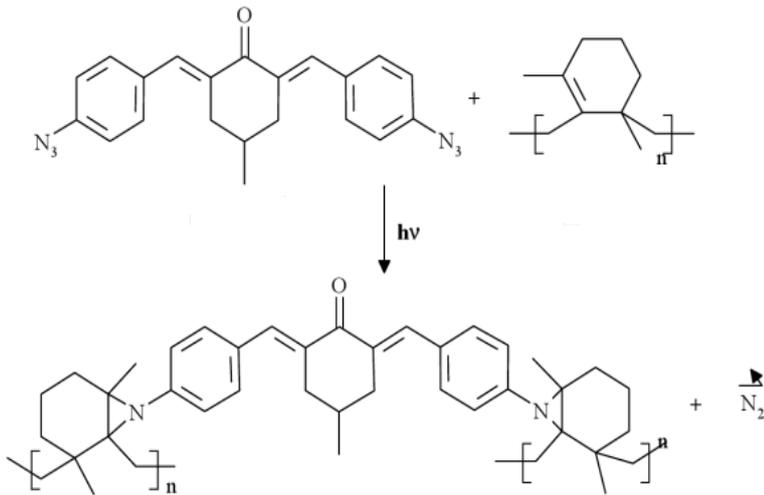


Abb. 12: Vernetzung des Diazid/Gummi Systems unter UV-Belichtung ⁽⁸³⁾.

Einen Sonderfall in der Resisttechnologie stellt der Dual-Tone Resist Polyglycidylmethacrylat dar, der je nach eingesetzter Strahlung als Positiv- oder Negativresist fungieren kann. In Abb. 13 ist ersichtlich, dass der Resist bei UV-Strahlung als Positivresist fungiert, da die Kette abspaltet, wird jedoch Elektronenstrahlung eingesetzt kommt es zu einer Generation von Kationen und einer darauf folgenden Epoxidvernetzung, d.h. er fungiert als Negativ-Resist.

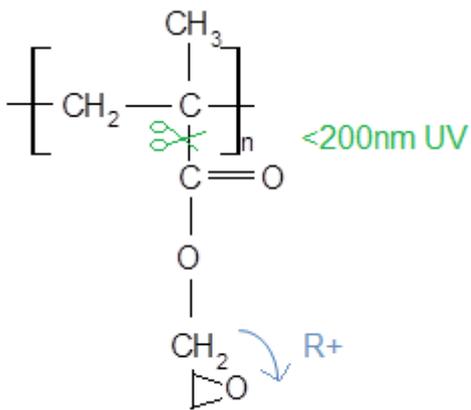


Abb. 13: Möglichkeiten der Reaktion eines Dual-Tone Resists.

2.3 UV- reaktive Polymere

Die Anwendung photosensitiver Polymere eröffnet eine Vielzahl an Anwendungsgebieten, z.B. eine strukturierte Immobilisierung von reaktiven Molekülen, Farbstoffen oder Nanopartikeln an der Polymeroberfläche um die Eigenschaften gezielt einstellen zu können. Im Folgenden werden die Polymere, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden näher beschrieben und die damit verbundenen Photoreaktionen diskutiert. Die angewendeten Polymere verbindet die Eigenschaft, unter Bestrahlung mit UV-Licht reaktive Gruppen zu generieren, die für weitere Reaktionen essentiell sind.

2.3.1 Photo-Fries Umlagerung aromatischer Ester

Die thermische Fries Reaktion wurde von Fries und Fink 1908 erstmals beschrieben ⁽⁸⁴⁾. In Gegenwart von Aluminiumchlorid als Lewisäure kommt es zu einer Umlagerung der aromatischen Estergruppen und es entstehen ortho- und para- Hydroxketone. Die lichtinduzierte Fries Umlagerung wurde erstmals in den 1960er Jahren von Anderson und Reese ⁽⁸⁵⁾ erwähnt. Durch Bestrahlung mit UV-Licht können Arylester in Hydroxyketone umgewandelt werden. Im Gegensatz zur thermischen Fries Reaktion basiert die Photo-Fries Umlagerung auf einem radikalischen Mechanismus (siehe *Abb. 14*) ⁽⁸⁶⁾. Neben aromatischen Estern zeigen auch aromatische Amide diese Photoreaktion, welche zu ortho- und para- Aminoketonen führt.

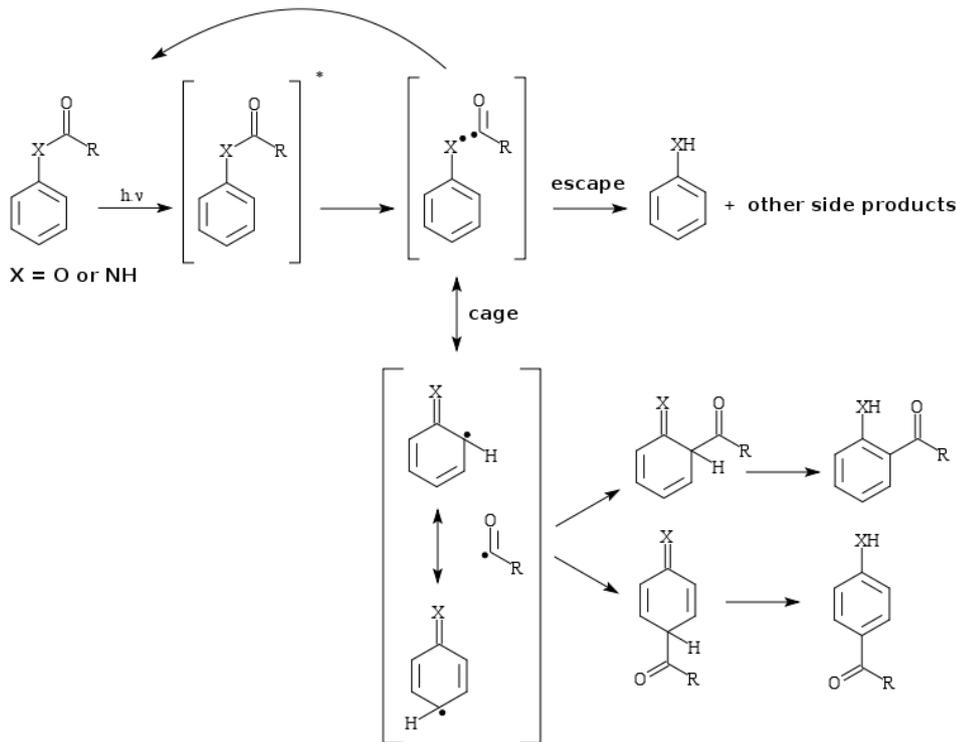


Abb. 14: Reaktionsschema der Photo-Fries Umlagerung⁽⁸⁶⁾.

Der anerkannte Mechanismus für die Photo-Fries Umlagerung von Phenylestern ist in *Abb. 14* dargestellt. Die Photolysereaktion geht hauptsächlich vom angeregten Singulett (S_1) Zustand aus ($\pi-\pi^*$ Übergang). Durch die Überlagerung mit dem $\pi-\sigma^*$ Zustand wird die C-O Bindung in der Estergruppe gelängt. Daraus resultiert die Spaltung der C-O Bindung und freie Radikale entstehen. Im Lösemittelkäfig können die photogenerierten Radikale zum Ausgangsmaterial rekombinieren oder ortho- und/oder para-Isomere des Cyclohexadienon werden als „cage-Produkte“ über eine Acylverschiebung gebildet. Die Hydroxyketone werden dann durch Tautomerisierung gebildet. Das „escape-Produkt“ des paarweise angeordneten Radikalpaares ist hauptsächlich Phenol, welches durch H-Abstraktion aus dem Lösemittel gebildet wird. Im Vergleich zu der Photoreaktion von niedermolekularen Estern, ist die Ausbeute an Photoprodukt in polymeren Schichten deutlich geringer. Dies wird durch das stärkere Absorptionsverhalten der erzeugten Hydroxyketone verursacht, wodurch eine Sperrschicht für das UV-Licht generiert wird. Folglich hemmt dieser Lichtfiltereffekt eine weitere Umsetzung der Estergruppen und somit die Ausbeute der Photoreaktion.

Die Bildung des ortho-Produkts wird in hochviskosen Lösungsmitteln oder festen Phasen begünstigt. Der Reaktionsmechanismus zeigt, dass die eingeschränkte Beweglichkeit der Acylradikale eine hohe Ausbeute des para-Produkts behindert und die Rekombination an der ortho-Position bevorzugt ist. Ferner wird Phenol als Nebenprodukt gebildet ⁽⁸⁷⁾.

Die UV-induzierte Photo-Fries Reaktion in Polymeren, welche Arylester-Seitengruppen enthalten, und die damit verbundenen Änderungen von Polarität und Reaktivität wurde in den letzten Jahren von Grießer et al. ausführlich untersucht ⁽⁸⁸⁾. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass Polymere welche Phenylester enthalten, durch Belichtung mit UV-Licht, eine signifikante Änderung des Brechungsindex zeigen und somit Anwendungen, wie z.B. optische Elemente und polymere Wellenleiter, damit möglich sind ^{(89) (90)}.

2.3.2 Photospaltung von ortho-Nitrobenzylestern

Die o-Nitrobenzyl-Gruppe ist bekannt, eine photolabile Schutzgruppe für Hydroxylverbindungen wie Alkohole und Carbonsäuren darzustellen ⁽⁹¹⁾. Ciamician und Silber entdeckten 1901, dass 2-Nitrobenzaldehyd bei Bestrahlung mit UV-Licht eine intramolekulare Umwandlung zu Nitrosobenzoessäure vollzieht ⁽⁹²⁾. Barltrop et al. ⁽⁹³⁾ bewiesen 1966 die Schutzfunktion der photolabilen o-Nitrobenzylestergruppen, welche durch Bestrahlung mit UV-Licht spalten und somit eine funktionelle Schutzgruppe bilden. Die Abspaltung der Ester-Gruppen und die damit einhergehende Bildung der Carbonsäure beschreibt einen Prozess, der eine Photosäure generiert (Photoacidgenerator (PAG)). Daher werden Nitrobenzylestergruppen als PAG-Gruppen angewendet.

Ein akzeptierter Mechanismus für die photochemische Abspaltung basiert auf der Norrish-Typ-II Reaktion ⁽⁹⁴⁾. Durch Bestrahlung mit UV-Licht kommt es zu einem n- π^* Übergang. Der angeregte Singulett Zustand geht in einen Triplett Zustand über und die Nitrogruppe abstrahiert ein Proton des Methylen carbons, welches in γ -H Position vorliegt. Ein Nitrozwisehenprodukt wird gebildet, durch ein Fünfringzwisehenprodukt resonanzstabilisiert, und zerfällt anschließend rasch zu einem Aldehyd und einer Carbonsäure ⁽⁹⁵⁾. Die Reaktion dieser photolabilen Verbindung ist in *Abb. 15* gezeigt.

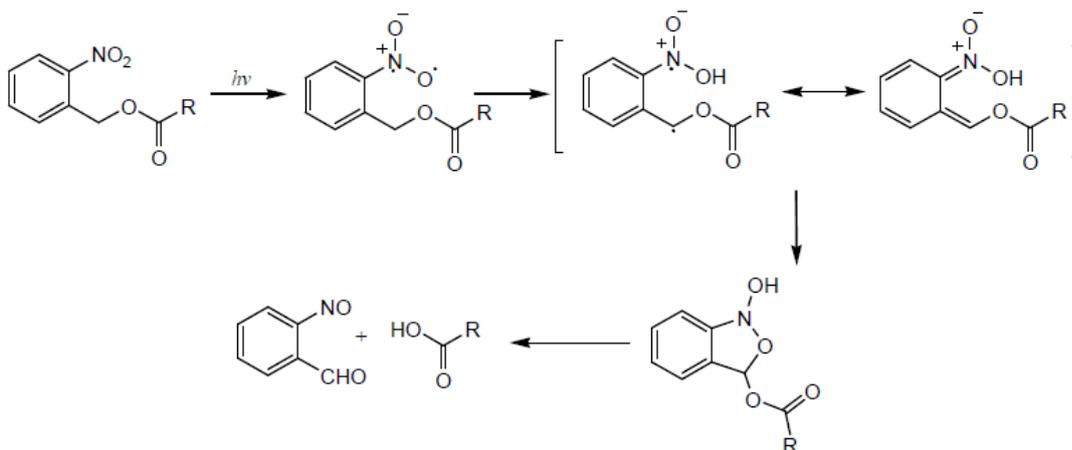


Abb. 15: Reaktionsschema der Photospaltung eines ortho-Nitrobenzylesters ⁽⁹³⁾.

Die Photospaltung von ortho-Nitrobenzylestern ist auch in den letzten Jahren ein stark untersuchtes Gebiet. Es konnte von Funayama ⁽⁹⁶⁾ gezeigt werden, dass die photochemische Spaltung eines

ortho-Nitrobenzylesters angewendet werden kann, um diverse fungizide Bakterienstämme auf Trägern zu immobilisieren. Dies eröffnet die Anwendung in der Biochemie bzw. Medizintechnik. Brasch und Cornelissen ⁽⁹⁷⁾ erforschten die Anwendung von einem Polyelektrolyt mit photospaltbaren Estergruppen in der Hauptkette, zur Einkapselung von virus-ähnlichen Proteinen. Des Weiteren wurde dieses Jahr von June ⁽⁹⁸⁾ et al. berichtet, dass Polyester die mit o-Nitrobenzylgruppen versehen sind, als photoaktivierbare Haftschicht zwischen Substraten eingesetzt werden können.

2.3.3 Photoisomerisierung organischer Thiocyanate

Die Photoisomerisierung von Benzylthiocyanat zu Benzylisothiocyanat wurde erstmals von Parks und Spurlock 1973 beschrieben ⁽¹⁵⁾. Die Reaktion ist praktisch irreversibel, da das Photoequilibrium für das Benzylthiocyanat-Benzylisothiocyanat System fast vollständig auf der Seite des Isothiocyanats liegt (99:1 in Acetonitril). Eine gleichartige Reaktion ist auch für Benzylselenocyanat und Derivate des Phenylcyanates bekannt. Die Photoreaktion läuft über radikalische Zwischenstufen ab, welche in *Abb. 16* für das Benzylthiocyanat gezeigt sind ^{(10) (14) (99)}.

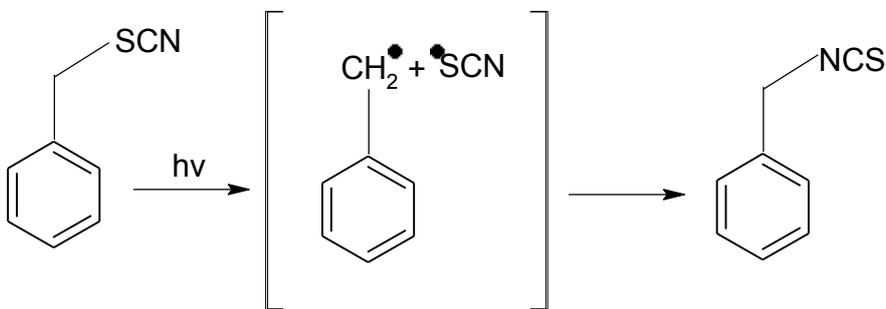


Abb. 16: Reaktionsschema der Photoisomerisierung von Benzylthiocyanat ⁽¹⁰⁾.

Diese Reaktion wurde für zahlreiche Polymere, welche Benzylthiocyanat und ähnliche Gruppen in der Seitenkette enthalten, von Kern et al. ^{(10) (14) (100)} eingehend untersucht. Die Polymere werden aufgrund der lichtinduzierten Bildung von Radikalen vernetzt (siehe Negativ-Resists) und die gebildeten Isothiocyanatgruppen können für Kopplungsreaktionen, z.B. mit Aminen oder Thiolen, genutzt werden. Eine weitere Eigenschaft ist die Erhöhung des Brechungsindex als Folge der Photoisomerisierung, dies ist für die Herstellung von Indexgittern in Polymerfilmen bereits von Weinberger et al. ^{(3) (12) (100)} beschrieben worden.

2.4 Modifizierung von Oberflächen

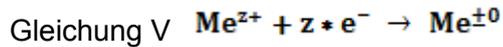
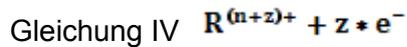
In vielen Einsatzgebieten sind nicht die Werkstoffeigenschaften verwendeter Substanzen von Interesse, sondern vielmehr die Art und Beschaffenheit ihrer Oberflächen. Beispiele sind der Oberflächenschutz gegen Abrasion und Korrosion, Katalysatoren, optische Oberflächen und biomedizinische Einsatzgebiete. Die Oberfläche als Grenzfläche zwischen einem Festkörper und einem Gas oder einer Flüssigkeit definiert die Eigenschaften des Festkörpers gegenüber seiner Umgebung. Daher kommt der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen bzw. der Kontrolle der Oberflächenchemie von Materialien durch Belegung mit dünnen oder ultradünnen Beschichtungen eine große Bedeutung zu. Bereits Schichtdicken im Nanometer-Bereich können zur vollständigen Maskierung der Eigenschaften des Substrats führen, so dass die Eigenschaften des Gesamtsystems ausschließlich durch die Beschichtung bestimmt werden. Häufig verwendete Beschichtungssysteme sind selbstorganisierende Monoschichten und Polymerfilme, wie z.B. selbstorganisierende aliphatische Thiole an Goldoberflächen ⁽¹⁰¹⁾ oder Phosphonatmonolagen auf Magnesiumoxidoberflächen ⁽¹⁰²⁾, da vielfältige Methoden zur Filmherstellung bekannt sind und die Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials über einen weiten Bereich variiert werden kann ⁽¹⁰³⁾ ⁽¹⁰⁴⁾.

2.4.1 Außenstromloses Metallisieren

Die elektrochemische Abscheidung von Metallen wird oft einseitig als galvanische Technik betrachtet, die auf leitenden Substraten mittels Außenstrom eine Metallschicht abscheidet. Es sind jedoch seit langem auch Verfahren bekannt, die außenstromlos verlaufen und somit auch auf nichtleitenden Substraten anwendbar sind. Bereits 1835 wurde von Liebig eine außenstromlose Metallisierung beschrieben, die auf der Reduzierung von Silbersalzen durch Aldehyde beruht (Tollens-Reagenz) ⁽¹⁰⁵⁾ ⁽¹⁰⁶⁾.

Bei der stromlosen Metallabscheidung handelt es sich streng genommen nur um eine „nach außen“ stromlose Abscheidung. Stammen die Elektronen bei der Metallabscheidung mit Außenstrom aus einer Stromquelle, so kommen sie bei der außenstromlosen Metallschichtbildung immer aus einem

dem Elektrolyt zugesetzten Reduktionsmittel, welches die Metallionen zum Metallatom reduziert und dabei selbst oxidiert wird.



Ein spezifisches Merkmal der außenstromlosen Metallisierung besteht darin, diesen Vorgang nur an der zu metallisierenden Oberfläche ablaufen zu lassen, anderenfalls würde im gesamten Lösungsvolumen das Metall ausfallen. Das wird möglich durch die Stabilisierung der Elektrolytlösung. Eine Verminderung der freien Kationenkonzentration als Ergebnis des Zusatzes von Komplexbildnern führt zu einer Hemmung der Reduktion in der Lösung. Um mit solchen Lösungen die Metallisierung zu erreichen, muss an der Substratoberfläche diese Stabilisierungswirkung herabgesetzt werden. Die Oberfläche muss daher die Reduktion katalysieren. An der Substratoberfläche (welche leitfähig sein muss) erfolgt der Elektronenaustausch zwischen dem Reduktionsmittel und den Kationen des abzuscheidenden Metalls. Das Reduktionsmittel gibt Elektronen an die Substratoberfläche ab, die dann hier von den ankommenden Metallionen aufgenommen werden. Als elektronenübertragendes Medium wirkt also die Substratoberfläche (siehe *Abb. 17*)⁽¹⁰⁵⁾.

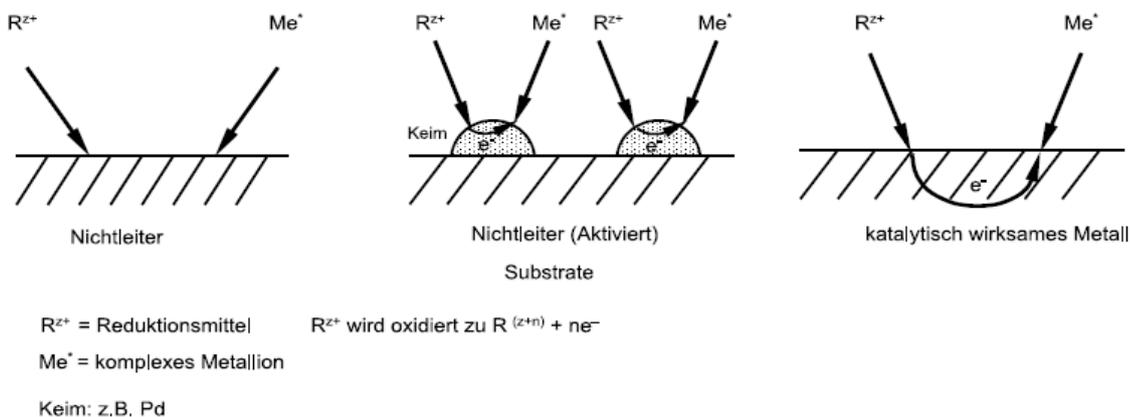


Abb. 17: Varianten der Elektronenübertragung an Substratoberflächen⁽¹⁰⁵⁾.

Andere Oberflächen, insbesondere nichtmetallische wie Isolierstoffe, können durch den Vorgang der Bekeimung mit katalytisch wirksamen Metallen, wie z.B. durch Palladium, aktiviert werden. Die Aktivierung ist notwendig, um die Oberfläche leitfähig zu machen und somit die zuvor beschriebene Metallabscheidung zu ermöglichen.

Die zu bekeimenden Oberflächen müssen hierzu vorbehandelt werden um eine Anbindung von Palladium zu gewährleisten: Dies ist entweder nasschemisch, durch z.B. Beizen oder Ätzen, oder wie in der vorliegenden Arbeit, photochemisch möglich. Durch diese Oberflächenvorbehandlung entstehen reaktive Gruppen mit denen die Palladiumkeime eine Verbindung eingehen können. An diesen Keimen erfolgt dann der Start der Metallabscheidung und in der Folge entsteht eine geschlossene Schicht.

Die Haftung der Keime auf dem Substrat bestimmt entscheidend die Haftung des darüber befindlichen Schichtsystems. Außenstromlos abgeschiedene Schichten enthalten nicht nur das Metall, sondern auch Badbestandteile und Reaktionsprodukte. Außenstromlos abgeschiedenes Nickel scheidet man mit Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel ab; dabei erfolgt ein Einbau der als Nebenprodukt entstehenden Phosphoratom. Exakt muss man in diesem Falle also von NiP-Schichten sprechen ⁽¹⁰⁵⁾ ⁽¹⁰⁷⁾.

2.4.2 Immobilisierung von Nanopartikeln

Die selektive Kopplung von Partikeln im Nanometermaßstab an Oberflächen über kovalente Bindungen ist für viele Bereiche von großem Interesse. Durch die besonderen Eigenschaften der Nanopartikel ist es möglich, die Eigenschaften des Substrates gezielt einzustellen, z.B. Transparenz, Kratzfestigkeit, UV Schutz, Korrosionsschutz, chemische Beständigkeit, Mikrobiozidfunktion, usw.

Um eine Immobilisierung zu erreichen ist es erforderlich, entweder das Substrat oder die Nanopartikel mit reaktiven Gruppen auszustatten, die es ermöglichen kovalente Bindungen zu formen. Dies kann entweder nasschemisch, durch Vorbehandlung mittels Plasma- oder Coronaverfahren oder wie in der vorliegenden Arbeit photochemisch erfolgen ^{(34) (36) (38) (108) (109)}.

Bereits in den 1980er Jahren wurde in der Medizintechnik bzw. Biochemie von Katsuo und Yoshito ⁽¹¹⁰⁾ über die Verwendung eines Styrolcopolymer berichtet, welches zur Immobilisierung von Antikörpern eingesetzt wurde. 1989 konnten Furichi et al. ⁽¹¹¹⁾ zeigen, dass es möglich ist Polythymidin als Träger für DNA-Sequenzen einzusetzen. Anfang des 20. Jahrhunderts lag einer der Forschungsschwerpunkte in der Medizin und Biochemie, in der Anwendung der Nanopartikel als Trägersystem für Wirkstoffe und Marker für Tumorzellen ^{(29) (30) (31) (32)}.

Ein anderer Forschungsschwerpunkt liegt im Bereich der Funktionalisierung von Oberflächen, um z.B. die Kratzfestigkeit zu erhöhen oder selbstreinigende Oberfläche zu erhalten. Ming et al. berichteten 2005 vom Einsatz Amin- oder Epoxy-terminierter Nanopartikel, um superhydrophobe Oberflächen zu generieren ⁽¹¹²⁾. Xue et al. untermauerten 2008 in ihrem Review die rege Forschungstätigkeit in diesem Gebiet ⁽³³⁾.

Navarra et al. berichteten 2008 über den Einsatz von Polyvinylalkohol, vernetzt mit Silicananopartikeln, als Elektrolyt-Membranmaterial für Brennstoffzellen ⁽³⁵⁾. Eine weitere Anwendung in der Energietechnik wurde von Zhang et al. ⁽³⁷⁾ beschrieben, die Graphit beschichtete Silicananopartikel als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien einsetzen.

2.5 Nanopartikel

Nanopartikel oder Nanoteilchen bezeichnen einen Verbund von wenigen bis einigen tausend Atomen oder Molekülen. Der Name bezieht sich auf ihre Größe, die typischerweise bei 1 bis 100 Nanometern liegt. Die Vorsilbe „nano“ leitet sich aus dem Griechischen „nanos“ für „Zwerg“ oder „zwerghaft“ ab. Als Nanomaterialien werden dabei solche Stoffe definiert, deren Größe in einer oder mehreren Dimensionen 100nm oder weniger beträgt, wodurch ihr Verhalten und ihre Materialeigenschaften beeinflusst werden ⁽¹⁹⁾.

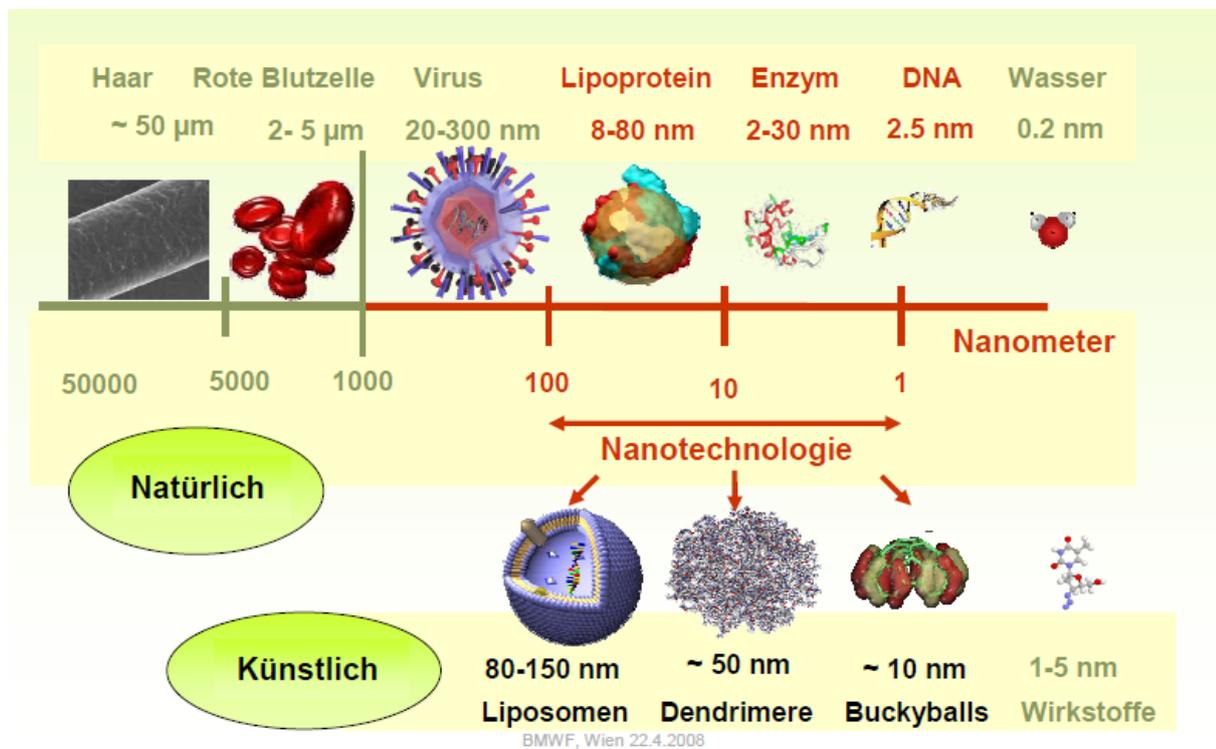


Abb. 18: Gegenüberstellung diverser Partikelgrößen ⁽²⁰⁾.

Durch die stark verkleinerte Partikelgröße kommt es bei Stoffen in Nanoform zu grundlegenden Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften. Im Vergleich zu größeren Partikeln gleicher chemischer Zusammensetzung weisen Nanoteilchen eine höhere chemische Reaktivität, eine größere biologische Aktivität und ein stärkeres katalytisches Verhalten auf. Ursache dafür ist die bei gleichbleibendem Gesamtvolumen stark vergrößerte Oberfläche von Nanopartikeln. Nimmt man als Beispiel 50kg Quarz und vergleicht man die Zunahme der Oberfläche bei einer Abnahme

der Partikelgröße, so besitzt ein Quader mit einer Seitenlänge von 27cm eine Oberfläche von $0,44\text{m}^2$, während bei einer Seitenlänge von 1nm, die Oberfläche auf 12km^2 zunimmt, siehe *Abb. 19*.

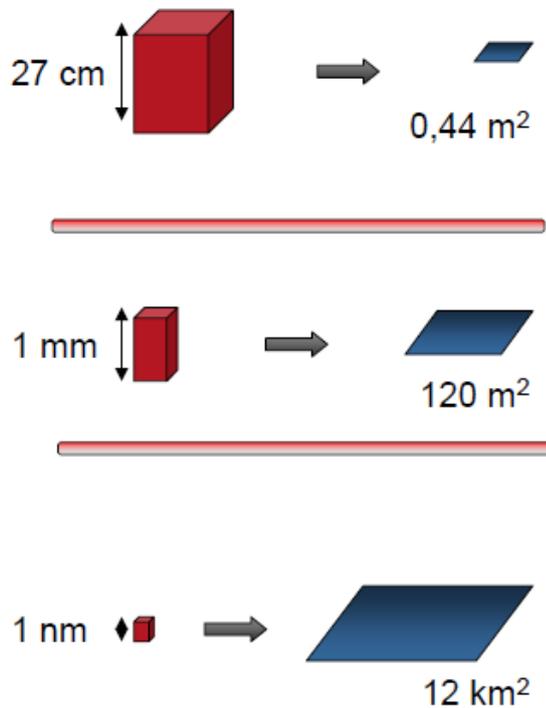


Abb. 19: Darstellung der Zunahme der spezifischen Oberfläche bei abnehmender Partikelgröße ⁽¹¹³⁾.

Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften ist das Anwendungsgebiet von Nanopartikeln schier unbegrenzt. Sie begegnen uns sowohl in Bereichen des täglichen Lebens, wie z.B. als Wirkstoffträger in Medikamenten oder als Zusatzstoffen in Lebensmitteln ^{(20) (21)} und in industriellen Anwendungen wie z.B. als Zuschlagsstoff in Harzrezepturen zur Erhöhung des Elastizitätsmoduls oder als Barriere-Schicht in Lithium-Ionen-Batterien ⁽³⁷⁾.

Die vorliegende Arbeit befasst sich sowohl mit der Immobilisierung von Nanopartikeln (Gold bzw. Silizium) auf Polymeroberflächen, als auch mit der Funktionalisierung oxidischer Nanopartikel mit organischen Molekülen. Daher wird im Folgenden auf Gold- und SiO_2 -Nanopartikel besonders eingegangen.

2.5.1 Goldnanopartikel

2.5.1.1 Geschichte der Goldnanopartikel

Rote, kolloidale Goldlösungen waren anscheinend schon im alten Ägypten und China als lösliches Gold bekannt, wo es als Heilmittel und für ästhetische Zwecke Verwendung fand ⁽²³⁾.

Ein Beispiel aus dem 4. Jahrhundert nach Christus ist der Lycurgus Kelch, welcher in *Abb. 20* dargestellt ist. Er zeigt je nach Belichtung ein Farbenspiel, welches auf eine Mischung von Gold- und Kupferclustern zurückzuführen ist.



Abb. 20: Der Lycurgus Kelch ohne (links) und mit direkter Beleuchtung (rechts) ⁽²⁴⁾.

Im Mittelalter zog Gold die Alchemisten in ihren Bann, die in dem ‚aurum potabile‘ oder trinkbaren Gold einen möglichen Bestandteil des Elixiers des Lebens vermuteten ⁽²⁵⁾.

Um 1600 wurde von dem Arzt Paracelsus die Herstellung von trinkbarem Gold, über die Reduktion von Goldchlorid in einem alkoholischen Pflanzenextrakt zu einer roten Lösung, beschrieben. Es wurde von ihm als Heilmittel für diverse Krankheiten, vor allem bei Herzleiden empfohlen ⁽²⁶⁾. Neben seiner medizinischen Bedeutung wurde kolloidales Gold aufgrund seiner einzigartigen roten Farbe zur Färbung von Stoffen verwendet. In Form des von Cassius Mitte des 17. Jahrhunderts entwickelten Cassiusschen Goldpurpur wurde es zur Färbung von Glas, z.B. in Kirchenfenstern, verwendet. Es wurde Anfang des 19. Jahrhunderts bereits vermutet, dass es sich bei den

kolloidalen Goldlösungen um sehr fein verteilte Teilchen aus elementarem Gold in Flüssigkeit handelte ⁽¹¹⁴⁾, der Beweis dafür kam jedoch erst viel später. 1857 führte Faraday eine intensive Studie über die Synthese von kolloidalem Gold und dessen Wechselwirkung mit Licht durch ⁽¹¹⁵⁾.

2.5.1.2 Herstellung kolloidaler Goldnanopartikel

Für die Synthese kolloidaler, metallischer Nanopartikel sind üblicherweise folgende Komponenten notwendig: ein Precursor (Metallsalz bzw. -komplex), eine stabilisierende Spezies (organische Moleküle, Polymere, Tenside oder Ionen, die durch Wechselwirkung mit der Metalloberfläche die Nanopartikel stabilisieren), ein Reduktionsmittel sowie ein Lösungsmittel. Zu Beginn der Synthese werden der Precursor und die stabilisierenden Spezies in einem Lösungsmittel gelöst. Anschließend wird das Reduktionsmittel zugegeben und es bildet sich aus dem Precursor (Metallion) das Monomer (Metallatom). Da die Lösung aufgrund der geringen Löslichkeit des Monomers bald übersättigt ist, kommt es ab einer bestimmten Grenzkonzentration zur schlagartigen Keimbildung (Nukleation), wobei die Nukleationskeime Aggregate der Monomere darstellen. Durch weitere Ablagerung von Monomeren bilden sich kolloidale Nanopartikel. Dies geschieht solange, bis durch die stabilisierende Hülle und die sinkende Monomerkonzentration das Wachstum der Nanopartikel gestoppt wird. Die beschriebene Theorie des Wachstums ist in zahlreichen Publikationen^{(116) (117) (118) (119) (120)} wie z.B. 2005 von Yin et al.⁽¹²¹⁾ oder 2008 von Park et al.⁽¹²²⁾, für unterschiedlichste Metallnanopartikel nachgewiesen worden und entspricht dem heutigen Stand der Wissenschaft.

Bereits 1951 wurde von Turkevich et al.⁽²⁸⁾ eine Methode entwickelt um wasserlösliche, Citrat-stabilisierte Goldnanopartikel (Au-NP) in der Größe von etwa 10-25nm herzustellen. Hierzu wird Tetrachlorogoldsäure (HAuCl_4) als Precursor, sowie Citrat-Anionen sowohl als Reduktionsmittel als auch als stabilisierende Spezies eingesetzt. Diese Methode ist noch heute eine weit verbreitete Methode zur Herstellung von Au-NP. Brust et al.⁽²⁷⁾ beschrieben 1994 eine 2-Phasen Synthese zur Herstellung von 1-5nm großen Amin- oder Thiol-stabilisierten Goldnanopartikeln in organischen Lösemitteln. Die „Seeded Growth Synthese“ welche eine Entwicklung des 21. Jahrhunderts ist, wurde von Perrault et al.⁽¹²³⁾ bzw. Bastús et al.⁽¹²⁴⁾ beschrieben und bietet die Möglichkeit Citrat-stabilisierte Goldnanopartikel in der Größe von 20-120nm herzustellen. Ein weiterer alternativer Weg zur Herstellung von Au-NP ist die nicht synthetische Herstellung durch das „Metal Vapor Verfahren“, das 1979 von Blackborow et al.⁽¹²⁵⁾ veröffentlicht wurde.

Viele optische Eigenschaften von Edelmetall-Nanopartikeln lassen sich an Hand des in *Abb. 21* dargestellten einfachen Modells für die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einem metallischen Nanopartikel verstehen ⁽¹³⁾.

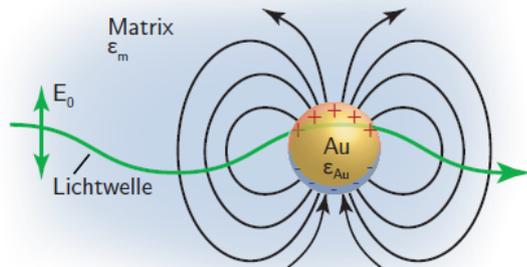


Abb. 21: Einfaches Modell für die Entstehung von Partikelplasmonen. Eine auf das Nanopartikel einfallende elektromagnetische Welle durchdringt dieses vollständig und regt die Leitungsbandelektronen des Metalls zu einer kollektiven Schwingung an ⁽¹²⁶⁾.

Sofern die Eindringtiefe einer elektromagnetischen Welle, im sichtbaren Spektralbereich, in derselben Größenordnung wie der Partikeldurchmesser liegt, durchdringt die Welle das Nanopartikel annähernd komplett. Das elektrische Wechselfeld lenkt die freien Leitungsbandelektronen des Metalls (relativ zu den ortsfesten, positiv geladenen Atomrümpfen) kollektiv aus, so dass Polarisationsladungen auf der Partikeloberfläche entstehen. Die Coulomb-Anziehung zwischen den entgegengesetzten Ladungen bildet eine Rückstellkraft in dem oszillierenden System. Das System lässt sich also klassisch als getriebener harmonischer Oszillator betrachten, bei dem die Leitungsbandelektronen mit der Frequenz des anregenden Lichts oszillieren. Das der kollektiven Schwingung der Leitungsbandelektronen zugeordnete Quasiteilchen wird als Partikelplasmon bezeichnet. Analog zu einem hertzischen Dipol, werden die Elektronen permanent aus ihrer Gleichgewichtslage heraus beschleunigt und strahlen Energie in Form einer elektromagnetischen Welle ab. Diese Welle ist im Fernfeld des Dipols als Streulicht zu beobachten. Die Intensität des gestreuten Lichts hängt von der natürlichen Frequenz des Oszillators ab, so dass sowohl Absorptions- als auch Streuspektren vieler metallischer Nanopartikel eine ausgeprägte Resonanz zeigen, die für Partikel aus Gold oder Silber im sichtbaren Bereich liegen. Als Beispiel zeigt *Abb. 22* die Streuintensität eines Goldnanopartikels mit 40nm

Durchmesser in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Lichtwelle. Die exakte spektrale Lage des Resonanzmaximums hängt zum einen von intrinsischen Eigenschaften des Nanopartikels ab, zum Beispiel von seiner geometrischen Form, seiner Größe und von dem Material aus dem er besteht. Zum anderen wird bereits anhand der skizzierten Feldlinien in *Abb. 21* deutlich, dass die Rückstellkraft des oszillierenden Systems und damit die spektrale Lage der Plasmonenresonanz von der Polarisierbarkeit der Matrix, die das Partikel umgibt, abhängt⁽¹²⁶⁾.

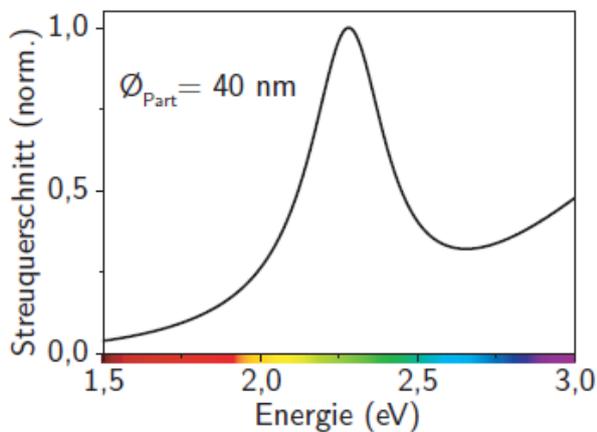


Abb. 22: Streuspektrum eines Goldnanopartikels mit 40nm Durchmesser in wässriger Umgebung.

Wenn die Größe der Partikel kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts ist, lässt sich die Lage der Plasmonenbande nach der Mie-Theorie^{(127) (128)} bestimmen. Die Absorption hat ein Maximum bei Dipolresonanz. Bei geringer Teilchendichte ist die Plasmonbande unabhängig von der Teilchengröße. Bei hoher Teilchendichte wird die Lage der Plasmonenbande abhängig vom Teilchendurchmesser, vergleiche siehe *Tabelle 1*.

Somit lässt sich anhand der UV/Vis Spektren bei hohen Monodispersitäten die Teilchengröße abschätzen⁽¹²⁾.

Tabelle 1: Zusammenhang zw. Teilchengröße und Bandenmaximum wässriger kolloidaler Systeme.

Wellenlänge / nm	Farbe	Teilchendurchmesser / nm
510	Gelbrot	4
517	Rot	9
521	Tiefrot	22
533	Tiefrot	48
570	Violett	55
590	Blau	100

2.5.2 Silica Nanopartikel

2.5.2.1 Anwendungsgebiete für Siliziumdioxid

Natürliches Siliziumdioxid (SiO_2) ist ein wichtiger Ausgangsstoff für viele Produkte, daher wird es in der Glasindustrie, der optische Industrie und im Bauwesen oft eingesetzt. Zum Beispiel bilden Quarzgläser die Grundlage für die Fertigung von Linsen und anderen optischen Bauelementen. Des Weiteren wird Siliziumdioxid für die Herstellung temperaturbeständiger Keramiken, welche in der chemischen Industrie benötigt werden, verwendet. Ein anderer Anwendungsbereich der große Bedeutung hat, ist die Bauindustrie, in der SiO_2 für die Herstellung von Beton benötigt wird und auch in zahlreichen anderen Baustoffen vorhanden ist. Zudem kann es als Filter für diverse Fluide und als Trocknungsmittel eingesetzt werden. Synthetisch hergestelltes, amorphes SiO_2 wird als Füllstoff in den unterschiedlichsten Materialien, wie z.B. Kunststoffen, Gummi, Farben und Klebstoffen, verwendet. In diesem Einsatzgebiet dient SiO_2 als Adsorbens oder Rieselhilfsmittel ⁽¹⁷⁾. Eine weitere Eigenschaft des Siliziumdioxid, nämlich die hohe Härte, wird in der Lackherstellung genutzt. Den Lacken wird SiO_2 zugesetzt um die Kratzfestigkeit und auch die Härte zu erhöhen. Zwar besitzt SiO_2 eine geringere Härte als das alternativ eingesetzte Aluminiumoxid, jedoch sind die optischen Eigenschaften bezüglich der Transparenz deutlich besser. Die Hersteller von Autoreifen greifen auch auf Siliziumdioxid-Partikel zurück, wenn es darum geht den Rollwiderstand des Reifens zu verringern. Wird dem Reifen neben Industrieruß auch amorphes SiO_2 als Füllstoff zugemischt, so verringert sich der Rollwiderstand des Reifens deutlich und der Treibstoffverbrauch reduziert sich um bis zu fünf Prozent ⁽²¹⁾.

Ein anderes Anwendungsgebiet des amorphen Siliziumdioxids ist die Lebensmittelindustrie. Seit über vier Jahrzehnten wird SiO_2 , gekennzeichnet mit der Nummer E551, als Lebensmittelzusatzstoff eingesetzt. Bei pulverförmigen Lebensmitteln, z.B. Kochsalz, Gewürzmischungen, Nahrungsergänzungsmitteln oder Trockennahrung, wird es zugesetzt um die Rieselfähigkeit zu erhalten und ein Verklumpen zu verhindern. Darüber hinaus wird Siliziumdioxid als Trägerstoff von Emulgatoren, Farbstoffen und Aromen eingesetzt. Für den menschlichen Organismus stellt SiO_2

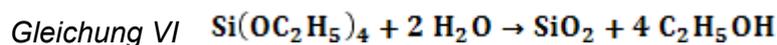
keine Beeinträchtigung dar, da es der Körper nicht verwerten kann und es somit unverändert wieder ausgeschieden wird.

Siliziumdioxid-Nanopartikel ($\text{SiO}_2\text{-NP}$), d.h. hochdisperses, amorphes SiO_2 , sind sowohl in der Industrie als auch im täglichen Leben präsent. So werden $\text{SiO}_2\text{-NP}$ in verschiedenen Erzeugnissen der Pharmaindustrie, wie z.B. in Tabletten und in kosmetischen Produkten, verwendet. Neuere Anwendungsgebiete sind z.B. die Funktionalisierung von Textilien, bei der Baumwollfasern so behandelt werden, dass die Oberfläche hydrophob und dadurch wasserabweisend wird. Eine andere Entwicklung ist der Einsatz von $\text{SiO}_2\text{-NP}$ in der Elektronikindustrie, bei der Siliziumdioxid-Nanopartikel als Schleifmittel oder auch als Füllstoff in Vergussmassen eingesetzt werden ⁽²²⁾.

2.5.2.2 Herstellung von Silica Nanopartikeln

Die wichtigsten Verfahren zur Herstellung von nano- und mikroskopischen Silicapartikeln sind sowohl die Flampyrolyse von (Alkyl)-Chlorsilanen ⁽¹²⁹⁾ und die pH abhängigen Kondensation von Natriumsilikat (Wasserglas) ^{(130) (131)} als auch der Sol-Gel Prozess ^{(132) (133)}, bei dem Kieselsäureester SiOR_4 hydrolysiert und dann zu SiO_2 kondensiert wird. Das Sol-Gel Verfahren führt unter den speziellen Bedingungen des Stöber Prozesses zu monodispersen Silicapartikeln ⁽¹³⁴⁾.

Im sauren Medium führt die Kondensation von monomeren Kieselsäurederivaten in Alkoholen, über verzweigt-kettige SiO_x -Oligomeren, zu lockeren, fraktalen Silica-Clusterpartikeln, im basischen Milieu entstehen hingegen kompakte Nanokeime die dann zu Nanopartikeln anwachsen ⁽⁸⁷⁾. Zunächst entstehen Sole, in denen die Silicapartikel vereinzelt vorliegen. Bei hohen Konzentrationen, im schwach sauren oder basischen Milieu, gehen die Sole leicht in fraktale Gele (Lyogele) über, in denen aggregierte Partikel ausgedehnte Netzwerke bilden ⁽¹³⁵⁾. Nach dem Trocknen entstehen aus den Lyogelen Xerogele, die nach dem Sintern für moderne Industriekeramiken eingesetzt werden. Gleichung VI stellt die Bruttoreaktionsgleichung für die Hydrolyse und Kondensation des Tetraethylorthosilicats (TEOS) zu Siliziumdioxid und Ethanol dar:



Die basische Kondensation in Gegenwart von Ammoniak ist in Abb. 23 dargestellt. Die nucleophilen Angriffe auf das Silizium erfolgen nach dem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus. Sowohl die Hydrolyse, SiOEt- zu SiOH-Funktionen, als auch deren Kondensation zu SiOSi-Brücken ist reversibel ^{(136) (137)}.

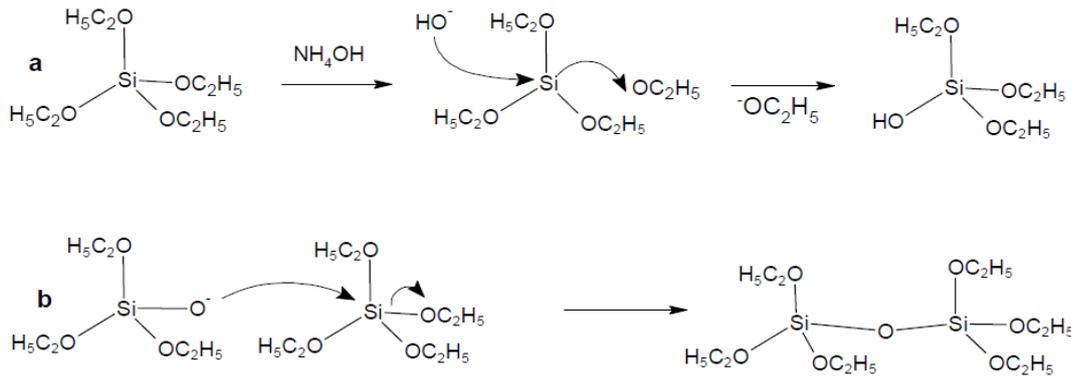


Abb. 23: Reaktionsschema der basischen Kondensation.

Der Reaktionsverlauf der Hydrolyse ist autokatalytisch, d.h. die erste SiOEt-Funktion reagiert am Langsamsten, die Letzte hingegen am Schnellsten. Da die Kondensationsreaktion, welche ebenfalls autokatalytisch verläuft, schneller als die Hydrolyse von Statten geht, wird das Zwischenprodukt hydrolysierte Kieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ nicht gebildet.

Bereits 1968 wurde von Stöber entdeckt, dass diese Reaktion in ammoniakalischen Solen, welche in einem definierten Bereich der Wasser- und Ammoniakkonzentration liegen muss, nicht zu Gelen sondern zu definierten Silica-Mikropartikeln führt ⁽¹³⁸⁾. Die Synthese wird heute noch als Stöber-Prozess bezeichnet. Es ist augenscheinlich, dass Ammoniak sowohl die Kondensation komplexierend katalysiert, als auch die Silicapartikel mit Anionen ausstattet und somit eine Aggregation vermeiden.

Das LaMer-Modell bietet eine Erklärung für die kontrollierte Bildung kugelförmiger Silicapartikel derselben Größe ^{(139) (140)}. Ursprünglich wurde es für die Entstehung von Schwefel-Nanopartikeln aus alkoholischer Lösung formuliert. Durch die Hydrolyse und die beginnende Kondensation steigt die Konzentration der SiOH-funktionellen, monomeren Kieselsäurederivate an, bis die die kritische Lösemittelgrenze überschritten wird und daraufhin im übersättigten Medium spontan Keimbildung einsetzt. In der ganzen Lösung verteilt werden plötzlich mit hoher Nukleationsrate Silicakeime mit wenigen Nanometern Durchmesser gebildet. Folglich sinkt die Konzentration der gelösten Kieselsäurederivate wieder unter die kritische Grenze ab, so dass die Nukleation stoppt und das

Wachstum der Partikel, durch Addition von Monomeren, beginnt. Wird die Kieselsäurekonzentration immer unter der Sättigungsgrenze gehalten, wächst eine konstante Anzahl an Silicapartikeln bei konstanter Umsatzrate. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist somit die Hydrolyse des Kieselsäureesters⁽¹⁴¹⁾.

2.6 Funktionalisierung von Nanopartikeln

In zunehmenden Maße erfordern Applikationen in der medizinischen Diagnostik, der pharmazeutischen Industrie und Biotechnologie, der Molekularbiologie, der Analytik etc. multifunktionelle Polymer(nano)partikel mit maßgeschneiderten Oberflächeneigenschaften.

In den letzten Jahren sind organisch modifizierte Nanopartikel für Forscher, sowohl hinsichtlich der Grundlagenforschung als auch hinsichtlich technologischer Anwendungen, von bedeutendem Interesse. Diese Nanomaterialien zeigen einzigartige optische, elektronische und magnetische Eigenschaften, die durch die chemische Natur der Kernmaterialien sowie der organischen Liganden reguliert werden können.

Nanoskaliges Siliziumdioxid (SiO_2) ist von besonderem Interesse, da es aufgrund seiner besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften, in zahlreichen Anwendungen (Füllstoff, Nanohybridssysteme, Drug-Delivery-Systeme in der Medizin und Pharmazie, Sensorik, etc.) verwendet wird ^{(29) (30) (31) (32) (33) (34) (35)}. Darüber hinaus können diese Partikel zur Oberflächenmodifizierung von Polymeren und für elektrische und optische Vorrichtungen ^{(36) (37) (38)} verwendet werden. Die letzten Jahre zogen eine intensive Forschung an Nanopartikeln (z.B. Metall- oder Oxidpartikeln) mit organisch modifizierten Oberflächen nach sich, sowohl in Bezug auf die Grundlagenforschung als auch für technologische Anwendungen ^{(39) (40) (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) (49)} ⁽⁵⁰⁾.

Vergleichsweise weniger Studien gibt es über die Anwendung bzw. Herstellung von Nanopartikeln, welche mit photoreaktiven Liganden versehen wurden. (Nano)Partikel mit einem UV-reaktiven Coating sind jedoch von Interesse, denkt man z.B. an nicht migrierende Photovernetzer. Des Weiteren ist es möglich durch Bestrahlung der UV-reaktiven Liganden reaktive Spezies zu generieren, welche es ermöglichen kovalente Bindungen mit inerten Polymeroberflächen einzugehen, ohne dass die Polymeroberfläche vorbehandelt werden muss. In der vorliegenden Arbeit wurde die Umsetzung der Funktionalisierung mittels organischen Aziden durchgeführt, die auch in der Literatur gut dokumentiert ist ^{(39) (40) (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) (49) (50)}.

Organische Azide sind sowohl für ihre photochemischen Reaktionen, als auch für ihre Reaktionen mit Alkinen bekannt. In der Biochemie und in der Molekularbiologie, sind Nanopartikel mit Phenylazid-Gruppen für die Immobilisierung diverser Proteine, Antikörper und Polysaccharide an ihrer Oberfläche bekannt ^{(51) (52) (53) (54) (55)}. In den meisten Fällen wird eine Cu(I) katalysierte „Klick“-Reaktion zur Ankopplung der Phenylazideinheit an die Alkin-terminierten Moleküle durchgeführt. Erst kürzlich wurde über eine photoinitierte Anbindung von Azid-funktionalisierten Silica Nanopartikeln an eine beschichtete Faseroberfläche berichtet ⁽⁵⁵⁾.

3 Experimentelles

3.1 Umsetzung von Poly(4-vinylphenol) mit Benzoylchlorid zu Poly(4-benzoyloxystyrol) (PVP-BZ)

Zu einer Lösung, bestehend aus 2g Poly(4-vinylphenol) gelöst in 10mL Dichlormethan, wurden 3,65mL Benzoylchlorid (33,45mmol) und 2,70mL Pyridin (33,45mmol) tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur für 60 Stunden gerührt. Das Polymer wurde durch Ausfällen der Lösung in einen zehnfachen Überschuss von kaltem Methanol erhalten. Das verbliebene Benzoylchlorid wurde durch Soxhletextraktion mit Methanol als Extraktionsmittel entfernt. Das Polymer wurde bei 40°C unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,7g (83%) eines weißen Pulvers

GPC (THF): $M_w = 28600$ g/mol, PDI = 1,6

DSC (2. Heizzyklus, Heizrate 10°C/min): $T_g = 146^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, 20°C, CDCl_3) δ 8,06 (s, s2H, $\text{Ph}^{2',6'}$), 6,38-7,62 (m, 7H, $\text{Ph}^{3'-5';2,3,5,6}$), 14,29-2,03 (m, 3H, -CH-CH₂)

FT-IR (CaF_2 , cm^{-1}): 3470, 3035, 2930, 1735, 1600, 1505, 1451, 1276, 1238, 1187, 1166, 1118, 984

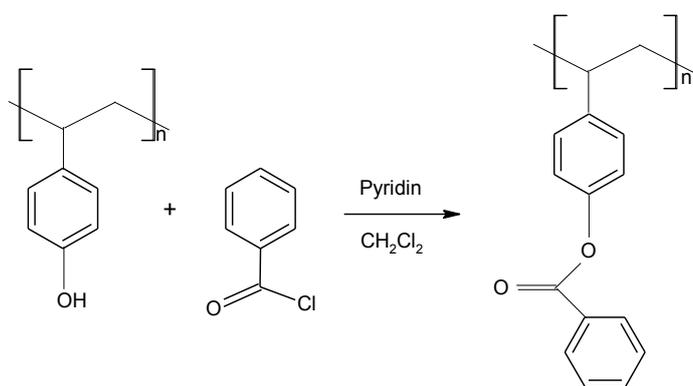


Abb. 24: Polymeranaloge Reaktion von Poly(4-vinylphenol) mit Benzoylchlorid zu Poly(4-benzoyloxystyrol).

3.2 Umsetzung von Poly(4-vinylphenol) mit 1-Naphthoylchlorid zu Poly(4-naphthoxyloxy-styrol) (PVP-NA)

Zu einer Lösung, bestehend aus 1g Poly(4-vinylphenol) gelöst in 10mL Dichlormethan, wurden 2,51mL 1-Naphthoylchlorid (16,73mmol) und 1,35mL Pyridin (16,73mmol) tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur für 60 Stunden gerührt. Das Polymer wurde durch Ausfällen der Lösung in einen zehnfachen Überschuss von kaltem Methanol erhalten. Das verbliebene Naphthoylchlorid wurde durch Soxhletextraktion mit Methanol als Extraktionsmittel entfernt. Das Polymer wurde bei 40°C unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,6g (70%) eines weißen Pulvers

GPC (THF): $M_w = 34700$ g/mol, PDI = 2,0

DSC (3. Heizzyklus, Heizrate 20°C/min): $T_g = 89^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, 20°C, CDCl_3): δ 6,2-9,2 (m, 11H, $\text{P}^{2,3,5,6}$, Na^{2-8}), 0,9-2,3 (m, 3H, $-\text{CH}-\text{CH}_2$)

FT-IR (CaF_2 , cm^{-1}): 3470, 3035, 2930, 1730, 1593, 1505, 1276, 1238, 1187, 1165, 1118, 984

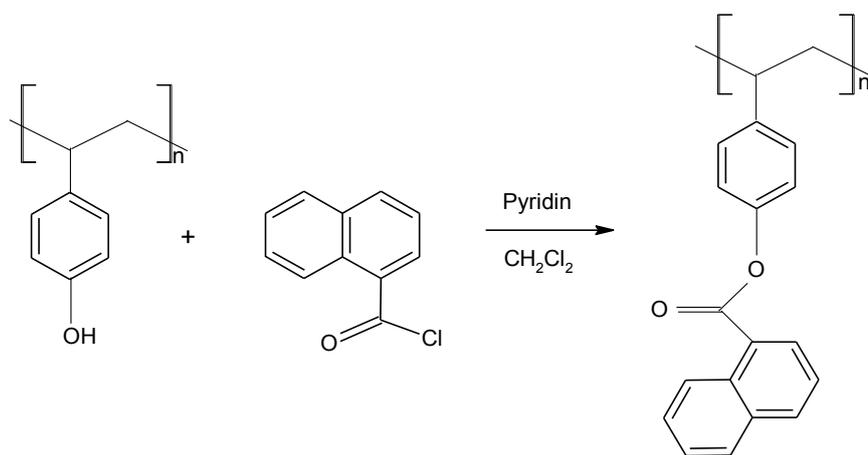


Abb. 25: Polymer analoge Reaktion von Poly(4-vinylphenol) mit 1-Naphthoylchlorid zu Poly(4-naphthoxyloxy-styrol).

3.3 Co-Polymerisation von Styrol und 4-Vinylbenzylthiocyanat zu Poly(styrol-co-4-vinylbenzylthiocyanat) (PS-co-VBT)

Das Monomer 4-Vinylbenzylthiocyanat (VBT) wurde von Markus Grinschgl⁽¹⁴²⁾ im Rahmen seiner Bakkalaureatsarbeit aus 4-Vinylbenzylchlorid und NH_4SCN hergestellt und durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt⁽¹⁴³⁾. Im Folgenden wird ein Beispiel einer Co-Polymerisation von Styrol und VBT in einem Molverhältnis von 0,5/0,5 beschrieben. Weitere Co-Polymerisationen mit Molverhältnissen Styrol / VBT = 0,8/0,2 und Styrol / VBT = 0,2/0,8 wurden in analoger Weise durchgeführt.

Zu einer Lösung von 37,62g VBT und 24,6mL Styrol gelöst in 60ml Toluol (3,6mol/l) wurden 0,355g (0,018mol/l) Azo-bis-isobutyronitril zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur vollständigen Homogenisierung gerührt und anschließend in 3 Erlenmeyerkolben (250mL) aufgeteilt. Zu jedem Kolben wurde Trockeneis hinzugefügt, um Sauerstoff zu eliminieren und um eine inerte Atmosphäre (CO_2) für die radikalische Polymerisation herzustellen. Anschließend wurden die Gefäße luftdicht verschlossen und vor Licht geschützt. Das Gemisch wurde 300min bei 60°C gerührt und dann auf 20°C abgekühlt. Jedes Reaktionsgemisch wurde mit 45ml Toluol verdünnt und anschließend wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in einen zehnfachen Überschuss an kaltem Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet um alle Lösungsmittelreste zu entfernen.

Ausbeute: 2,33g gelbe ölige Substanz (Styrol / VBT = 0,8/0,2)

5,34g gelbe ölige Substanz (Styrol / VBT = 0,5/0,5)

5,95g gelbe ölige Substanz (Styrol / VBT = 0,2/0,8)

GPC (THF): $M_w = 59000$ g/mol, PDI = 1,79 (Styrol / VBT = 0,8/0,2)

$M_w = 91000$ g/mol, PDI = 2,07 (Styrol / VBT = 0,5/0,5)

$M_w = 145000$ g/mol, PDI = 2,23 (Styrol / VBT = 0,2/0,8)

DSC (2. Heizzyklus, Heizrate 5°C/min) (VBT): $T_g = 31^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (VBT): (400 MHz, 20°C , CDCl_3) δ 4,05 (s, 2H, $-\text{CH}_2$), 5,24 (d, 1H, $=\text{CH}_2$), 5,72 (d, 1H, $=\text{CH}_2$), 6,65 (d of d, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7,25 (d, 2H, aromatic), 7,35 (d, 2H, aromatic)

FT-IR (CaF_2 , cm^{-1}): 2152, 1827, 1629, 1511, 1407, 1245, 1113, 990, 913, 846

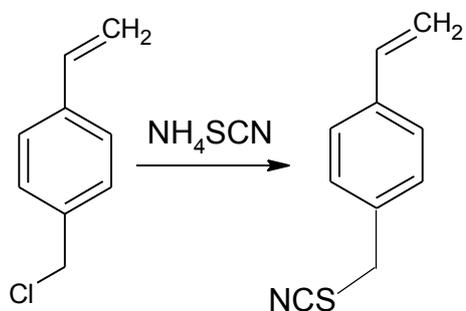


Abb. 26: Synthese von 4-Vinylbenzylthiocyanat.

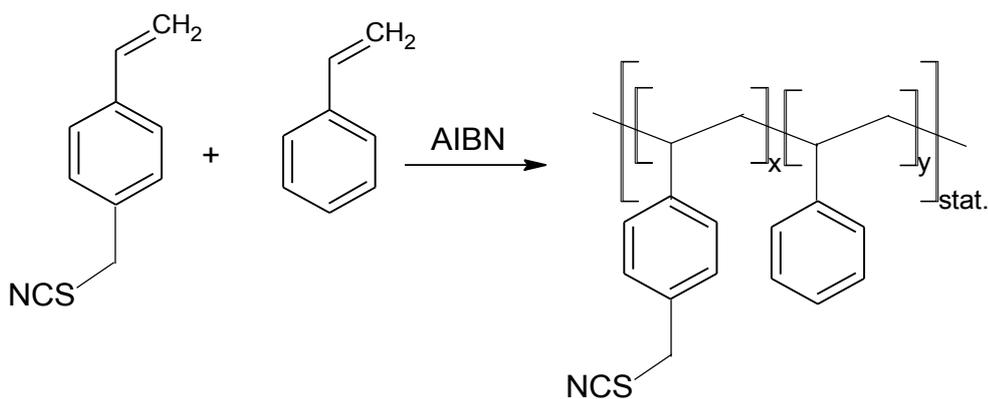


Abb. 27: Co-Polymerisation von 4-Vinylbenzylthiocyanat und Styrol.

3.4 Co-Polymerisation von Butadien und 4-Vinylbenzylthiocyanat zu Poly(butadien-co-4-vinylbenzylthiocyanat) (PB-co-VBT)

Dieses Co-Polymer wurde mittels Emulsionspolymerisation, die in zahlreichen Publikationen beschrieben ist, aus Butadien und VBT hergestellt ^{(3) (12) (100) (144) (145)}. Die Polymerisation wurde in Zusammenarbeit mit Martina Gassner im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführt ⁽¹³⁾.

Die Emulsion wurde aus 1g Vinylbenzylthiocyanat, 100mg Natriumdodecylsulfat, welches als Emulgator fungiert, 5mg Kaliumperoxodisulfat, welches als Initiator fungiert und 3mL H₂O_{dest.} hergestellt. Da 1,3-Butadien bei Raumtemperatur als Gas vorliegt, wurde es für die Co-Polymerisation mittels Kondensation in den flüssigen Zustand überführt. Die Emulsion, die wie oben beschrieben hergestellt wurde, wurde in den Laborautoklaven überführt, 20min mit Stickstoff gespült und gerührt. Anschließend wurde das Gemisch mit flüssigem Stickstoff eingefroren und es erfolgte die Zugabe von 1mL Butadien und 15µL Dodecylmercaptan, welches als Regler fungiert. Der Autoklav wurde verschlossen und für definierte Zeiten mittels Heizbad auf eine vorgegebene Temperatur aufgeheizt. Zur Aufarbeitung wurde die Emulsion in Ethanol, welches 10 Gew.-% Di-tert-butylhydroxytoluol enthält, eingetroppt um die Reaktion zu stoppen. Das Polymer flockte dabei aus und wurde abzentrifugiert. Zur Reinigung des Polymers wurde es gelöst und wieder in Ethanol ausgefällt. Abschließend wurde das so erhaltene Polymer im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

GPC (THF): $M_w = 190000$ g/mol, PDI = 2,86

DSC (3. Heizzyklus, Heizrate 20°C/min): $T_g = -24$ °C

¹H-NMR: (400 MHz, 20°C, CDCl₃) δ 7,3 (Ph), 5,6 (CH=CH), 5,1 (CH=CH₂), 4,1 (CH₂-SCN)

FT-IR (CaF₂, cm⁻¹): 2985, 2917, 2844, 2153, 1511, 1435, 1245, 967, 912

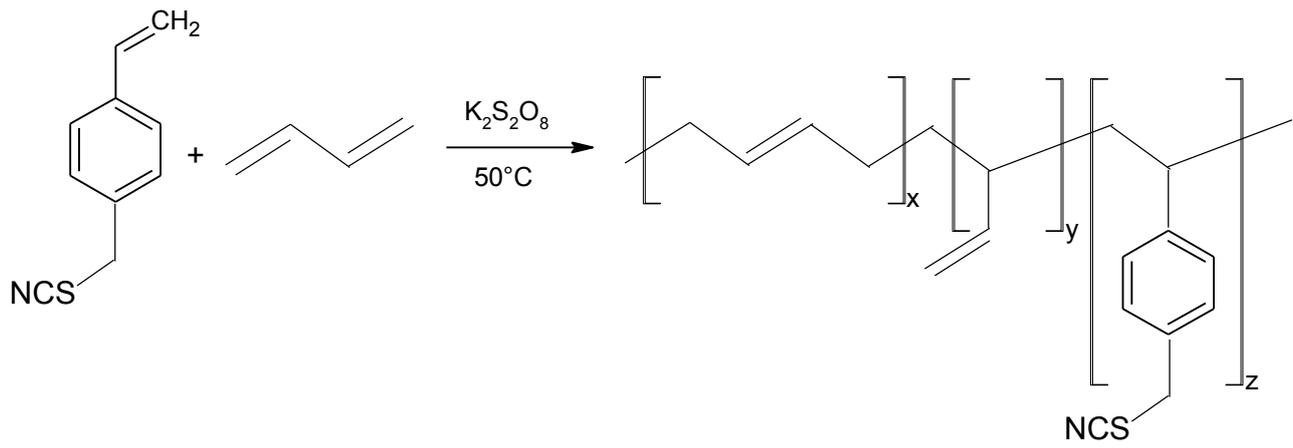


Abb. 28: Co-Polymerisation von 4-Vinylbenzylthiocyanat und 1,3-Butadien zu Poly(butadien-co-4-vinylbenzylthiocyanat).

3.5 Synthese von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbonsäure dimethylester) (PNDME)

Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbonsäuredimethylester wurde von Archim Wolfberger im Rahmen seiner Dissertation folgendermaßen synthetisiert ⁽¹⁴⁶⁾ ⁽¹⁴⁷⁾ ⁽¹⁴⁸⁾: Zu einer Lösung aus (±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbonsäuredimethylester gelöst in Tetrahydrofuran (0,15mol/l), wurde 2mL Katalysator (Grubbs Katalysator der dritten Generation ⁽¹⁴⁹⁾ gelöst in THF) zugegeben und bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Das molare Verhältnis von Katalysator zu Monomer betrug 1:500. Der Fortschritt der Synthese wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wurde die Reaktion durch Zugabe von 0,1mL Vinylether gestoppt. Das Polymer wurde in 150mL kaltem Methanol ausgefällt und bis zur Gewichtskonstanz unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 80,8%

GPC (THF): $M_n = 49000$ g/mol, PDI = 1,07

FT-IR (CaF₂, cm⁻¹): 3002, 2953, 1732, 1437, 1380, 1336, 1261, 1199, 1170

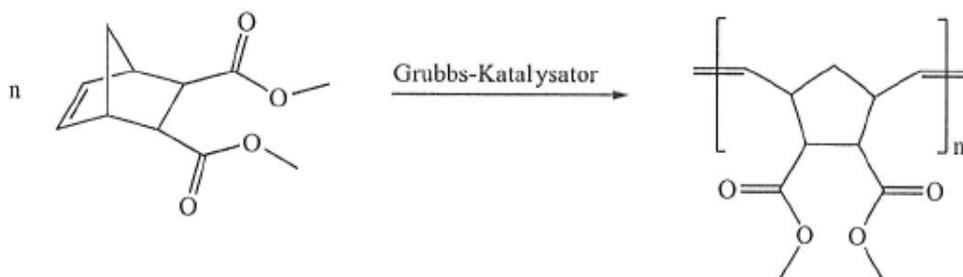


Abb. 29: Synthese von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbonsäuredimethylester).

3.6 Synthese von Goldnanopartikeln (Au-NP)

Die Herstellung der Goldnanopartikel erfolgte, in Zusammenarbeit mit Martina Gassner, nach der Turkevich-Methode^{(13) (28)}.

36mg Tetrachloridogoldsäure ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) wurde in einen 250mL Rundhalskolben eingewogen und 100mL destilliertes Wasser wurde zugegeben. Die Lösung wurde zum Kochen gebracht und anschließend wurde eine Lösung aus 134,5mg Trinatriumcitrat-dihydrat und 10mL $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ hinzugefügt. Die Lösung verfärbte sich schlagartig von hellgelb nach dunkelrot (siehe Abb. 30).

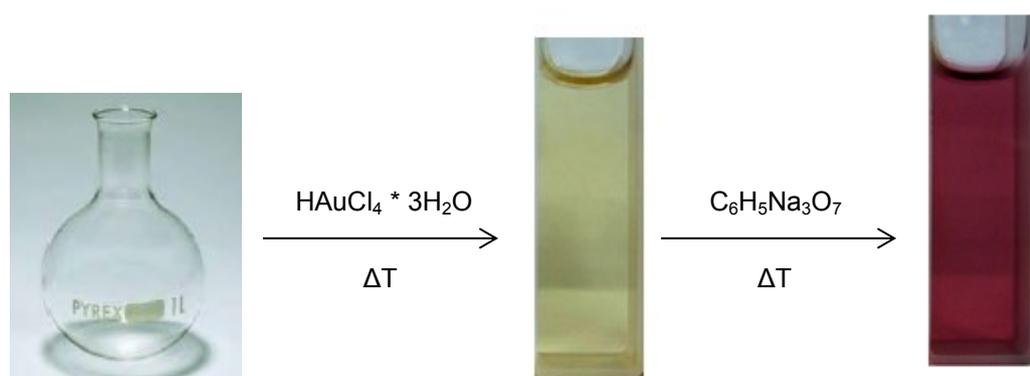


Abb. 30: Farbverlauf der Reaktionslösung während der Synthese.

Durch die Zugabe des Reduktionsmittels Natriumcitrat wurden, wie in Abb. 31 dargestellt, Goldanionen zu Goldnanopartikeln reduziert. Die Lösung wurde für ca. 30 Minuten auf Rückfluss gehalten und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde die Lösung durch eine 0,45 μm PTFE Filterspritze filtriert und lichtgeschützt im Kühlschrank gelagert.

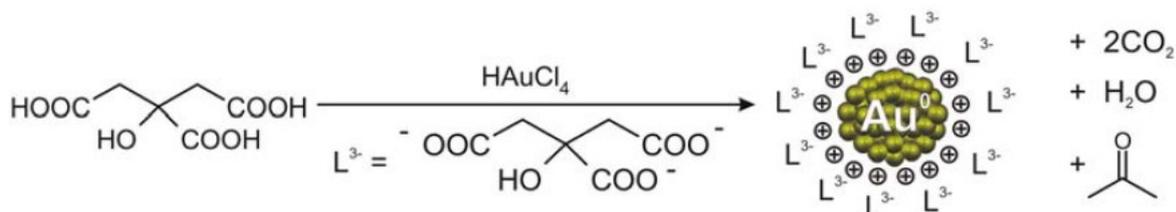


Abb. 31: Schematische Darstellung der Synthese von Citrat stabilisierten Goldnanopartikeln⁽¹⁵⁰⁾.

3.7 Synthese von mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Nanopartikeln (N_3 -NP)

Die Synthese der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Nanopartikel wurde folgendermaßen durchgeführt: Zu einer Lösung aus 4mL Silica-Nanopartikeln (die mit 3-Propylamin funktionalisiert sind) (SiO_2 -NP) in Ethanol (3% w/v) wurden 40mg 4-Azidophenylisothiocyanat zugegeben. Diese Mischung wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann in einen Dialyseschlauch überführt. Die Dialyse wurde für 48 Stunden in einem mit 300mL Ethanol (absolut) gefülltem Glasgefäß durchgeführt, um nicht reagiertes 4-Azidophenylisothiocyanat aus der Lösung zu entfernen. Das Ethanol wurde nach 24 Stunden ausgetauscht. Die so erhaltenen Nanopartikel wurden bei 4°C unter Lichtausschluss gelagert.

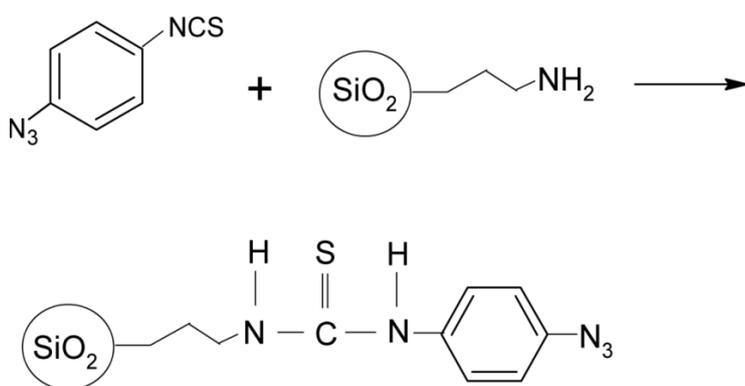


Abb. 32: Synthese der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Nanopartikel (N_3 -NP).

3.8 Herstellung von funktionalisiertem Silicananopartikeln mit Polyethylenglykohülle (N₃-NP-PEG)

Die in Kapitel 3.7 hergestellten Nanopartikel wurden zusätzlich mit einer Polyethylenglykohülle versehen. Der dafür verwendete Polyethylenglykolmonomethylether wurde von Sigma Aldrich bezogen und wies eine Molmasse von $M_n=550\text{g/mol}$ auf.

Die Synthese wurde folgendermaßen durchgeführt: Zu einer Lösung von N₃-NP (0,63mg/mL in Ethanol absolut) wurde Polyethylenglykolmonomethylether (m-PEG) (10 Gew.-% in Ethanol absolut) zugefügt und für 1 Stunde bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. 1mL der Lösung wurde entnommen und in eine Petrischale gegeben, um die Lösung darin belichten zu können. Die Belichtung erfolgte unter Inertgasatmosphäre (N₂) für 180s mit $\lambda=254\text{nm}$. Die belichtete Lösung wurde auf 4 Zentrifugen-Gläser aufgeteilt, mit jeweils 2mL Ethanol absolut aufgefüllt und mit 3500 U/min 5min zentrifugiert. Der Überstand, der die N₃-NP mit m-PEG Hülle enthält, wurde abpipettiert und bei 4°C im Kühlschrank gelagert.

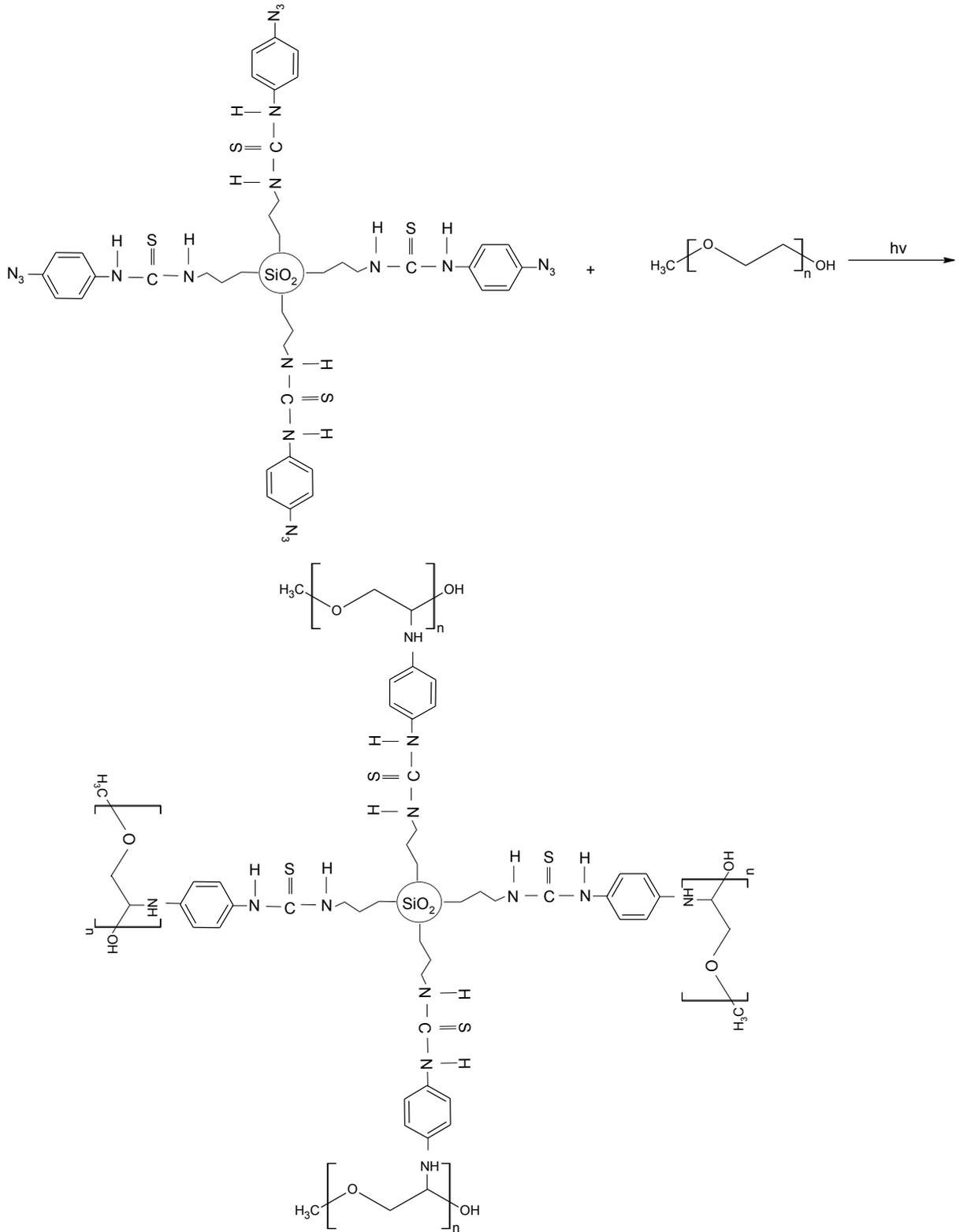


Abb. 33: Synthese der Core-Shell Nanopartikel (Core: $\text{N}_3\text{-NP}$, Shell: $m\text{-PEG}$).

3.9 Verfahren zur Herstellung von dünnen Polymerschichten

Zur Herstellung dünner Polymerfilme wurde ein Spincoater (Photo Resist Spinner Model 4000) verwendet. Als Probensubstrate kamen Glas-, Silizium-, Gold- und Calciumfluoridplättchen zum Einsatz.

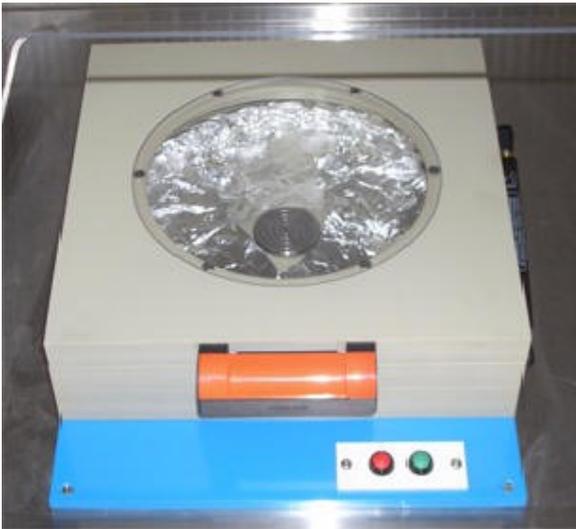


Abb. 34: Spincoater zur Herstellung dünner Polymerfilme.

Alle Proben wurden mit folgenden Bedingungen hergestellt: Beschleunigung: 2000 U/min, Geschwindigkeit: 2000 U/min, Dauer: 20s.

Die Polymerlösung wurde auf das Substrat so aufgetropft, dass möglichst die gesamte Probenfläche benetzt wurde. Durch die Drehbewegung des Spin Coaters wurde die Lösung verteilt und überschüssige Lösung von der Probenoberfläche geschleudert. Es bildete sich ein dünner Polymerfilm aus und das Lösungsmittel verdampfte während des Prozesses (siehe *Abb. 35*). Folglich war eine resultierende Schichtdicke von etwa 100nm messbar (Profilometermessung).

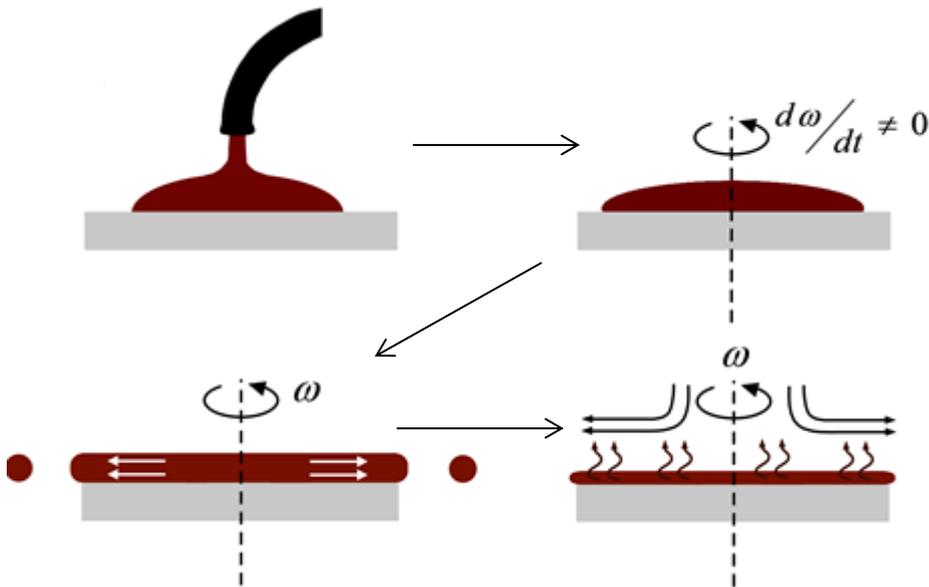


Abb. 35: Schematische Darstellung des Spincoating Prozesses.

3.10 Verfahren zur Belichtung von dünnen Polymerschichten

Die Belichtung der beschichteten Substrate (ausgenommen PVP-NA) erfolgte mittels einer ozonfreien Hg-Niederdrucklampe der Firma Heraeus Noblelight, Model GPH212T5L, welche monochromatische Strahlung bei einer Wellenlänge von 254nm emittiert. Die Lichtintensität (Leistungsdichte; in $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) auf der Probenoberfläche wurde mit einem Spectroradiometer (Solatell, Sola Scope 2000TM, Spektralbereich von 230 bis 470nm) gemessen und betrug $160\mu\text{W}/\text{cm}^2$ bei $\lambda=254\text{ nm}$. Die Belichtung der mit PVP-NA beschichteten Substrate erfolgte mittels einer Hg-Mitteldrucklampe der Firma Newport, Model 66990 (Leistung: 100W), bei der ein Filter eingesetzt wurde um Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda < 300\text{nm}$ auszuschließen.

Um unerwünschte Oxidation zu vermeiden, wurden die Proben in einer Probenkammer unter Inertgasatmosphäre (N_2) belichtet.

3.11 Photostrukturierte Belichtung mittels Mask-Aligner

Für die photostrukturierte Belichtung wurde ein Mask-Aligner Microtec MJB4 der Firma SÜSS verwendet. Als Lichtquelle dient eine Hg-Xe Lampe mit einer Leistung von 500W. Bei der

vorliegenden Arbeit wurden Kontaktmasken (Chrom/Quarz) mit eigens angefertigten Strukturen verwendet.

3.12 Verfahren zur Metallisierung von Polymeroberflächen

Um eine Metallisierung durchführen zu können, wurden Polymerproben (PVP-BZ und PVP-NA) wie in Kap. 3.9 beschrieben hergestellt und anschließend für definierte Zeiten mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda=254\text{nm}$ bzw. $\lambda>300\text{nm}$ (je nach Polymer) unter Stickstoffausschluss belichtet. Nachkommend folgte die Metallisierung mit Hilfe diverser Tauchbäder: Bekeimung mit Palladium, Beschleunigungslösung, Beschichtung mit chemisch Nickel. Die Tauchbäder wurden auf definierte Temperaturen erwärmt und die Proben wurden für vorgegebene Zeiten im jeweiligen Tauchbad belassen. Nach jedem Tauchgang wurde die Probe mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ gespült und getrocknet.

3.13 Verfahren zur Immobilisierung der Goldnanopartikel

Die Immobilisierung der Goldnanopartikel wurde wie folgt durchgeführt: Die Polymerschicht welche wie in Kap. 3.9 beschrieben hergestellt und belichtet wurde, wurde in eine 0,1M 2-Aminoethanthiollösung eingelegt, um eine Reaktion der Isocyanatgruppen mit dem Amin unter Bildung freier Thiolgruppen zu gewährleisten⁽¹⁵¹⁾. Anschließend wurden die Proben für definierte Zeiten in eine Petrischale, die die Goldnanopartikellösung enthielt, gehängt (Bottom Down) oder mit der Goldnanopartikellösung betropft (Bottom Up), dann mit Ethanol gewaschen und abschließend getrocknet⁽¹³⁾.

3.14 Verfahren zur Immobilisierung der Silicananopartikel

Die Immobilisierungsexperimente wurden in einer Petrischale, welche die Nanopartikellösung enthielt, durchgeführt. Die Konzentration der Silica Nanopartikel betrug 0,24mg/mL in einer Mischung aus Ethanol und Toluol (1mL Ethanol und 0,04mL Toluol). Filme des Co-Polymers PS-co-VBT wurden wie in Kap. 3.9 hergestellt und im Weiteren belichtet (siehe Kap. 3.10). Die fertig belichteten Plättchen wurden für definierte Zeiten mit der Nanopartikellösung benetzt, dann mit Ethanol gewaschen und anschließend getrocknet.

3.15 Verfahren zur Vernetzung von Polyisopren bzw. eines Polynorborenderivates mit UV-reaktiven Nanopartikeln

Für die Vernetzungsexperimente wurden Filme von Poly(*endo,exo*-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbonsäuredimethylester) bzw. Polyisopren die N₃-NP enthielten, auf Calciumfluorid-Plättchen spin gecoatet. Dazu wurde zunächst eine Nanopartikellösung (6,3 Gew.-% N₃-NP in Ethanol) hergestellt und zu der Polyisoprenlösung (1,5 Gew.-% in Chloroform) bzw. zu einer Poly(*endo,exo*-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbonsäuredimethylesterlösung (10 Gew.-% in Chloroform) hinzugefügt. Nach dem Spin Coaten wurden die Filme getrocknet, mit 254nm für 180s belichtet und für eine definierte Zeit in Chloroform entwickelt.

3.16 Immobilisierung von UV-reaktiven Nanopartikeln auf Oberflächen von thermoplastischen Polymeren

Mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierte Silica Nanopartikel wurden sowohl auf planen Oberflächen wie Polyethylen (PE-LD) als auch auf Faseroberflächen wie Polyamid 6 (PA 6) und Polyethylenterephthalat (PET) immobilisiert. Die Polyethylen-Folie wurde in 1,5*1,5cm² große Teile geschnitten und dann in einer Petrischale mit N₃-NP-Lösung (0,63mg/ml mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierte Nanopartikel in absolutem Ethanol) beschichtet. Nach Verdampfen des Lösemittels wurde die Probe für 180s belichtet ($\lambda=254\text{nm}$ unter Stickstoffatmosphäre) und anschließend mit Ethanol im Ultraschallbad für 1min gereinigt. Für die Immobilisierung der funktionalisierten Nanopartikel an der Faseroberfläche wurde je eine Faser in ein 2,5mL Probenröhrchen gegeben und 2mL N₃-NP Lösung wurde zugegeben. Um eine gleichmäßige Dispersion der N₃-NP in der Lösung zu erreichen und eine gute Benetzung der Faser zu gewährleisten, wurde das Glasrohr für 60s in ein Ultraschallbad gestellt. Anschließend wurde die Faser entnommen, getrocknet und belichtet (180s, 254nm). Nach der Bestrahlung wurden die Fasern mit Ethanol im Ultraschallbad für 60 s gereinigt, um nicht kovalent gebundenen N₃-NP zu entfernen, und erneut getrocknet.

3.17 Verfahren zur Immobilisierung von UV-reaktiven Nanopartikeln auf gehärteten Epoxidharzproben

Mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierte Silica Nanopartikel wurden auf kommerziell erhältlichen Epoxidharzen immobilisiert. Dies dient dazu, die Coronastabilität des reinen Harzes (Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA)) zu erhöhen. Dazu wurde zunächst eine Harzprobe (DGEBA, Methylhexahydrophthalanhydrid (MHHPA), Zinknaphtenat) auf einem 2*2cm² großen Siliziumwafer präpariert und in einem Ofen bei 140°C für 12h ausgehärtet. Diese Probe wurde anschließend in einer Petrischale mit N₃-NP Lösung (0,63mg/ml mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierte N₃-NP in absolutem Ethanol) benetzt. Nach Verdampfen des Lösemittels wurde die Probe für 180s belichtet und anschließend mit Ethanol im Ultraschallbad für 60s gereinigt. Um Vergleiche ziehen zu können, wurden zusätzlich 2*2cm² große Proben aus reinem Epoxidharz und Proben des kommerziell erhältlichen Harzes Nanopox (Fa. Evonik, Epoxidharz mit eingearbeiteten SiO₂-NP, 50 Gew.-%) hergestellt und bei 140°C für 12h ausgehärtet.

3.18 Häufige verwendete Geräte und Charakterisierungsmethoden

Autoklav zur Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation von Poly(butadien-co-4-Vinylbenzylthiocyanat) wurde in einem Druckbehälter der Firma Carl Roth (Karlsruhe, D) mit einem Füllvolumen von 100mL durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente ein im Reaktor befindlicher Teflonbecher, welcher über einen Rührknochen verfügt, siehe *Abb. 36*.



Abb. 36: Druckbehälter zur Polymersynthese.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

^1H -NMR Spektren wurden mit einem Varian 400-NMR Spektrometer bei 399,66MHz aufgenommen und mit $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ referenziert. Eine Relaxationsverzögerung von 10s und 45° Impuls wurde für die Aufzeichnung der ^1H -NMR Spektren verwendet.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) wurde durchgeführt um das Gewichts- bzw. Zahlenmittel des Molekulargewichts und den Polydispersionsindex ($\text{PDI} = M_w/M_n$) ermitteln zu können, wobei Tetrahydrofuran als Lösemittel verwendet wurde. Die folgende Anordnung kam zum Einsatz: Merck Hitachi L6000A Trennsäulen von Polymer Laboratories Ltd., 100Å, 500Å; PSS 10 4. Ein Photodiodenarraydetektor 996 von Waters Ltd., 190-800 nm, Auflösung 1,2nm; 3-dim. Spektren Differentialrefraktometer 410 von Waters Ltd. Zur Kalibrierung wurden Polystyrol Standards herangezogen, die bei Polymer Standard Service (D) bezogen wurden.

Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR)

FT-IR Spektren wurden mit einem Perkin Elmer „Spektum One“ Spektrometer aufgenommen (Spektralbereich zwischen 4000 und 450cm^{-1} , Auflösung 1cm^{-1}). Alle Messungen wurden im Transmissionsmodus durchgeführt. FT-IR Mikroskopmessungen wurden mit einem Perkin Elmer „Autolmage“ Gerät aufgenommen.

UV/Vis

UV/Vis Spektren wurden mit einem Varian Cary 50 UV/Vis Spektrometer aufgezeichnet. Alle Spektren wurden in Absorption gemessen.

Kleinwinkelstreuung (SAXS)

Für die SAXS-Messungen, die am Materials Center Leoben durchgeführt wurden, wurde ein SAXS Messsystem bestehend aus den folgenden Komponenten verwendet:

- Röntgenquelle
- Kollimationssystem zur Strahlformung (Länge 140cm)
- Probenkammer
- Detektor

Im Folgenden wird der Aufbau des verwendeten Gerätes, eines Bruker Nanostars (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany), beschrieben:

Das Messsystem besteht aus einer Röntgenquelle Incoatec: microfocus source (ImS): 30W (Cu-K α : 45kV / 650mA) und einer Montell multilayer optic. Die Detektion erfolgt mit dem Detektor Bruker AXS Vantec-2000 (position sensitive area detector).

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde mit einem Mettler Toledo TGA/DSC STAR-System durchgeführt. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich von 25°C bis 900°C mit einer Heizrate von 12K/min charakterisiert. Der Probenraum wurde während der gesamten Messung mit einem gleichmäßigen Stickstoffstrom (50mL/min) gespült.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopie wurde mit einer ZEISS "Auriga® - CrossBeam® Workstation" mit einem in Lens Sekundärelektronendetektor und einem Rückstreuelektronendetektor durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 2,0kV und der Arbeitsabstand betrug 3,9 bis 4,2mm. Des Weiteren wurden Messungen mit einem ZEISS "Ultra 55" Rasterelektronenmikroskop mit einem in Lens Sekundärelektronendetektor ausgeführt, wobei die Beschleunigungsspannung 5,0kV und der Arbeitsabstand 2,0 bis 3,8mm betrug.

Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie wurde mit einem NANOSURF "Flex AFM", mit Spitzen welche eine Resonanzfrequenz von 190kHz und eine konstante Kraft von 48N/m aufweisen, ausgeführt.

Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Olympus "BX 51" Mikroskop angefertigt.

Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC)

Die thermische Analyse wurde an einem Perkin Elmer "Pyris Diamond" Kalorimeter, welches mit einem Perkin Elmer „CCA7 cooling system“ (Zirkulation von flüssigem Stickstoff) ausgestattet ist, durchgeführt. Die Messungen wurden unter einem Stickstofffluss von 20mL/min und einer Heizrate von 10°C/min bzw. 20°C/min durchgeführt. Die Glasübergangstemperatur T_g wurde als Mittelpunkt der Wärmekapazitätsänderung (Tangentenmethode)⁽¹⁵²⁾ angenommen.

Profilometermessungen

Die Schichtdickenmessungen wurden am Joanneum Research in Weiz, mit einem "Detak 150 stylus" Profilometer der Fa. Veeco (USA) ausgeführt. Der Spitzenradius betrug 12,5µm und der Messbereich 400µm. Die Auflösung entsprach 0,133µm je Probe.

Zentrifuge

Die N₃-NP mit m-PEG Hülle wurden mit der Zentrifuge der Fa. Thermo Scientific Heraeus Labofuge 300 abzentrifugiert. Dazu wurden folgende Einstellungen verwendet: 3500 U/min, 5min.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an der Universität Wien von Johann Theiner mit einem Perkin Elmer "2400 CHNS Elemental Analyzer" durchgeführt. Die Proben wurden bei etwa 1100°C vollständig verbrannt und auf die elementaren Gase CO₂, H₂O, N₂ und SO₂ reduziert. Diese wurden mittels Gaschromatographie detektiert und quantifiziert.

Oberflächenbehandlung mittels Coronaentladung

Die Coronabehandlungen wurden mit einer Anlage der Fa. Ahlbrandt System (D) des Typs „TG 3001“ durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Coronadosis von $D = 105W \cdot \text{min}/\text{m}^2$ beaufschlagt. Es wurde eine Leistung von 650W, eine Bahngeschwindigkeit von 12m/min und ein Elektrodenabstand zur Probenoberfläche von 3mm verwendet.

3.19 Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheit
1,3-Butadien	Fluka	≥99,5%
1-Dodecanthiol	Aldrich	≥98%
1-Naphtylchlorid	Sigma Aldrich	97%
2-Aminoethanthiol (Cysteamine hydrochloride)	Sigma Aldrich	98%
3-Propylamin funktionalisierte Silica Nanopartikel	Sigma Aldrich	97%
4-Phenylazidisothiocyanat	Sigma Aldrich	97%
4-Vinylbenzylchlorid	Aldrich	90 %
Aceton	Roth	≥99,5 %
Ammoniumthiocyanat	Sigma Aldrich	≥ 97,5%
Anisol	Sigma Aldrich	99,7
Azo-bis-isobutyronitril	Acros Organics	≥99%
Benzoylchlorid	Sigma Aldrich	99%
Cyclohexan	Roth	>99,5%
Dichlormethan	Roth	>99,5%
endo,exo-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarboxylsäure, dimethylester	Sigma Aldrich	97%

Experimentelles

Essigsäureethylester	Fluka	>99,5%
Ethanol absolut	Sigma Aldrich	99,9%
Kaliumperoxodisulfat	Sigma Aldrich	≥99%
Kieselgel 60	Roth	k. A.
Methanol	J.T.Baker	99,8%
Methylhexahydrophthalanhydrid	k.A.	k.A.
Natriumdodecylsulfat	Fluka	≥99%
Poly(4-vinylphenol)	Sigma Aldrich	k.A.
Polyethylenglykolmonomethylether ($M_n=550\text{g mol}^{-1}$)	Sigma Aldrich	k.A.
Pyridin	Sigma Aldrich	Chromosolv
Schwefelsäure	Sigma Aldrich	95 – 97 %
Tetrachloridogoldsäure	Sigma Aldrich	> 99,9%
Tetrahydrofuran, wasserfrei	Sigma Aldrich	≥ 99,9%
Toluol	Roth	≥ 99,8%
Trinatriumcitrat-dihydrat	Sigma Aldrich	k. A.
Ethylvinylether	Sigma Aldrich	98%
Wasserstoffperoxid	Sigma Aldrich	≥ 30%

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese, Charakterisierung und Photoreaktionen der Polymere basierend auf Poly(4-vinylphenol)

Die photoreaktiven Polymere Poly(4-benzoyloxystyrol) (PVP-BZ) und Poly(4-naphthoyloxystyrol) (PVP-NA) lassen sich über polymer analoge Reaktionen herstellen. Ausgehend von Poly(4-vinylphenol) ($M_w=13600\text{g/mol}$, $\text{PDI}=2,5$) wurde PVP-BZ über eine Veresterung mit Benzoylchlorid und Pyridin als Katalysator erhalten. Die Herstellung von PVP-NA wurde durch die Verwendung von Naphthoylchlorid erreicht. Beide Polymere wurden mit hohen Ausbeuten von 83% bzw. 70% synthetisiert. Die Polymere wurden anschließend mittels $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, UV/Vis, GPC und DSC charakterisiert.

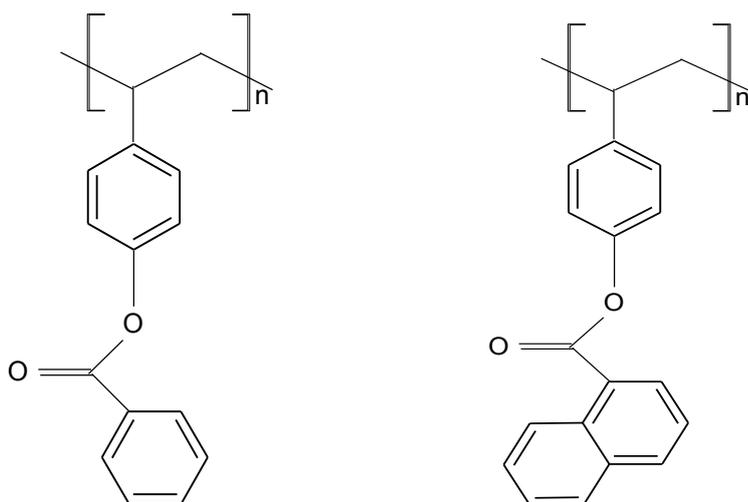


Abb. 37: Strukturformeln der Derivate von Poly(4-vinylphenol), links: PVP-BZ, rechts: PVP-NA.

Bei Bestrahlung mit UV-Licht zeigen die Estergruppen, welche in PVP-BZ und PVP-NA enthalten sind, eine Photo-Fries Umlagerung zu den entsprechenden o-Hydroxyketonen, siehe Abb. 38 und Abb. 39.

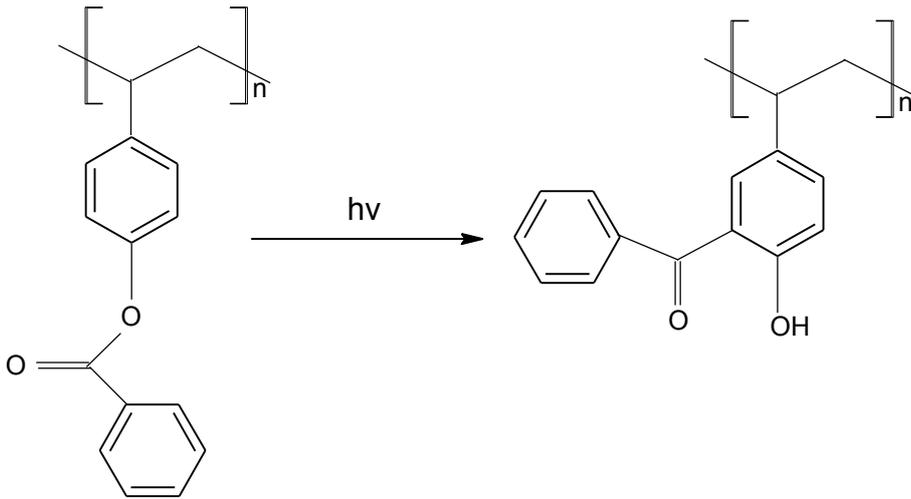


Abb. 38: Photo-Fries Umlagerung von PVP-BZ.

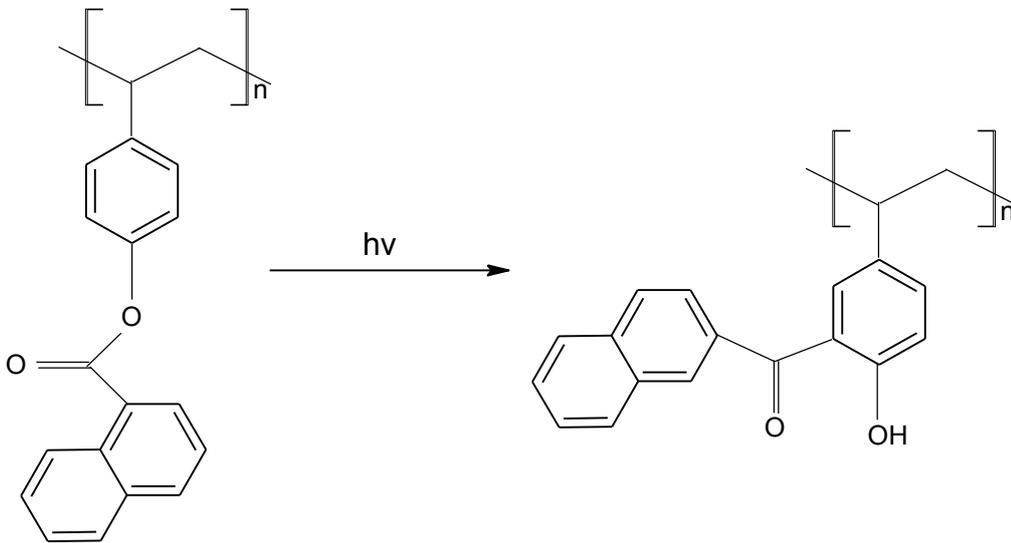


Abb. 39: Photo-Fries Umlagerung von PVP-NA.

Durch diese signifikante Änderung in der chemischen Struktur der Seitenkette, ist es durch spektroskopische Methoden wie UV/Vis und FT-IR Spektroskopie möglich, die Photoisomerisierung zu verfolgen.

Abb. 40 zeigt das UV Spektrum von PVP-BZ vor und nach Belichtung. Der Polymerfilm absorbiert Licht bis 300nm mit einem Absorptionsmaximum bei 230nm. Die UV Absorption in diesem Bereich entspricht dem Phenyl-Chromophor, welcher die typischen π - π^* Übergänge zeigt. Die Esterbande selbst absorbiert schwach bei etwa 190nm (π - π^*) und bei 270nm (n - π^*), hingegen zeigt die C=C

Doppelbindung die π - π^* Übergänge durch Absorption bei ungefähr 200nm. Eine Bestrahlung mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 254nm führt zu einer erhebliche Zunahme der Absorption im Bereich von 250nm-400nm, und geht mit dem Auftreten von zwei Maxima bei 260nm und 355nm einher. Diese Veränderungen sind durch die Bildung aromatischer Hydroxyketoneinheiten charakterisiert und sind den jeweiligen π - π^* und n - π^* Orbitalübergängen zugeordnet. Darüber hinaus kann eine moderate Abnahme der Absorption bei $\lambda < 250$ nm und eine Verminderung der Absorption bei 230nm beobachtet werden.

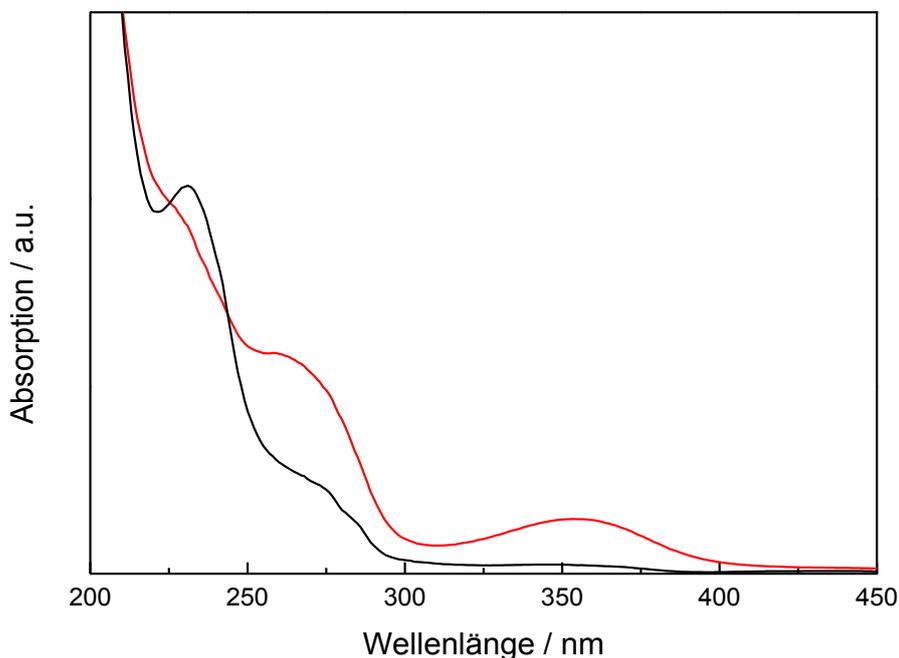


Abb. 40: UV/Vis Spektrum von PVP-BZ vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=254$ nm und der Bestrahlungsenergie von $5,47$ J/cm².

In einer ähnlichen Art und Weise wurde die Photoreaktion von PVP-NA untersucht. In diesem Fall wurde monochromatische Strahlung von 313nm in den Experimenten verwendet. Die UV-Absorptionsspektren von PVP-NA vor und nach der Belichtung sind in Abb. 41 ersichtlich. Der Polymerfilm absorbiert Licht bis zu einer Wellenlänge $\lambda=350$ nm mit einem Absorptionsmaximum bei 305nm. Durch die Bestrahlung ist ein leichter Anstieg der Absorption im Bereich von 210nm-240nm und ein signifikanter Anstieg im Bereich von 250nm-295nm ersichtlich. Darüber hinaus absorbiert der Polymerfilm Licht bis zu einer Wellenlänge von 400nm, während sich das Maximum bei 305nm verringert, siehe Abb. 41.

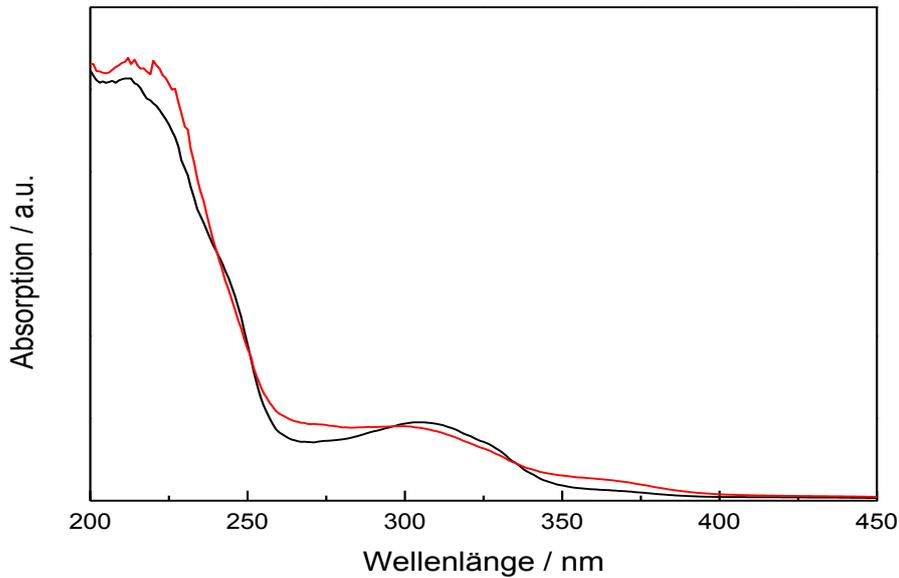


Abb. 41: UV/Vis Spektrum von PVP-NA vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=313\text{nm}$ und der Bestrahlungsenergie von $2,22\text{J}/\text{cm}^2$ pro Einheit.

Die quantitative FT-IR Spektroskopie ist eine weitere Methode um die Photoreaktion der beiden Poly(4-vinylphenol)derivate zu verfolgen, da die funktionellen Gruppen sowohl im Edukt (d.h. die Estergruppe) als auch im erwarteten Photo-Fries Produkt (d.h. das Hydroxyketon) gut aufgelöste Signale im Infrarotbereich zeigen. Abb. 42 und Abb. 43 zeigt die Infrarotspektren von unbelichteten und belichteten PVP-BZ und PVP-NA Filmen. In den Spektren der nicht belichteten Filme ist das Signal bei circa 1730cm^{-1} (C=O Streckschwingung) typisch für die Estergruppen. Nach der Belichtung verringert sich diese Schwingungsbande erheblich und stattdessen entsteht eine neue Bande bei 1630cm^{-1} welche der Entstehung von o-Hydroxyketonen zuzuordnen ist⁽¹⁵³⁾.

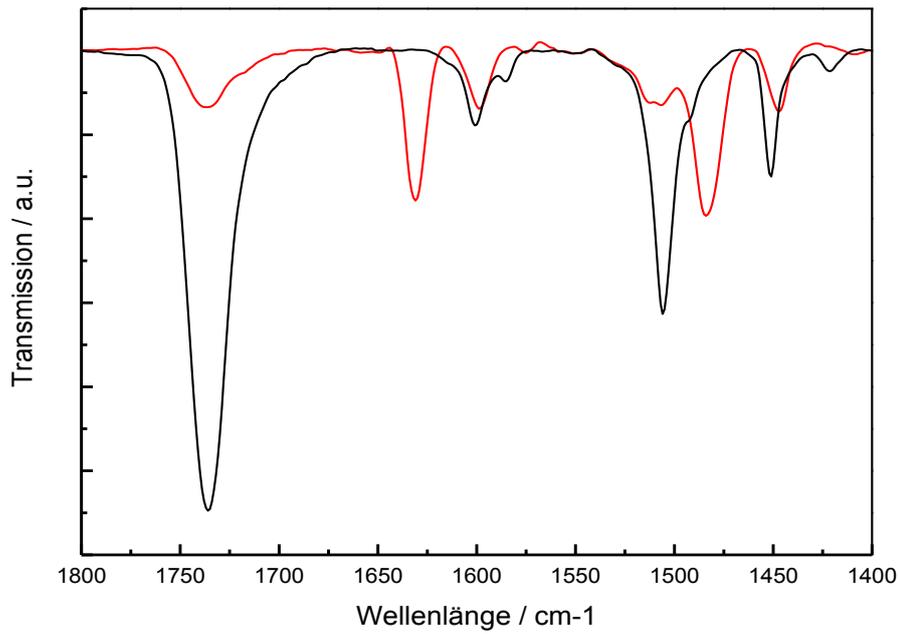


Abb. 42: FT-IR Spektrum von PVP-BZ vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=254\text{nm}$ und der Bestrahlungsenergie von $5,47\text{J}/\text{cm}^2$.

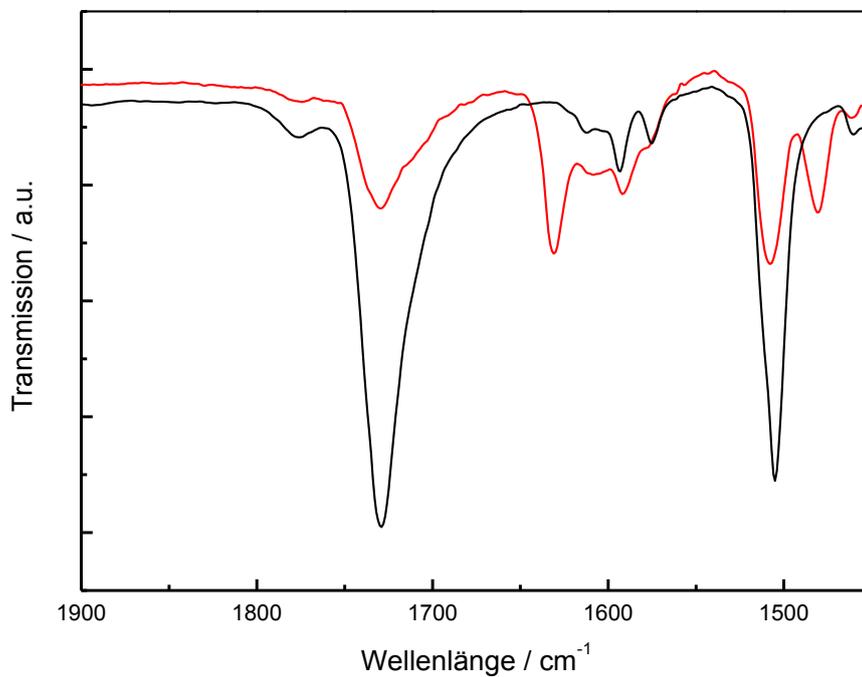


Abb. 43: FT-IR Spektrum von PVP-NA vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=313\text{nm}$ und der Bestrahlungsenergie von $2,22\text{J}/\text{cm}^2$ pro Einheit.

Es konnte gezeigt werden, dass die Synthese von Poly(4-benzoyloxystyrol) als auch Poly(4-naphthoyloxystyrol) mit hohen Ausbeuten durchgeführt werden konnte und auch die Photoreaktionen der beiden Polymere mittels UV/Vis Spektroskopie als auch FT-IR Spektroskopie gut nachzuverfolgen ist.

4.2 Synthese, Charakterisierung und Photoreaktionen der Polymere basierend auf 4-Vinylbenzylthiocyanat

4.2.1 Poly(styrol-co-4-vinylbenzylthiocyanat)

Das photoreaktive Copolymer PS-co-VBT wurde von Markus Grinschgl ⁽¹⁴²⁾ in seiner Bakkalaureatsarbeit, wie in *Abb. 44* dargestellt, synthetisiert und charakterisiert ⁽¹⁰⁾. Da zu diesem Kapitel auch eine gemeinsame Publikation „*Patterned immobilization of silicon dioxide nanoparticles on the surface of a photosensitive polymer*“ ⁽¹⁸⁹⁾ vorliegt, sind auch diese Ergebnisse dargestellt.

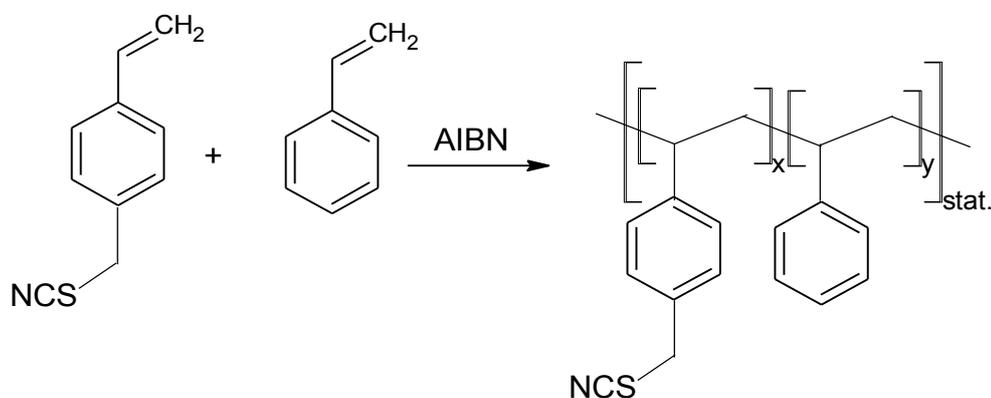


Abb. 44: Copolymerisation von Styrol und VBT.

Sowohl die Ausbeute, die molare Zusammensetzung und die durchschnittliche Molmasse der Copolymere wurden für unterschiedliche Monomerverhältnisse von Styrol und VBT (0,8/0,2, 0,5/0,5, 0,2/0,8) bestimmt. Die Ausbeuten der Copolymerisationsreaktionen von Styrol und VBT sind in *Tabelle 2* angeführt. Es wird gezeigt, dass die Gesamtausbeute mit abnehmendem Styrol/VBT Verhältnis unter identischen Reaktionsbedingungen zunimmt. Die Copolymere wurden mit ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert, um den Gehalt an Styrol und VBT ermitteln zu können, siehe *Tabelle 2*.

Tabelle 2: Ausbeute der Copolymerisationen und molare Verhältnisse von VBT und Styrol bei der Copolymerisation bzw. in den Copolymeren.

Co-Polymerisation	Ausbeute [%]	$F = \frac{M_{VBT}}{M_S}$	$f = \frac{m_{VBT}}{m_S}$	$\frac{F * (f - 1)}{f}$	$\frac{F^2}{f}$
0,8 mol Styrol/0,2 mol VBT	10	0,25	0,45	-0,306	0,139
0,5 mol Styrol/0,5 mol VBT	24	1,00	1,63	0,387	0,613
0,2 mol Styrol/0,8 mol VBT	29	4,00	7,33	3,455	2,182

Aus diesen Daten konnten, gemäß Fineman und Ross ⁽¹⁵⁴⁾, die Copolymerisationsparameter der Monomeren Styrol (r_S) und VBT (r_{VBT}) berechnet werden. Des Weiteren sind die Molverhältnisse von 4-Vinylbenzylthiocyanat (VBT) und Styrol (S), sowohl im Polymerisationsprozess, als auch im Copolymer angeführt.

Für die Berechnung wurden folgende Beziehungen verwendet:

M_{VBT} = molare Konzentration der VBT Einheiten im Reaktionsgemisch

M_S = molare Konzentration der Styrol Einheiten im Reaktionsgemisch

m_{VBT} = molarer Anteil von VBT Einheiten im Copolymer

m_S = molarer Anteil von Styrol Einheiten im Copolymer

Aus den Ausdrücken $F = \frac{M_{VBT}}{M_S}$ (Gleichung VII) und

$f = \frac{m_{VBT}}{m_S}$ (Gleichung VIII) wurden die Ausdrücke

$\frac{F * (f - 1)}{f}$ (Gleichung IX) und

$\frac{F^2}{f}$ (Gleichung X) berechnet.

Abbildung 45 zeigt die graphische Fineman-Ross Darstellung für die $F^*(f-1)/f$ gegen F^2/f aufgetragen wird - es ergibt sich eine lineare Beziehung. Die Copolymerisationsparameter von VBT und Styrol werden von dieser Darstellung abgeleitet, bei der r_{VBT} der Steigung der Regressionsgeraden und r_{S} dem Ordinatenabschnitt entspricht. Die Auswertung ergab $r_{\text{VBT}} = 1,87$ und $r_{\text{S}} = 0,65$. Daraus lässt sich folgern, dass in die wachsende PS-co-VBT Kette, bevorzugt VBT Einheiten eingebaut werden.

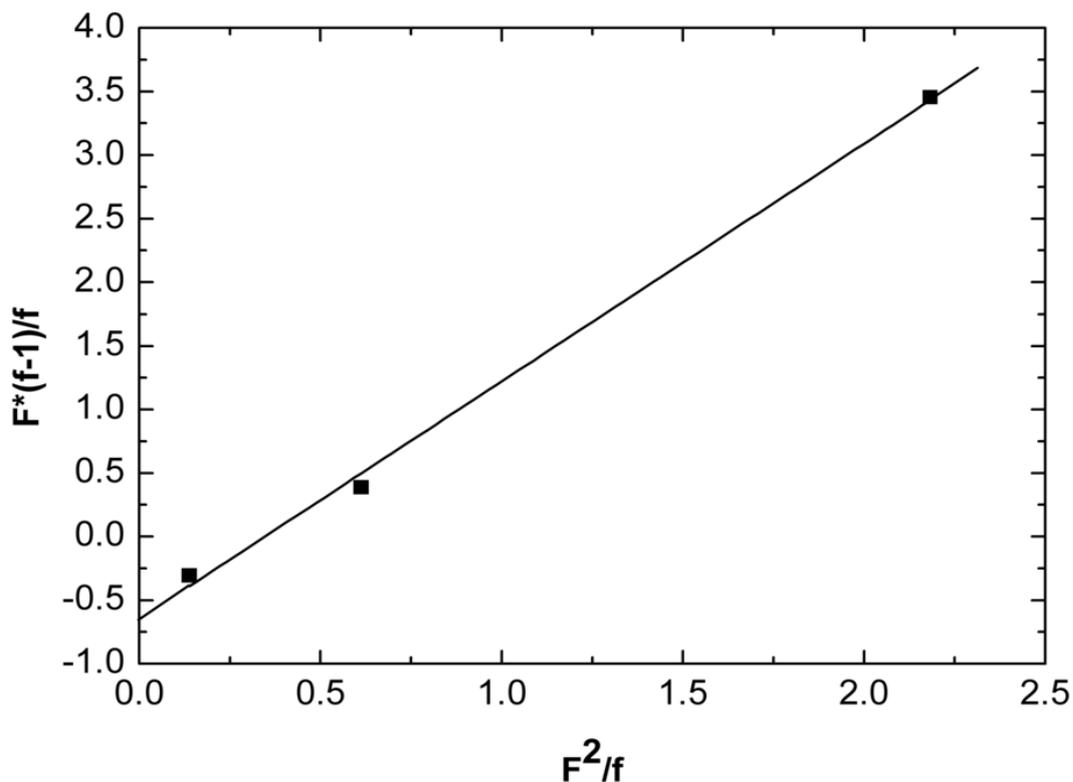


Abb. 45: Fineman-Ross Darstellung für die Copolymerisation von VBT und Styrol.

Die Copolymere zeigten eine hervorragende Filmbildung (optisch transparente Filme) unter der Verwendung von Anisol als Lösemittel. Alle weiteren Versuche wurden mit einem Copolymer durchgeführt, welches ein molares Verhältnis VBT zu Styrol von 1,62/1 hatte (62 mol.-% VBT Einheiten).

Photoreaktion von PS-co-VBT

Die aromatischen VBT Einheiten im Monomer absorbieren bei 254nm stark. Durch Bestrahlung mit UV-Licht ist eine Photo-Isomerisierung der SCN Einheiten im Copolymer PS-co-VBT zu NCS Einheiten zu beobachten.

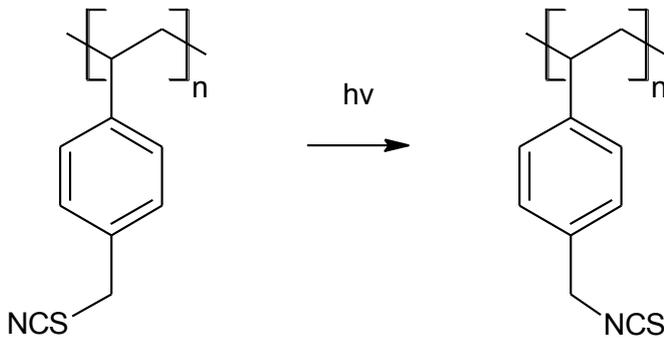


Abb. 46: Photo- Isomerisierung des Copolymers PS-co-VBT.

In allen Experimenten wurde die Photoreaktion mit Licht der Wellenlänge $\lambda=254\text{nm}$ unter Stickstoffatmosphäre angeregt. Die Schutzgasatmosphäre verhindert eine unerwünschte Photooxidation des Polymerfilms, welche zu einer Bildung von Aldehydgruppen, ausgehend von Benzylradikalen, führen würde. Diese Gruppen würden alle nachfolgenden Oberflächenreaktionen stören.

Aufgrund der signifikanten Änderung der chemischen Struktur der Seitenkette des Copolymers, konnte die Photo-Isomerisierung leicht durch spektroskopische Methoden, wie z.B. FT-IR Spektroskopie verfolgt werden. *Abbildung 47* zeigt die detaillierten FT-IR Spektren von PS-co-VBT vor und nach Bestrahlung mit UV Licht von 254nm.

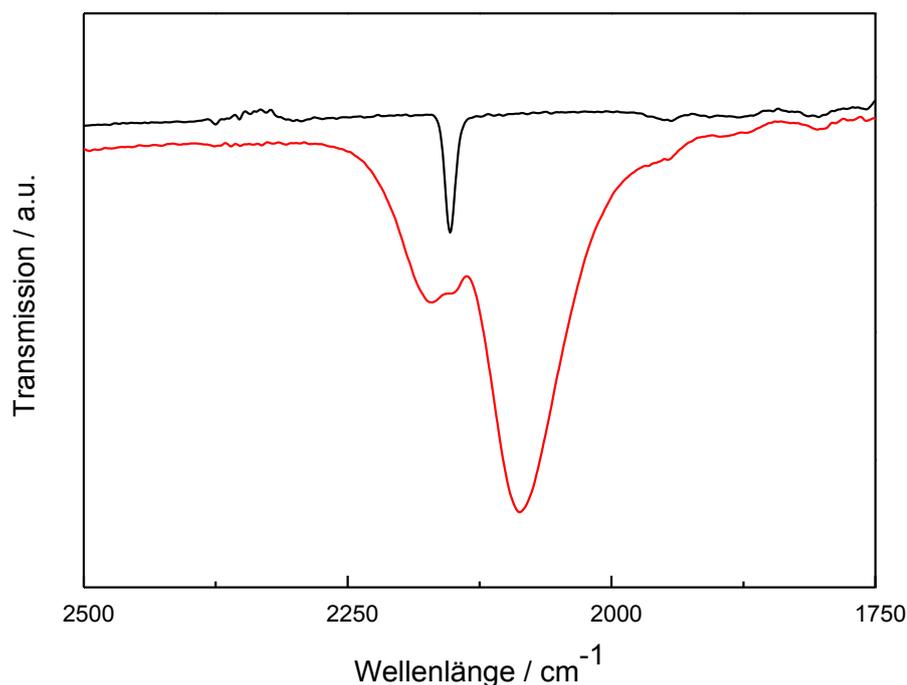


Abb. 47: FT-IR Spektren des Copolymers PS-co-VBT vor (schwarz) und nach Belichtung (rot) mit UV-Lichte der Wellenlänge 254nm.

Es ist deutlich zu erkennen das die Bande der $SC \equiv N$ Dreifachbindung bei 2153cm^{-1} abnimmt und zwei neue Banden bei 2180cm^{-1} und 2095cm^{-1} entstehen, die auf die Vibration der kumulierten Doppelbindung der $N = C = S$ Gruppe zurückzuführen sind⁽¹⁴⁾.

Um für die nachfolgenden Versuche die optimale Belichtungszeit zu ermitteln, wurden Versuche mit unterschiedlichen Belichtungszeiten durchgeführt. Die Reaktionskinetik (Abb. 48) hat gezeigt, dass die Isomerisierung nach 2 Minuten nahezu vollständig abgeschlossen ist.

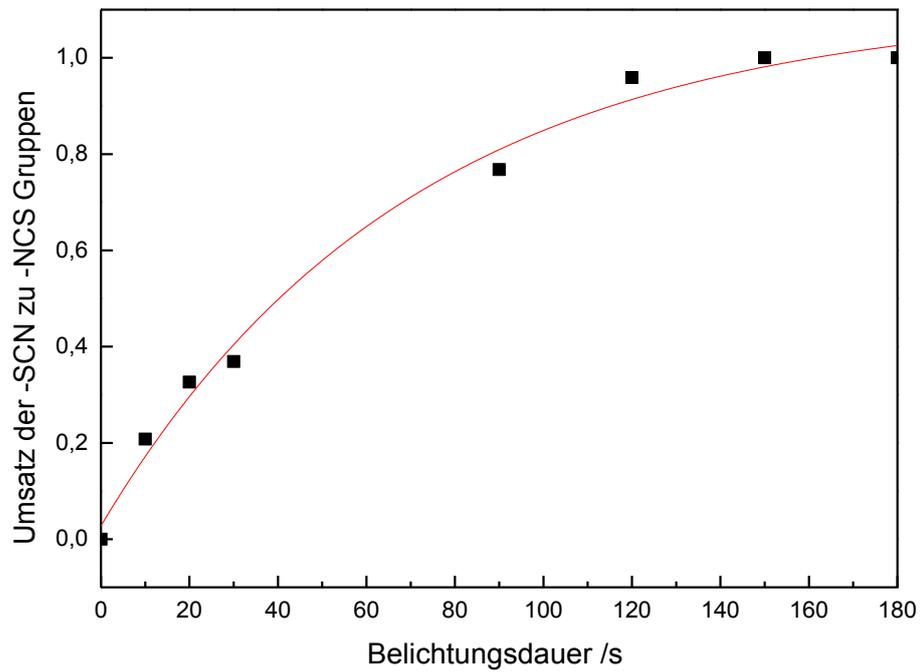


Abb. 48: Reaktionskinetik der Photoisomerisierung (SCN→NCS); Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=254\text{nm}$ und der Bestrahlungsenergie von $5,47\text{J}/\text{cm}^2$.

4.2.2 Poly(butadien-co-4-vinylbenzylthiocyanat)

Die Synthese des photoreaktiven Copolymers PB-co-VBT wurde mit unterschiedlichen Reaktionsansätzen (siehe *Tabelle 4*) durchgeführt, da sich herausstellte, dass die Löslichkeit des Copolymers begrenzt war. Für Ansatz I wurde eine Emulsion aus 1,5g Vinylbenzylthiocyanat, 133mg Natriumdodecylsulfat (NDS), welches als Emulgator fungiert, 5mg Kaliumperoxodisulfat, welches als Initiator fungiert und 3mL H₂O_{dest.} hergestellt. Da 1,3-Butadien bei Raumtemperatur als Gas vorliegt, wurde es für die Co-Polymerisation mittels Kondensation in den flüssigen Zustand überführt. Die Emulsion, die wie oben beschrieben hergestellt wurde, wurde in den Laborautoklaven überführt, 20min mit Stickstoff gespült und gerührt. Anschließend wurde das Gemisch mit flüssigem Stickstoff eingefroren und es erfolgte die Zugabe von 1mL Butadien und 15µL Dodecylmercaptan, welches als Regler fungiert. Der Autoklav wurde verschlossen und für 12 Stunden mittels Heizbad auf 50°C aufgeheizt. Da nach dem Öffnen des Reaktors bei Ansatz I ein Geruch nach Butadien wahrnehmbar war, der auf eine unvollständige Butadienumsetzung hindeutete, wurde eine Versuchsreihe zur Abhängigkeit der Reaktorinnentemperatur von der Heizbadtemperatur durchgeführt, da in der Literatur eine Reaktorinnentemperatur von 50°C für die vollständige Copolymerisation angegeben ist. Um die Abhängigkeit der Innentemperatur zur Heizbadtemperatur ermitteln zu können, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, deren Ergebnisse in *Tabelle 3* zusammengefasst sind.

Tabelle 3: Gegenüberstellung Heizbad- bzw. Reaktortemperatur.

Heizbadtemperatur / °C	Reaktortemperatur / °C
55	44
60	47
65	50

Aufgrund der neuen Erkenntnisse wurde Ansatz II mit einer höheren Heizbadtemperatur und einer längeren Reaktionsdauer ausgeführt. Außerdem wurde die Initiatormenge von 5mg auf 6,7mg erhöht um eine bessere Copolymerisationsausbeute zu erhalten. Ansatz II ergab ein dehnbares

Ergebnisse und Diskussion

Polymeragglomerat das in den getesteten Lösemitteln (Dichlormethan, Chloroform, Anisol und Acetonitril) nicht löslich war und auch nach Tagen nur ein leichtes Anquellen zeigte. Die Ansätze III-VIII wurden deshalb statt mit H₂O mit einer Pufferlösung, bestehend aus Na₂CO₃ und NaHCO₃ mit pH 9,6, synthetisiert. Des Weiteren wurde die Reaktionszeit von 16 Stunden bis auf 4,5 Stunden reduziert, die Reglermenge variiert und in Ansatz VIII auch die Initiatormenge reduziert. Trotz der Änderungen in der Synthese gelang es nicht, ein lösliches Copolymer herzustellen. Einzig Ansatz IX zeigte eingeschränkte Löslichkeit in Dichlormethan.

Tabelle 4: Polymerisationsansätze für die Emulsionscopolymerisation von PB-co-VBT.

Ansatz	Reaktionszeit / Stunden	Heizbad temperatur / °C	Puffer (pH 9,6) / mL	H ₂ O / mL	VBT / g	Regler / µL	Initiator / mg	NDS / mg	Butadien / mL
I	12	50		3	1,5	15	5,0	133	1
II	15,5	70		5,3	1,0	16	6,7	133	1
III	16	65	5,4		1,0	16	6,7	133	2
IV	12	65	5,4		1,0	16	6,7	133	2
V	10,5	65	5,4		1,0	16	6,7	133	2
VI	10	65	5,4		1,0	32	6,7	133	2
VII	5	65	5,4		1,0	32	6,7	133	2
VIII	4,5	55	4,5		0,85	30	5,6	133	2
IX	5	60		5,4	1,0	32	6,7	133	2

Es lässt sich daher darauf schließen, dass der Einsatz einer Pufferlösung auf die Synthese nicht den gewünschten Effekt zeigt, und die Pufferlösung die Vernetzung des Copolymers nicht entscheidend beeinflusst. Durch die schwierig zu kontrollierenden Bedingungen im Inneren des Laborautoklaven ist eine kontrollierte Reaktionsführung nahezu unmöglich und es kommt zu einer starken Vernetzung des PB-co-VBT.

Ansatz IX konnte in deuteriertem Chloroform gelöst und mit einem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum analysiert werden, siehe *Abb. 49*.

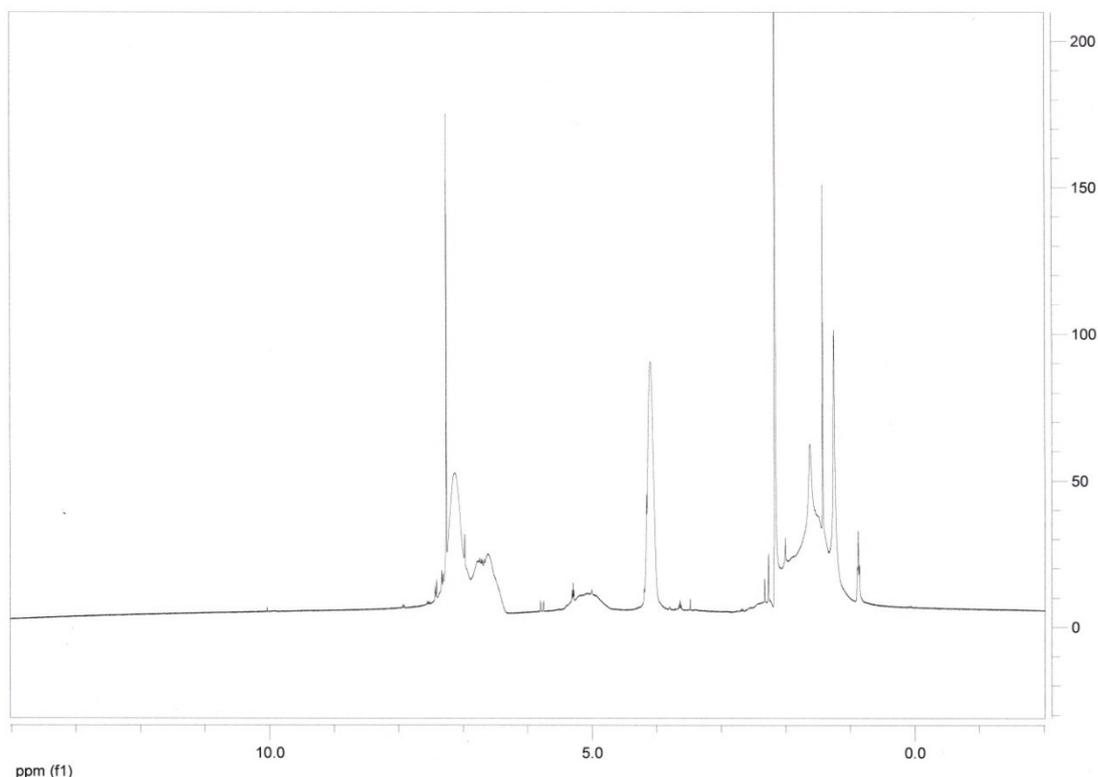


Abb. 49: NMR Spektrum des PB-co-VBT aus Ansatz IX.

Die aromatischen Wasserstoffatome des Phenylrings des Vinylbenzylthiocyanats sind im Bereich von 6,5 bis 7,5ppm ersichtlich. Die $-\text{CH}_2\text{NCS}$ Gruppe ist hingegen den Peaks bei 4,0 bis 4,1ppm zuzuordnen. Zwischen 4,8 und 5,6ppm sind mittel- und endständige Gruppen des Butadiens detektierbar.

Aus dem Integral der Peak-Flächen des NMR Spektrums konnte die Zusammensetzung des Copolymers berechnet werden. Durch die Überlagerung der Peaks welche dem Butadien zuzuordnen sind, konnte keine Auftrennung in 1,2- bzw. 1,3-Butadien vorgenommen werden. Jedoch ließ sich der Gesamtanteil von Butadien und VBT bestimmen, welcher einem molaren Verhältnis von 69mol.-% Vinylbenzylthiocyanat und 31mol.-% Butadien entspricht.

4.3 Synthese und Charakterisierung von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbonsäuredimethylester) (PNDME)

Zu einer Lösung von (±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbonsäuredimethylester in THF wurde 2mL Katalysatorlösung (Grubbs Katalysator der 3. Generation gelöst in THF) zugegeben und bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Das molare Verhältnis von Katalysator zu Monomer betrug 1:500.

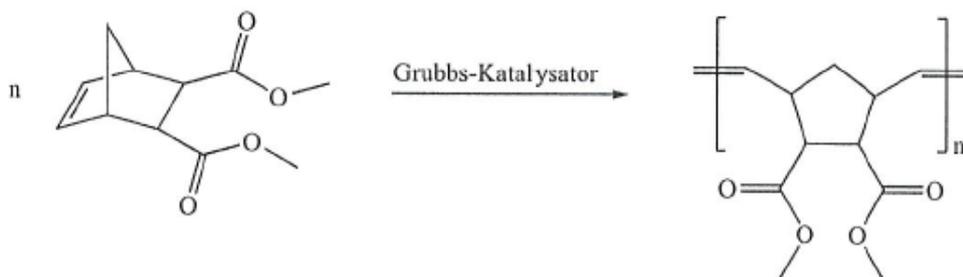


Abb. 50: Synthese von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbonsäuredimethylester).

Die Polymerisation wurde mit einer hohen Ausbeute von knapp 81% durchgeführt und das erhaltene Polymer wurde mit $^1\text{H-NMR}$, FT-IR und GPC analysiert.

4.4 Charakterisierung der Goldnanopartikel (Au-NP)

Die in diesem Kapitel dargestellten Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing. Martina Gassner ausgeführt, und sind auch in ihrer Masterarbeit „*Synthese, Charakterisierung und Immobilisierung von Gold-Nanopartikeln auf photoreaktiven Polymeren*“⁽¹³⁾ beschrieben.

4.4.1 SAXS-Messungen an Goldnanopartikeln

4.4.1.1 Größenbestimmung der Au-NP

Die, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, hergestellten Goldpartikel wurden mittels Röntgen-Kleinwinkelstreuung vermessen. Die Messungen wurden mit der unter Kapitel 3.18 beschriebenen SAXS-Anlage der Firma Bruker AXS durchgeführt. Dazu wurde Goldlösung in 1,5mm Röntgenkapillaren eingefüllt, die Kapillare wurde durch Abschmelzen verschlossen und anschließend in den Probenhalter gestellt, welcher in der Probenkammer montiert wurde. Um eine Untergrundkorrektur durchführen zu können wurde eine Referenzprobe, Kapillare mit destilliertem Wasser, ebenfalls vermessen. Eine schematische Darstellung des SAXS-Aufbaus ist in *Abb. 51* ersichtlich.

Es ist zu beachten, dass jede Setup-Änderung, wie z.B. Änderung des Probenhalters, eine Kalibration des Probenabstands erforderlich macht.

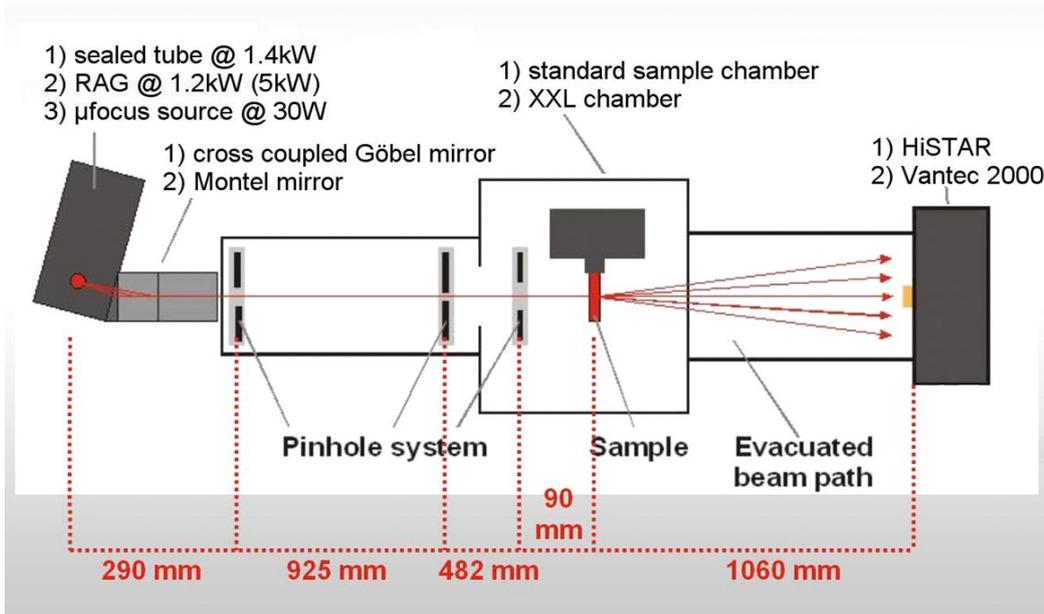


Abb. 51: 3-Blenden-Geometrie basierend auf der Idee von Prof. Jan Skov Pedersen, Univ. Aarhus, DK.

Der Proben-Detektor Abstand wurde über Debye-Scherrer Linien ⁽¹⁵⁵⁾ ermittelt, die vor dem eigentlichen Messbeginn ermittelt wurden. Um diese Linien zu erhalten, wurde Silberbehenat vermessen und über die Auswertung der charakteristischen Kreise, siehe Abb. 52, bei den Winkeln $2\theta = 1,4^\circ$ und $2\theta = 2,8^\circ$ wurde der Probenabstand eingestellt.

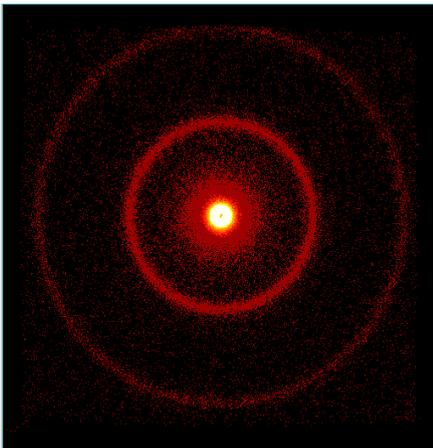


Abb. 52: Streubild einer Messung von Silberbehenat.

4.4.1.2 In-Situ SAXS Messung bei der Au-NP Synthese

Mittels SAXS wurde die Bildung der Goldnanopartikel zusätzlich In-Situ verfolgt. Die dafür nötige Versuchsanlage bestand aus einer PTFE-Messzelle, einer Pumpe, einem Magnetrührer und einem Reaktionsgefäß. Als Verbindungen wurden Schläuche aus PTFE verwendet. Der Versuchsaufbau ist in *Abb. 53* ersichtlich.

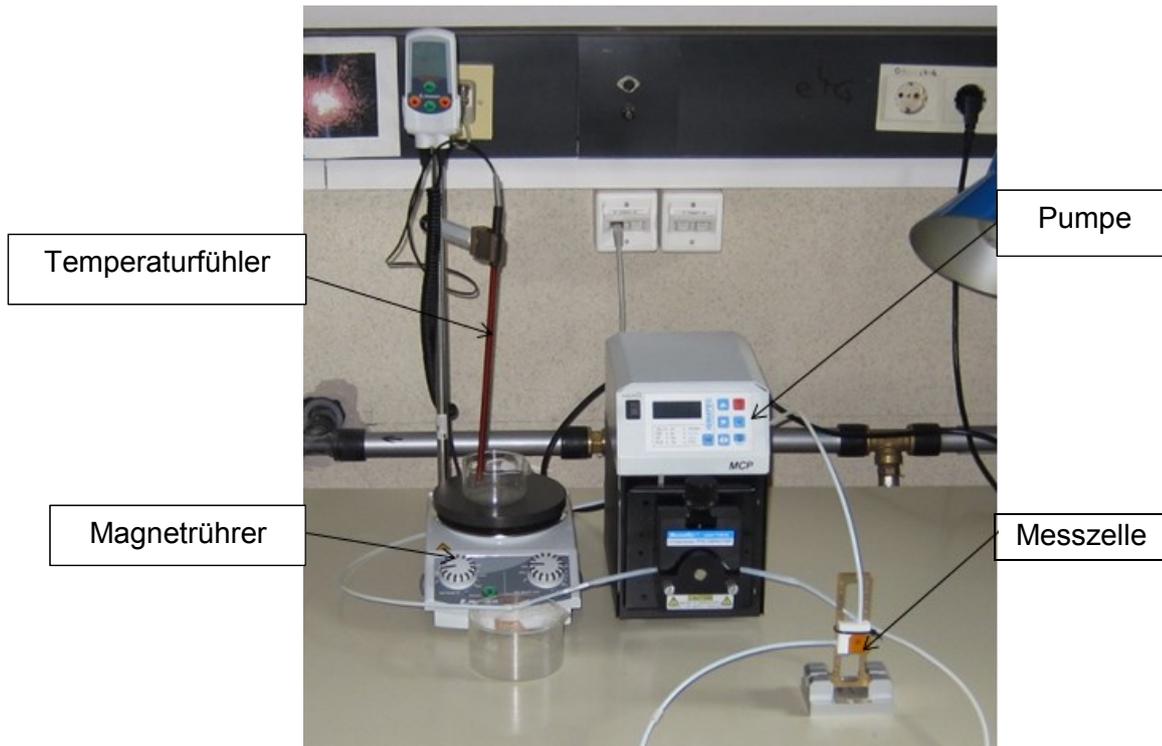


Abb. 53: Versuchsaufbau für die In-Situ Messung der Goldnanopartikel.

Die Messzelle aus PTFE wurde auf einen Probenhalter montiert und in der Probenkammer verschraubt. Die Reaktion wurde außerhalb der Anlage durchgeführt und über die PTFE-Schläuche in die Anlage gepumpt. Die Synthese wurde, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, nach der Turkevich-Methode durchgeführt. Dazu wurde die Lösung aus 100mL dest. Wasser und 36mg $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in einem Erlenmeyerkolben zum Sieden gebracht. Zu Beginn der Reaktion konnte eine hellgelbe Färbung der Lösung beobachtet werden, siehe *Abb. 54*.

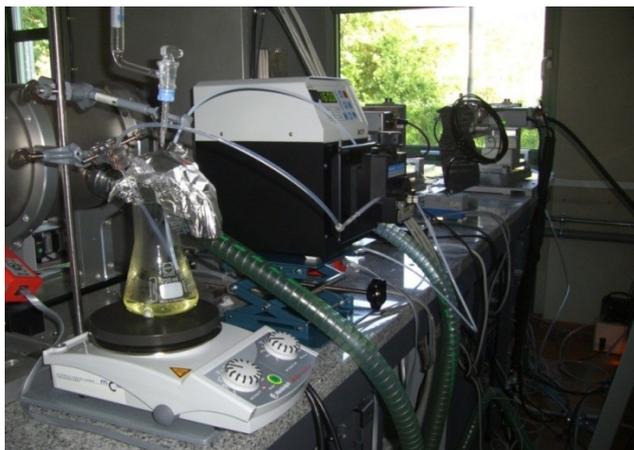


Abb. 54: Reaktionslösung zu Beginn der Synthese.

Bereits während des Aufheizens wurde die Lösung in die Probenkammer gepumpt (160 U/min). Bei Erreichen des Siedepunktes, wurde die Citratlösung (10mg Trinatriumcitrat gelöst in 10mL H₂O_{dest}) zugegeben und die Messserie gestartet. Hierfür wurde ein Setup mit einem Proben-Detektor-Abstand von 640mm und eine Zeitspanne von jeweils 10s je Messung angewendet, wobei ein Farbumschlag von hellgelb zu dunkelblau zu purpurrot zu beobachten war (siehe Abb. 54, Abb. 55, Abb. 56).



Abb. 55: Reaktionslösung kurz nach der Zugabe des Citrates.

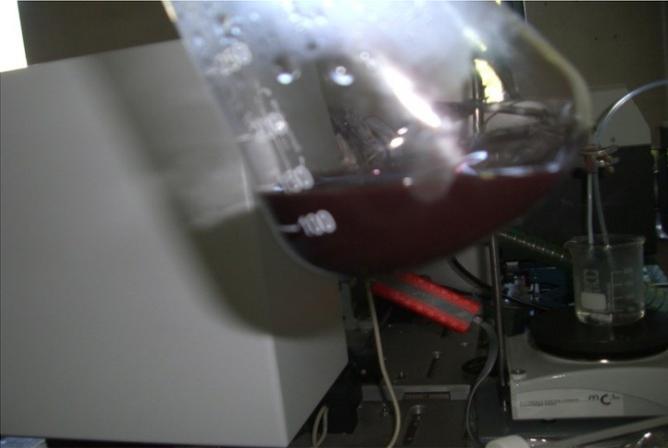


Abb. 56: Reaktionslösung nach vollständiger abgelaufener Synthese.

Abbildung 57 zeigt Streubilder der Au-NP bei den Messzeiten 10, 300 und 1200s. Aus den Streubildern ist ersichtlich, dass das Signal während der Synthese der Nanopartikel, mit zunehmender Reaktionszeit, zunimmt.

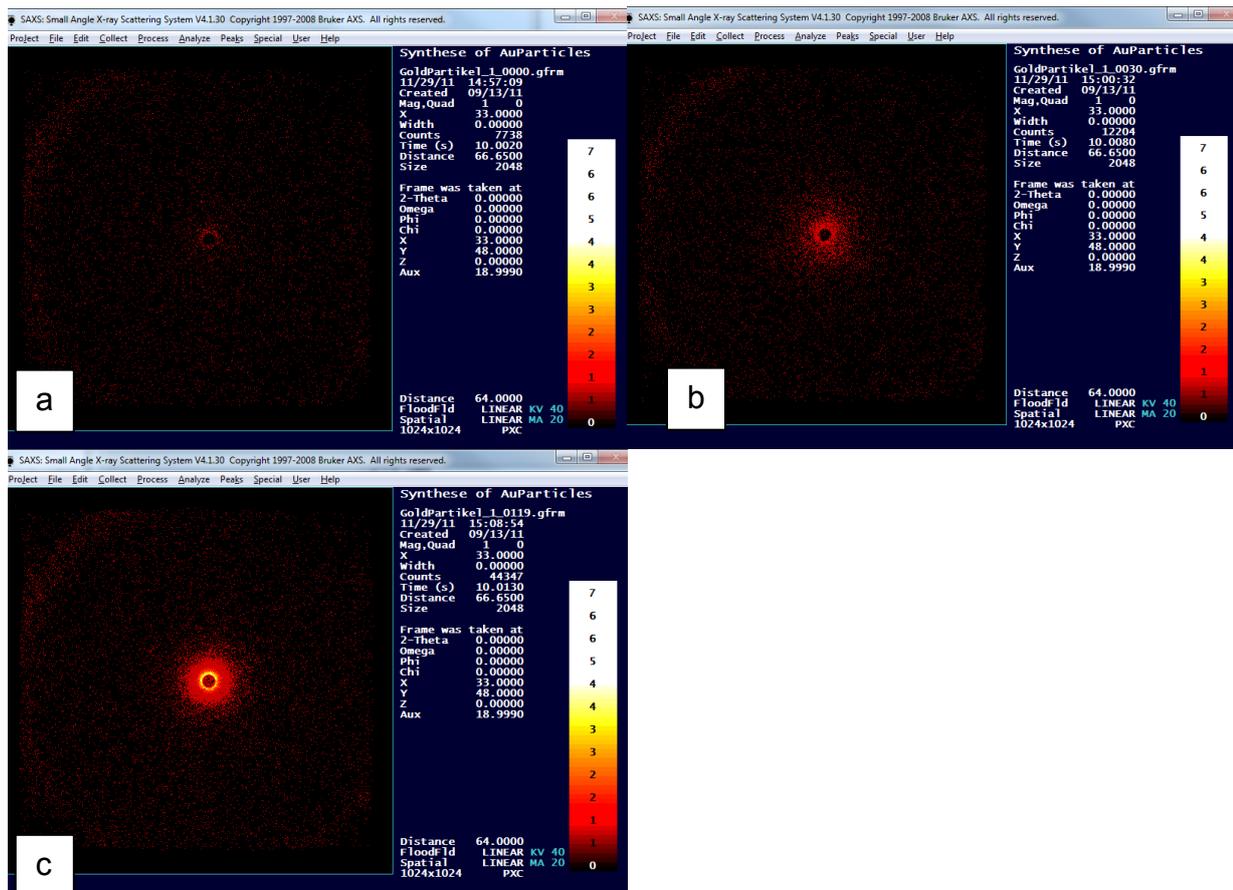


Abb. 57: Streubilder bei verschiedenen Messzeiten: a.) 10s, entspricht Reaktionsbeginn, b.) 300s, c.) 1200s.

Um dieses Ergebnis zu quantifizieren wurde zusätzlich die Zählrate der Ereignisse ausgewertet (siehe *Tabelle 5*)

Tabelle 5: Gemessene Intensitäten in Counts pro Sekunde.

Reaktionszeitpunkt / s	Counts / s
10	774
300	1220
1200	4435

Um Rückschlüsse auf die Form der vorliegenden Goldnanopartikel ziehen zu können, wurden die bei 310, 410, 510 und 1210s gemessenen Intensitäten gegen den Streuvektor aufgetragen. Aus der Steigung der gefitteten Geraden konnten Rückschlüsse auf die Partikelform gezogen werden (siehe *Abb. 58*).

So ergibt sich bei einem Wert von q^{-1} eine zylindrische Form, bei einem Wert von q^{-4} eine Kugelform. Somit lässt sich feststellen, dass zu Beginn der Reaktion Goldkolloide in zylindrischer Form vorlagen, welche sich im Verlauf der Reaktion zu kugelförmigen Goldkolloiden umwandeln.

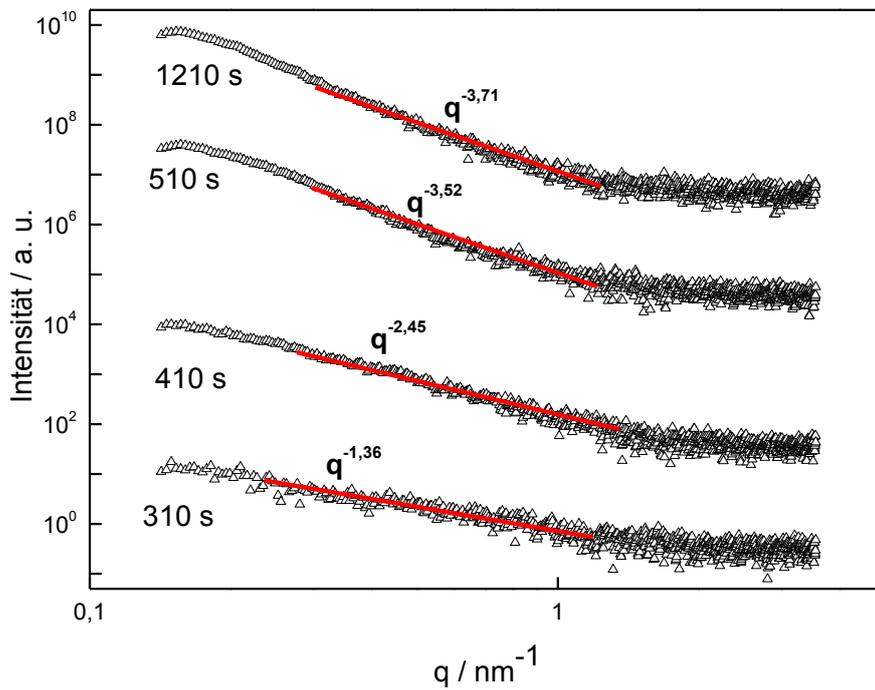


Abb. 58: FIT-Partikelgrößen- und Formentwicklung über die Messzeit.

Aus dem SAXS-Profil ist ersichtlich, dass die kleinste Dimension des Partikels während der Reaktion zunimmt. Diese Dimension wird in weiterer Folge als Radius bezeichnet. Andere anisotrope Formen, die zu Beginn der Reaktion auftreten werden für die Berechnung vernachlässigt. So beträgt der Partikelradius nach einer Reaktionszeit von 300s $3 \pm 1,8\text{nm}$ und nach 600s $7 \pm 3,6\text{nm}$ (Abb. 59).

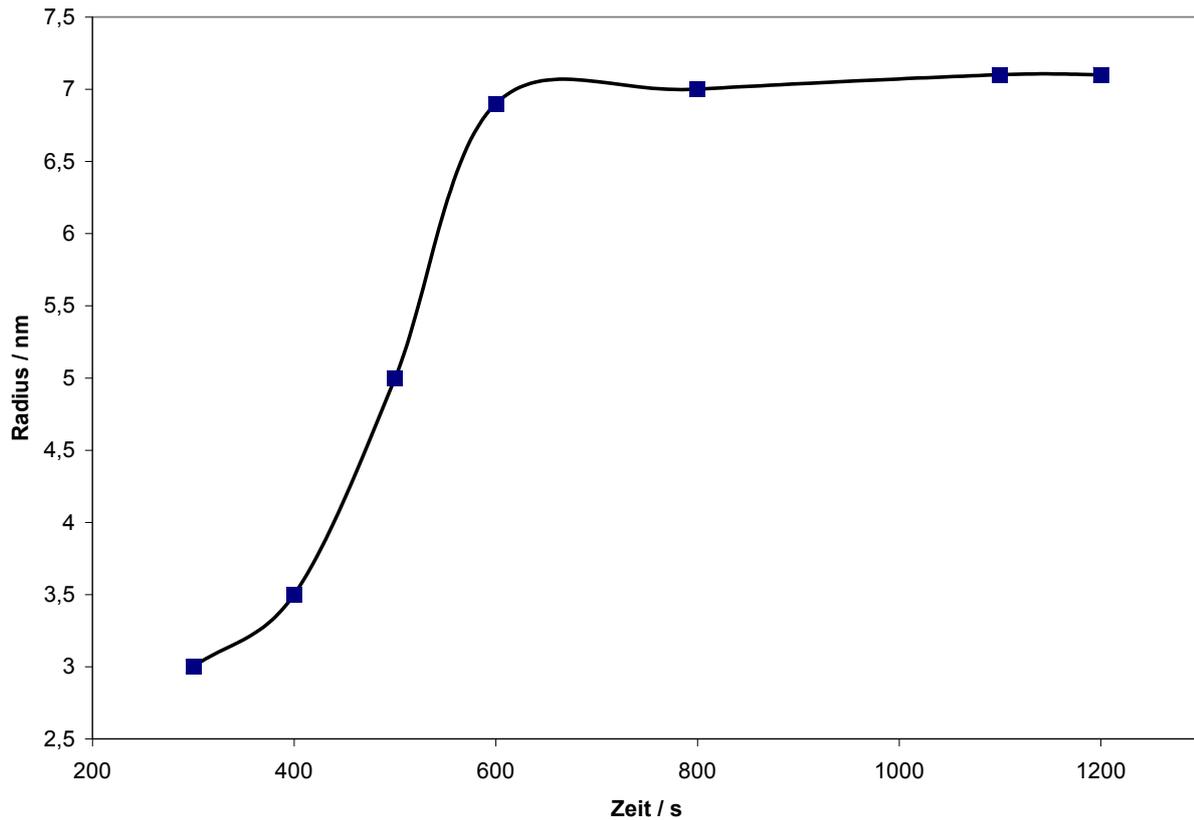


Abb. 59: Veränderung des Radius der Goldnanopartikel während der Synthese (die Trendlinie dient der besseren Veranschaulichung).

Anhand der zeitabhängigen Entwicklung des Radius ist ebenfalls zu erkennen, dass nach 10 Minuten der Radius weitgehend konstant bleibt und somit die Reaktion beendet ist. Diese Beobachtung lässt sich auch durch die visuelle Beobachtung des Farbumschlages während der Synthese bestätigen.

4.4.2 UV/Vis-Messung an Lösungen von Goldnanopartikeln

Wie in Kapitel 2.5.1.2 beschrieben, lässt sich auf Grund der Absorptionsmessung mittels UV/Vis-Spektrometer ein Rückschluss auf die Teilchengröße kolloidaler Goldlösungen ziehen. So besitzt die tiefrote Kolloidlösung, welche einen Absorptionspeak bei 521nm aufweist, eine Partikelgröße von ca. 22nm, siehe auch *Tabelle 1*. Aus *Abb. 60* geht hervor, dass die nach der Turkevich-Methode im Laborversuch hergestellte kolloidale Nanopartikellösung, welche eine tiefrote Färbung zeigte, eine Partikelgröße von 22nm aufweist. Im Gegensatz dazu wurden bei der In-Situ Herstellung, welche bei der SAX Messung auftrat, deutlich kleinere Dimensionen erreicht. Dies konnte auch durch die hellere Rotfärbung der Au-NP Lösung (siehe *Abb. 56*) verdeutlicht werden. Aufgrund der besonderen Charakteristik der In-Situ SAX Messung, bei der die Au-NP Lösung ständig mit höherer Geschwindigkeit durch die Leitungen gepumpt wird, ist das Größenwachstum der Partikel limitiert.

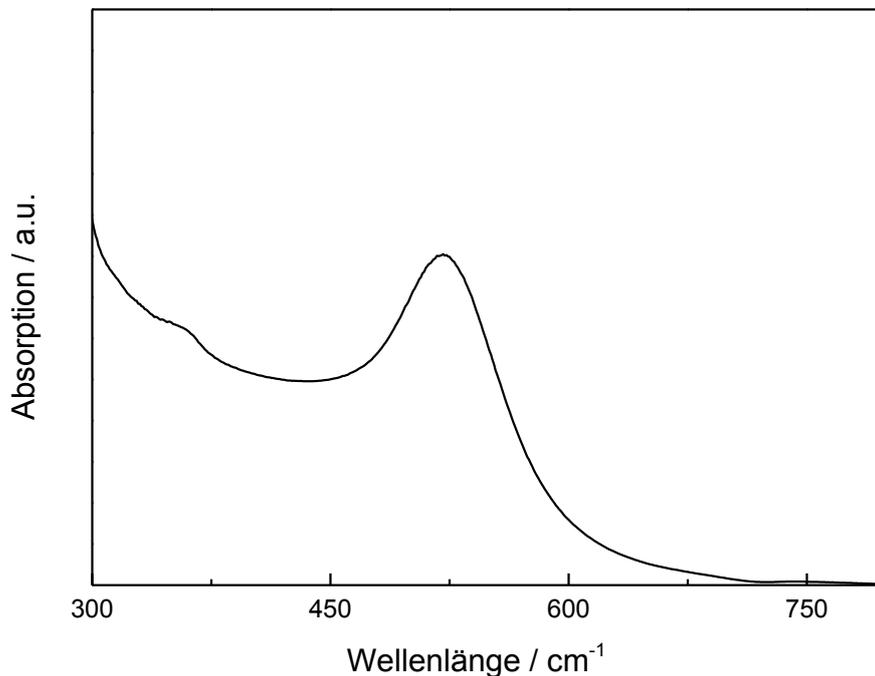


Abb. 60: UV/Vis Messung der hergestellten Goldnanopartikellösung.

Dieses Ergebnis konnte auch durch die durchgeführten REM-Messungen, siehe *Abb. 61*, bestätigt werden.

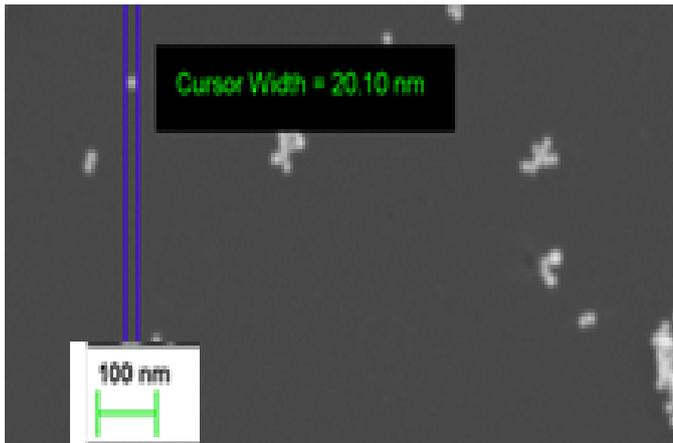


Abb. 61: Größenbestimmung der Au-NP mittels Rasterelektronenmikroskop.

4.5 Synthese und Charakterisierung der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Silica Nanopartikel

Die photoreaktiven Nanopartikel (N_3 -NP) wurden wie in *Abb. 62* gezeigt, aus mit 3-Propylamin funktionalisierten Siliziumdioxidnanopartikeln und 4-Azidophenylisothiocyanat, gelöst in Ethanol, hergestellt. Diese Reaktion ermöglicht eine einfache Funktionalisierung handelsüblicher SiO_2 -NP mit lichtreaktiven Gruppen. Die Synthese wurde unter Ausschluss von Licht durchgeführt um unerwünschte Reaktionen der Phenylazid-Gruppe zu vermeiden.

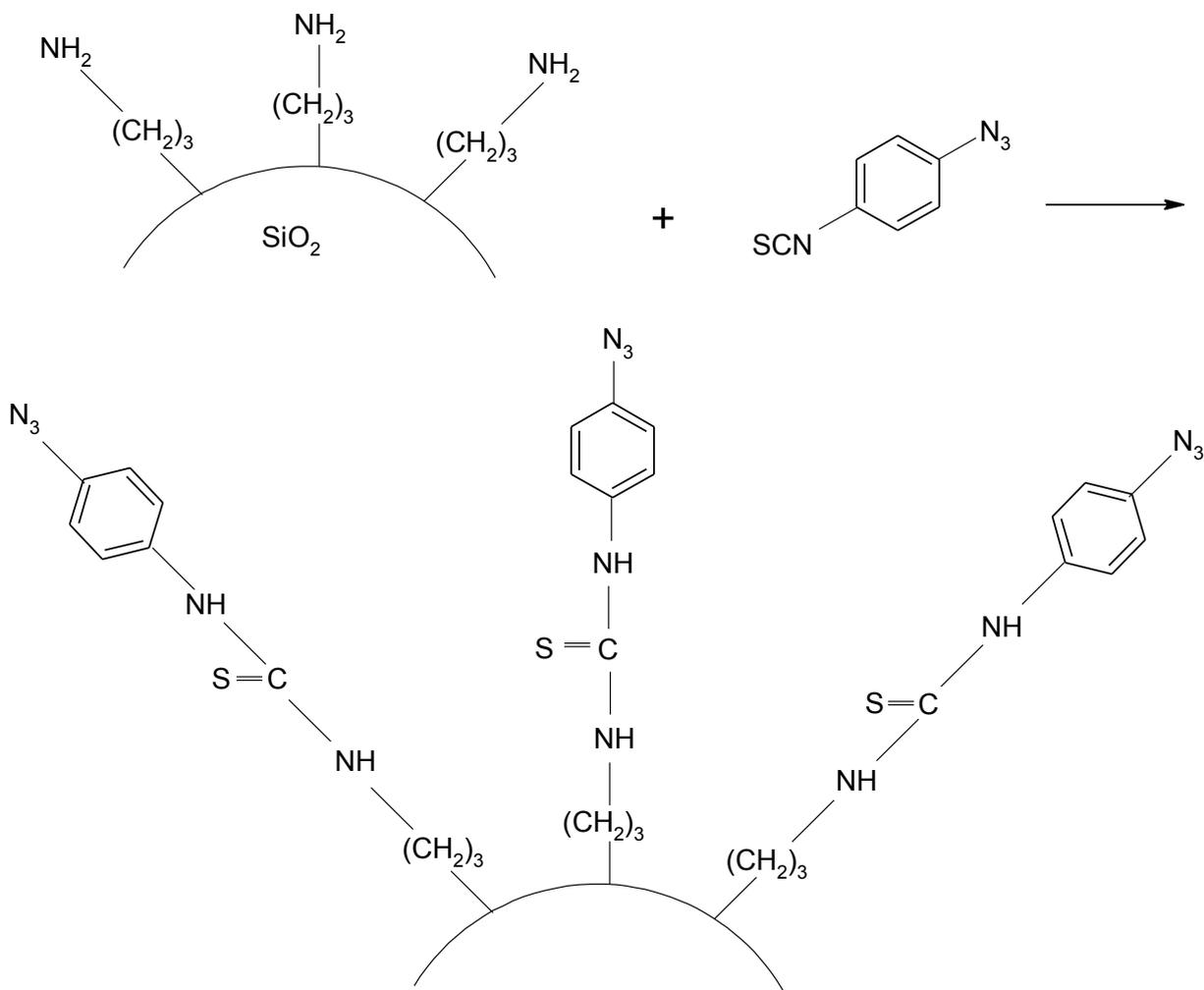


Abb. 62: Synthese der photoreaktiven, mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten, Nanopartikel (N_3 -NP) (vereinfachte schematische Darstellung, Si-O-Einheiten nicht eingezeichnet).

Um nicht umgesetzte Reagenzien zu entfernen, die Folgereaktionen beeinträchtigen können, wurde eine Dialyse durchgeführt. Der mittlere Durchmesser der funktionalisierten Nanopartikel lag im Bereich von $50\pm 3\text{nm}$ und wurde mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt.

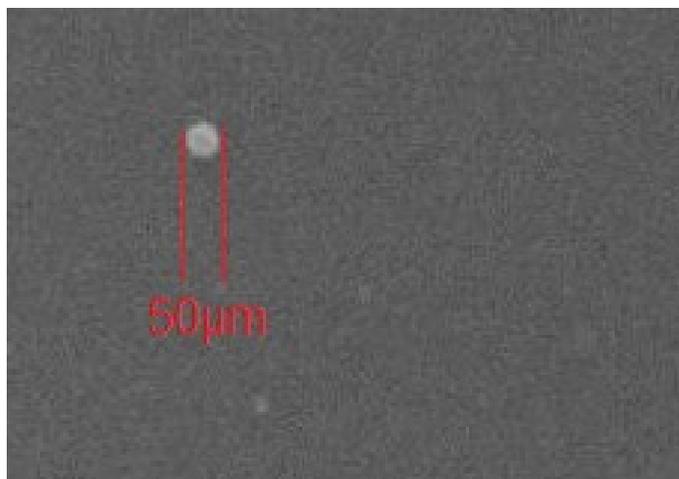


Abb. 63: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines N_3 -NP.

Lösungen der N_3 -NP in Ethanol bzw. Ethanol/Chloroform Mischungen waren bei Lagerung bei 4°C über 6 Wochen stabil. Es konnten keine Aggregate oder Ausfällungen beobachtet werden.

4.5.1 Charakterisierung mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde verwendet, um zu untersuchen, ob die Modifizierung der Silica Nanopartikel, welche zu den mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Nanopartikel führt, erfolgreich war. Der thermisch induzierte Gewichtsverlust wurde auf die Einwaage normiert und daraus wurde die 1. Ableitung gebildet. Dies wurde ausgeführt um die Maxima des Gewichtsverlustes der modifizierten (N_3 -NP) als auch der unmodifizierten Nanopartikel (SiO_2 -NP, welche eine Propylamin-Hülle besitzen) zu identifizieren. Der Gewichtsverlust als Funktion der Temperatur ist in den Abb. 64 und Abb. 65 gezeigt. Da die verwendete TGA eine Kopplung mit einer DSC besitzt, wurde zusätzlich zum Gewichtsverlust auch der Wärmestrom aufgezeichnet, der ermöglicht, die Exothermie und Endothermie der ablaufenden Reaktionen zu bestimmen.

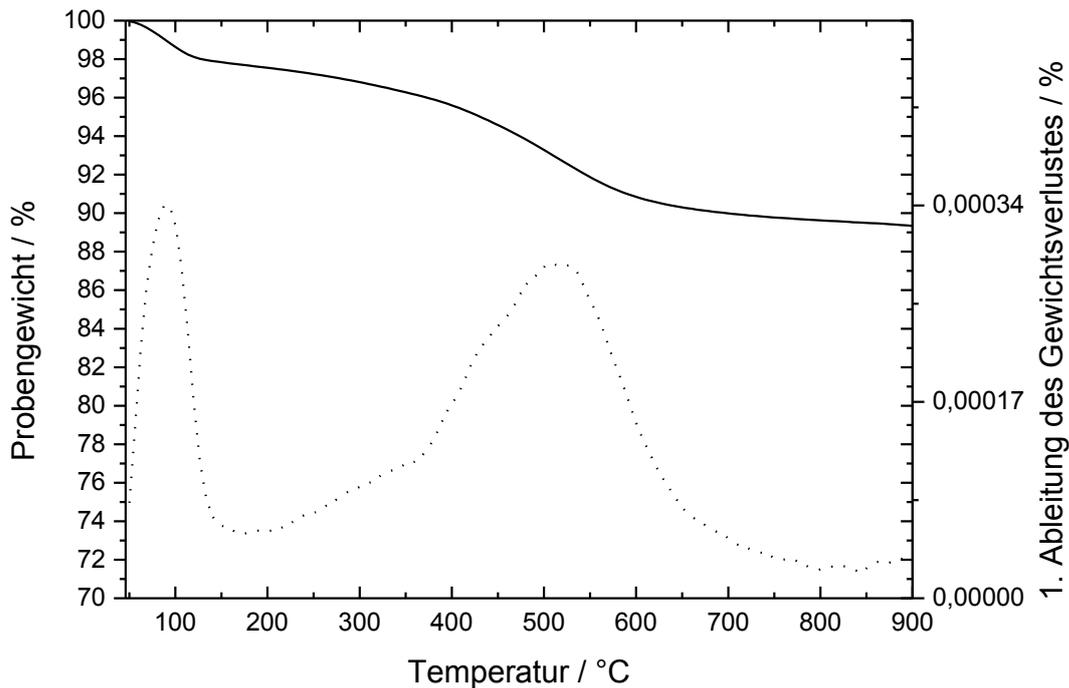


Abb. 64: Normierter Gewichtsverlust der SiO_2 -NP mit Propylamin-Hülle und die daraus folgende 1. Ableitung des Gewichtsverlustes.

Der Gewichtsverlust der SiO_2 -NP mit Propylamin-Hülle erfolgt in zwei Schritten, siehe Abb. 64. Basierend auf der Annahme, dass die Nanopartikel hygroskopisches Verhalten zeigen, lässt sich der erste Schritt des Gewichtsverlustes, bei 100°C , auf die Verdampfung von Wasser, welches an der Oberfläche gebunden war, zurückführen. Aufgrund der Propylamin-Hülle dieser Silica-Nanopartikel zeigen sie eine höhere Hydrophilie als nicht funktionalisierte Siliziumdioxidpartikel⁽¹⁵⁶⁾. Der Gewichtsverlust beträgt 2% des Gesamtgewichts und ist auf die Lagerung der Probe unter Umgebungsbedingungen zurückzuführen. Die zweite und wichtigere Gewichtsabnahme erfolgt in einem Temperaturbereich von 300°C bis 700°C mit einem Maximum bei 520°C . Dieser Masseverlust beträgt 8% und lässt auf die Zersetzung der organische Hülle der mit Propylamin-Gruppen funktionalisierten Nanopartikel schließen. Insgesamt konnte für die kommerziellen SiO_2 -NP ein Gewichtsverlust von etwa 10 Gew. -% in einem Temperaturbereich von 100°C - 800°C ermittelt werden

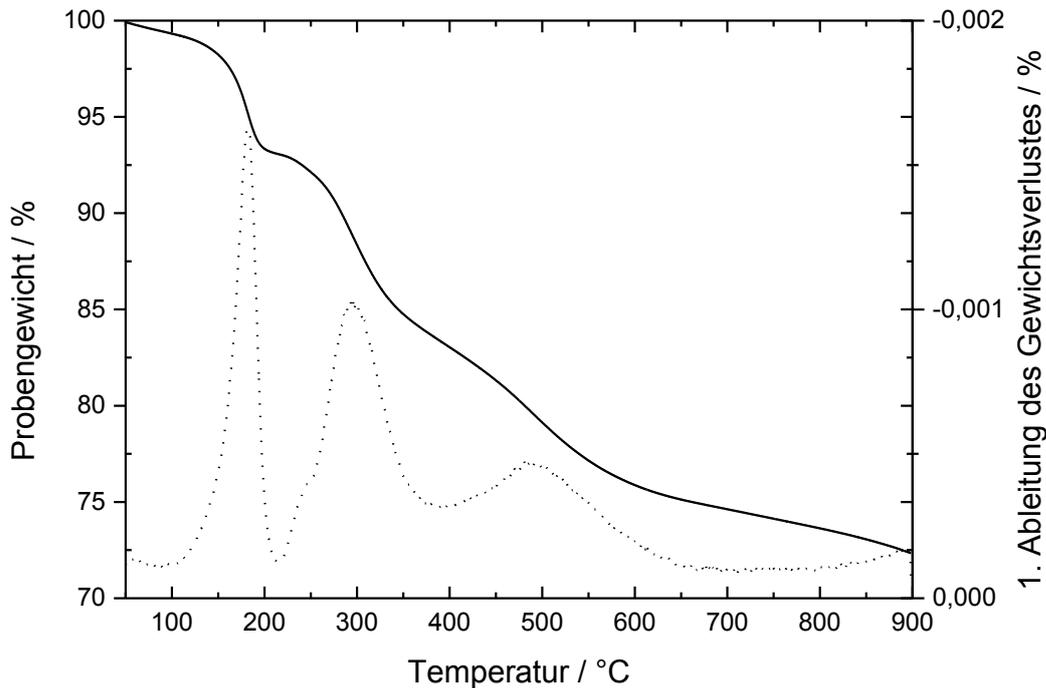


Abb. 65: Normierter Gewichtsverlust der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Silicananopartikel und die daraus folgende 1. Ableitung des Gewichtsverlustes.

Die TGA/DSC Messung der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Nanopartikel (N_3 -NP) zeigt ein deutlich abweichendes Verhalten im Vergleich zu den unmodifizierten Nanopartikeln (Abb. 65). Der Gesamtgewichtsverlust im Messbereich (bis 800°C) beträgt ~ 25 Gew.-% und im Vergleich zu den unmodifizierten Partikeln sind zusätzliche Maxima in der Gewichtsverlustkurve erkennbar. Des Weiteren ist kein Signal erkennbar, dass auf die Verdampfung von adsorbierter Feuchte hinweist. Daraus folgt, dass sich die Oberflächeneigenschaften aufgrund der Funktionalisierung zu einem unpolaren Charakter hin verschieben. Die ersten beiden Gewichtsverluste treten in einem Bereich von 100°C bis 400°C mit Maxima bei 180°C und 300°C auf und betragen 6,5 Gew.-% bzw. 9,6 Gew.-%. Sie werden von exothermen Signalen in der Wärmeflusskurve begleitet. Da diese Signale in der Referenzprobe der unmodifizierten Partikel (SiO_2 -NP) nicht nachweisbar sind, kann man die Gewichtsverluste der erfolgreichen Modifizierung mit 4-Azidophenylisothiocyanat zurechnen.

Der erste Gewichtsverlust bei ca. 180°C in der Höhe von 6,5 Gew.-% entspricht in etwa dem in der Elementaranalyse (siehe Kap. 4.5.2) ermittelten Stickstoffgehalt, daher ist es sinnvoll diesen

Gewichtsverlust auf die Zersetzung der Azideinheit zurückzuführen. Diese Annahme ist auch durch Daten in der Literatur, die sich auf die Thermolyse organischer Azide bezieht, welche bekanntlich unter thermischer Belastung gasförmigen Stickstoff freisetzen, gesichert. Die exotherme Zersetzungsreaktion wird in der Literatur mit einem Temperaturbereich von 140°C-200°C angegeben ⁽¹⁵⁷⁾. Auch die TGA/DSC Messung von reinem 4-Azidophenylisothiocyanat zeigte eine Zersetzungsreaktion mit einem Maximum bei 180°C.

Der zweite Zersetzungsschritt mit einem Maximum bei 300°C lässt sich mit dem Abbau der Thioharnstoffeinheit begründen. Ein Vergleich mit der Literatur, in der die Zersetzung von Polyestern mit Thioharnstoffeinheiten beschrieben wird, zeigt, dass sich diese Einheiten wenn sie sich in der Hauptkette befinden, Anfangsdegradationstemperaturen (T_{10}) im Bereich von 230°C-400°C aufweisen ⁽¹⁵⁸⁾. In ähnlicher Weise wird über Zersetzungstemperaturen (T_{10}) von Poly(thioharnstoffamiden) berichtet, welche in einem Bereich von 305°C-420°C Degradation zeigen ⁽¹⁵⁹⁾. Auch bei aromatischen Polyharnstoffen ist eine exotherme Abbaureaktion in dem Bereich von 300°C bis 350°C zu beobachten, jedoch ist der Hauptgewichtsverlust bei 300°C zu sehen ⁽¹⁶⁰⁾. Aufgrund dieser Literaturquellen ist es sinnvoll, den zweiten Gewichtsverlust mit 9,6 Gew.-% dem Abbau der Thioharnstoffeinheiten zuzuordnen. Des Weiteren wurde untersucht, ob das Abbauprodukt der thermischen Zersetzung von Aziden, Diazo Einheiten (Phenyl-N=N-Phenyl), auch am Gesamtgewichtsverlust der funktionalisierten Nanopartikel beteiligt ist ⁽¹⁶¹⁾ ⁽¹⁶²⁾. Diese Annahme ließ sich nicht nachweisen, denn eine Degradation würde bei 400°C-500°C auftreten, wie es bei Polyestern mit Diazoeinheiten entlang der Hauptkette der Fall ist, d.h. die exotherme Zersetzung würde bei deutlich höheren Temperaturen von Statten gehen.

Der dritte Gewichtsverlust bei ~ 500°C der N₃-NP kann den an der Oberfläche gebundenen Aminoalkylgruppen zugerechnet werden, die zuvor nicht umgesetzt wurden. Diese Degradation entspricht 8,9 Gew.-%.

4.5.2 Charakterisierung mit Hilfe der Elementaranalyse

Um die erfolgreiche Funktionalisierung der 3-Propylamin-funktionalisierten Siliziumdioxidnanopartikel mit 4-Azidophenylisothiocyanat zu belegen, wurde eine Elementaranalyse (C, H, N, S) durchgeführt. Die Analyse wurde sowohl für die unmodifizierten SiO₂-NP mit Propylamin-Hülle, als auch für die modifizierten N₃-NP durchgeführt, siehe *Tabelle 6*. Die Elementaranalyse liefert keinen Aufschluss über den Gehalt von Kieselsäure und Sauerstoff. *Tabelle 6* enthält zusätzlich Angaben über die berechneten atomaren Verhältnisse in Bezug auf die Elemente C, H, N und S.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6: Resultate der Elementaranalyse in Gewichtsprozent (a) und berechnete atomare Verhältnisse der Elemente C, H, N und S (b).

	Gew.-% C	Atom.	Gew.-% H	Atom.	Gew.-% N	Atom.	Gew.-% S	Atom. %
	(Theoretischer Elementgehalt)	% C	(Theoretischer Elementgehalt)	% H	(Theoretischer Elementgehalt)	% N	(Theoretischer Elementgehalt)	S
	a	B	a	b	a	b	a	b
4-Azidophenyl isothiocyanat	47,9 (47,7)	43,7	2,0 (2,3)	25,0	31,4 (31,8)	25,0	18,3 (18,2)	6,3
3-Propylamin funktionalisierte Silica Nanopartikel SiO ₂ -NP	4,9	25,0	1,4	66,7	1,6	8,3	< 0,02 (Detektions- grenze)	0
Phenylazid funktionalisierte Nanopartikel N ₃ - NP	13,9	35,7	1,6	42,9	7,6	17,8	3,8	3,6

Auch die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass die Umsetzung der SiO₂ Nanopartikel mit 4-Azidophenylisothiocyanat erfolgreich war. Die funktionalisierten N₃-NP enthalten deutlich mehr Stickstoff (7,6 Gew.-%) als die unmodifizierten SiO₂ Nanopartikel (1,6 Gew.-%). Darüber hinaus konnte bei den N₃-NP ein Schwefelgehalt von 3,8 Gew.-% nachgewiesen werden, während die SiO₂-NP kein Schwefel nachweisbar war (<0,02% Nachweisgrenze).

Die Daten der Elementaranalyse wurden zusätzlich mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analyse verglichen. Die Menge der Elemente C, H, N und S die in den 3-Propylamin-funktionalisierten Silica-Nanopartikel enthalten ist beträgt insgesamt 7,9 Gew.-%. Dies entspricht ziemlich genau dem in der TGA ermittelten Gewichtsverlust der SiO_2 -NP von 8 Gew.-% im Bereich von 50°C - 700°C . Bezüglich der N_3 -NP ist ein ähnliches Verhältnis zu beobachten. Der Gehalt an C, H, N und S in den funktionalisierten Partikeln beträgt insgesamt 26,9 Gew.-%, was dem tatsächlich gemessenen Gewichtsverlust in der TGA sehr nahe kommt (~ 25 Gew.-%).

Die gute Übereinstimmung der beiden Messserien zeigt, dass die Funktionalisierung von SiO_2 -NP zu N_3 -NP erfolgreich war.

Zusätzlich wurde eine Berechnung der Dicke der organischen Hülle der vorliegenden Nanopartikel durchgeführt. Es muss jedoch erwähnt werden, dass die Aufteilung in eine organische Hülle und einen anorganischen Kern rein hypothetischer Natur ist, da die Funktionalisierung von SiO_2 -NP mit 3-Propylamin-trialkoxysiloxan zu einem Multilayernetzwerk von Siloxan, siehe *Abb. 66*, an der Oberfläche der Nanopartikel führt und eine weitere Umsetzung mit 4-Azidophenylisothiocyanat eine Hybridschicht an der Oberfläche des Partikels bildet.

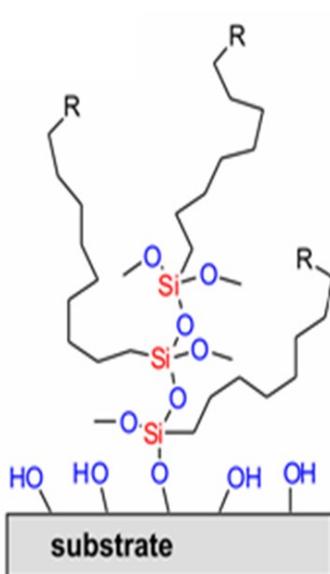


Abb. 66: Schematische Darstellung eines Multilayer-Siloxan-Netzwerks ⁽¹⁹⁰⁾.

Um die Dicke der „organischen Hülle“ der mit Propylamin-Gruppen funktionalisierten SiO₂-NP berechnen zu können, wurde der anorganische Kern der Silica-Nanopartikel mit einer Dichte von $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,43\text{g/cm}^3$ angenommen und die Schale aus Propylamineinheiten mit einer Dichte von $\rho = 0,72\text{g/cm}^3$ (dies entspricht der Dichte von Aminopropan, welches zur Abschätzung verwendet wurde). In analoger Weise wurde die Berechnung für N₃-NP durchgeführt, wobei hierzu auch die Dichte von 4-Azidophenylisothiocyanat ($\rho = 1,13\text{g/cm}^3$) einfließt. Nimmt man den aus den REM Aufnahmen ermittelten mittleren Durchmesser der SiO₂ Nanopartikel mit $r = 50\text{nm}$ an, so lässt sich die Dicke der „organischen Hülle“ (dessen Geometrie einer Hohlkugel entspricht) unter der Verwendung der Daten welche aus der thermogravimetrischen Untersuchung (die dem Gewichtsanteil des organischen Materials entsprechen) gewonnen wurden, ermitteln. Die Berechnungen ergaben die folgenden Ergebnisse: Die hypothetische Dicke der „organischen Hülle“ der SiO₂-NP mit Propylamineinheiten beträgt 2,0nm und die „organische Hülle“ der Azid-funktionalisierten N₃-NP beträgt 4,1nm.

4.5.3 Photoreaktion der funktionalisierten Nanopartikel (N_3 -NP)

Die Phenylazideinheit in den N_3 -NP absorbiert bei 254nm stark. Nach Bestrahlung mit Wellenlängen $\lambda < 280\text{nm}$ spaltet die Azid-Gruppe ($-N_3$) Stickstoff (N_2) ab und es entsteht eine hochreaktive Nitrengruppe, die anschließende Kopplungs- bzw. Insertionsreaktionen ermöglicht (siehe Abb. 67).

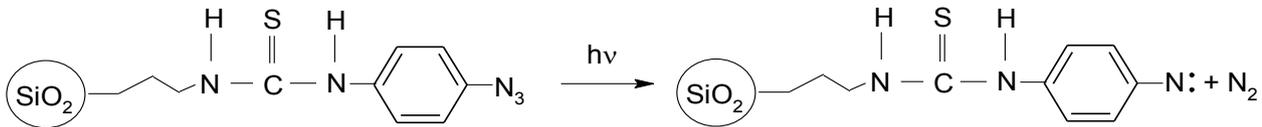


Abb. 67: Schema der Photoreaktion der N_3 -NP.

In allen Experimenten wurde die Photoreaktion mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254\text{nm}$ unter Stickstoffatmosphäre angeregt. Die Schutzgasatmosphäre verhindert ungewollte Photooxidationen der organischen Hülle der Nanopartikel. Aufgrund der erheblichen Veränderung der chemischen Struktur der Nanopartikel, kann die Photoreaktion leicht durch spektroskopische Methoden wie FT-IR Spektroskopie verfolgt werden. Abb. 68 zeigt die Spektren der N_3 -NP vor bzw. nach der Bestrahlung mit UV-Licht. Der scharfe Peak bei 2120cm^{-1} kennzeichnet die asymmetrische Valenzschwingung und das Signal bei 1290cm^{-1} kennzeichnet die symmetrische Valenzschwingung der N_3 -Gruppe. Nach der Bestrahlung verschwinden diese Banden fast zur Gänze. Das Signal bei 1500cm^{-1} kann der aromatischen Ringvibration der Phenylazid-Einheit zugeschrieben werden, während die Bande bei 1100cm^{-1} charakteristisch für die Si-O-Si Bindung ist. Um die besten Bedingungen für eine vollständige Umsetzung der N_3 -Einheit zu ermitteln, wurde eine Reihe von Experimenten mit unterschiedlichen Belichtungszeiten durchgeführt. Es ergab sich eine Belichtungsdauer von 180s. In der Literatur ist die Quantenausbeute Φ der Photolyse organischer Azide mit $>0,4$ angegeben ^{(163) (164) (165)}. Nach der Bestrahlung zeigte sich eine Gelbfärbung der N_3 -NP Schicht, die darauf hindeutet, dass als Produkt der Photolyse ein Azofarbstoff gebildet wurde ⁽¹⁶⁶⁾.

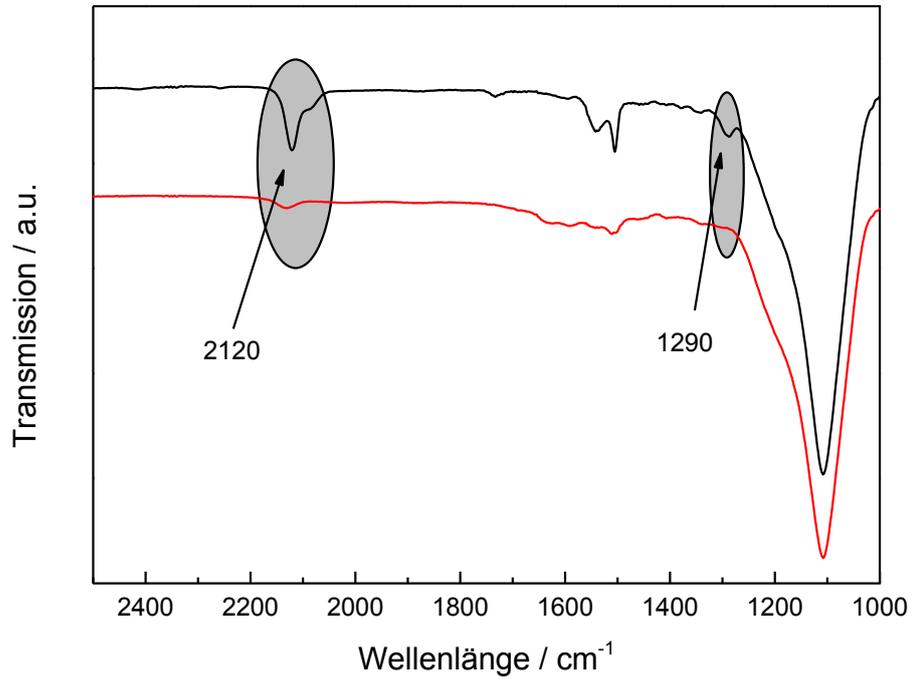


Abb. 68: FT-IR Spektrum der N_3 -NP auf CaF_2 vor Belichtung (schwarze Linie) und nach Belichtung (rote Linie) mit Licht der Wellenlänge von 254nm.

4.6 Herstellung und Charakterisierung von funktionalisierten Silica Nanopartikeln (N₃-NP) mit Polyethylenglykol-Hülle (m-PEG)

Core-Shell Nanopartikel mit Polyethylenglykol Hülle sind in der Literatur gut dokumentiert. Ein Forschungsschwerpunkt liegt in der Anwendung dieser Partikel in der Medizin oder Biochemie z.B. als Drug-Delivery System wie 2003 von Riley et al. ⁽¹⁶⁷⁾ oder auch von Chan et al. ⁽¹⁶⁸⁾ 2009 beschrieben wurde.

Die hier synthetisierten Core-Shell Nanopartikel (N₃-NP-PEG) wurden wie in *Abb. 69* gezeigt, aus Silica Nanopartikeln welche mit Phenylazid-Gruppen funktionalisiert wurden (N₃-NP) und Polyethylenglykolmonomethylether (m-PEG, M_n=500g/cm) hergestellt.

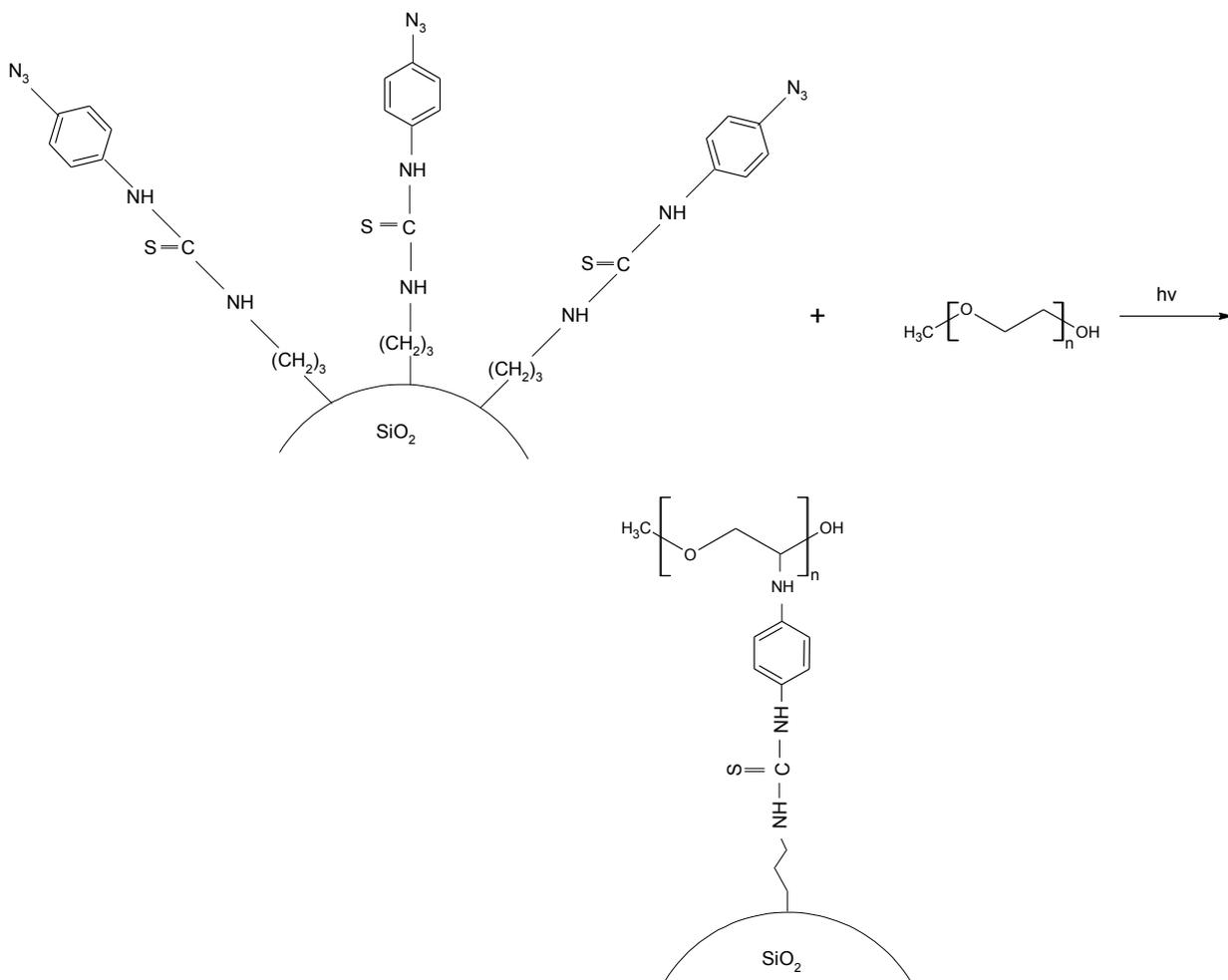


Abb. 69: Kopplung von m-PEG durch UV-Licht an N₃-NP (vereinfachte schematische Darstellung, Si-O-Einheiten nicht eingezeichnet).

Zunächst wurde zu der N_3 -NP Lösung eine 10 Gew.-% Lösung von Polyethylenglykolmonomethylether zugegeben und für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ein Teil der Lösung (1mL) entnommen und unter Inertgasatmosphäre belichtet. Die Photoreaktion der N_3 -NP, welche die Bildung der reaktiven Nitren-Gruppen initiiert, ermöglicht eine einfache Ummantelung der lichtreaktiven N_3 -NP mit einer m-PEG-Hülle. Anschließend wurde die belichtete N_3 -NP-PEG Nanopartikellösung auf 4 Zentrifugengläser aufgeteilt und mit jeweils 2mL Ethanol aufgefüllt. Durch das Zentrifugieren wurden die Core-Shell Nanopartikeln von nicht reagierten Reagenzien getrennt und konnten anschließend über Wochen ohne Agglomeration im Kühlschrank gelagert werden. Der mittlere Durchmesser der funktionalisierten Nanopartikel lag im Bereich von ~ 60 nm, siehe Kapitel 4.5.2 In *Abb. 70* ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Nanopartikel ersichtlich. Hierbei handelt es sich offenbar um einen „cluster“ der funktionalisierten Nanopartikel.

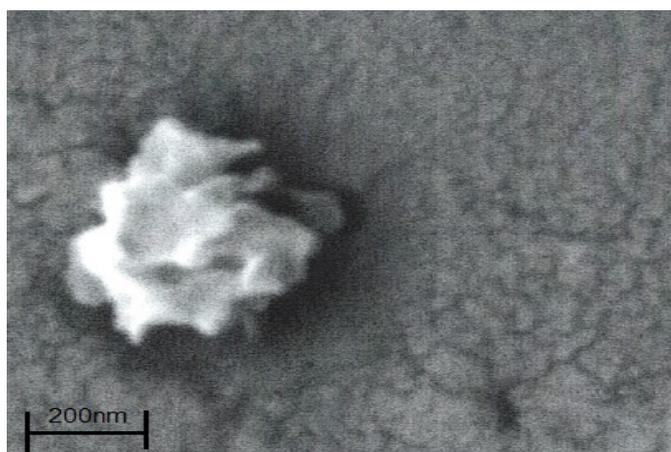


Abb. 70: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von N_3 -NP-PEG-Nanopartikeln.

4.6.1 Charakterisierung mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde verwendet, um zu untersuchen, ob die Modifizierung der N_3 -NP mit Polyethylenglykolmonomethylether (m-PEG), welche zu Core-Shell Nanopartikeln mit N_3 -Kern und m-PEG Hülle führen, erfolgreich war. Der thermisch induzierte Gewichtsverlust wurde auf die Einwaage normiert und daraus wurde die 1. Ableitung gebildet. Dies wurde ausgeführt um die Maxima des Gewichtsverlustes der N_3 -NP (SiO_2 -NP mit Phenylazid-Gruppen) als auch der modifizierten Core-Shell Partikel (N_3 -NP-PEG) zu identifizieren. Der Gewichtsverlust als Funktion der Temperatur ist in den *Abb. 71* und *Abb. 72* gezeigt. Da die verwendete TGA eine Kopplung mit einer Dynamischen Differenzkalorimetrie besitzt, wurde zusätzlich zum Gewichtsverlust auch der Wärmestrom aufgezeichnet, der es ermöglicht, die ablaufenden Reaktionen bezüglich ihrer Endo- bzw. Exothermie zuzuordnen.

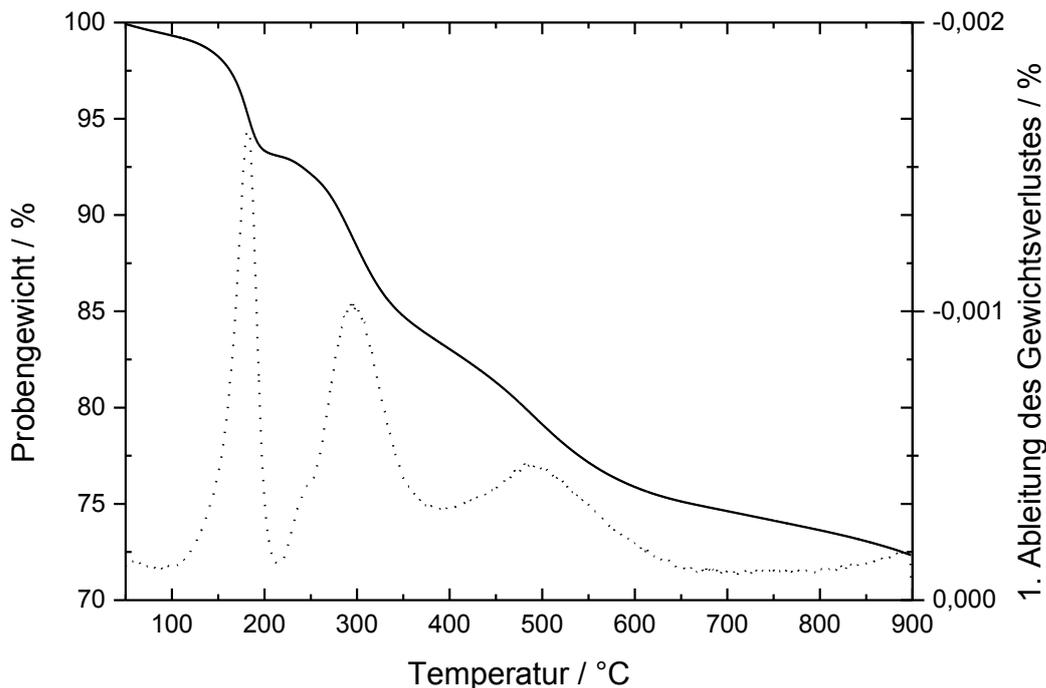


Abb. 71: Normierter Gewichtsverlust der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Silicananopartikel (N_3 -NP) und die daraus folgende 1. Ableitung des Gewichtsverlustes.

Das Abbauverhalten der N_3 -NP ist in Kapitel 4.5.1 eingehend beschrieben und wird daher an dieser Stelle nicht noch einmal diskutiert.

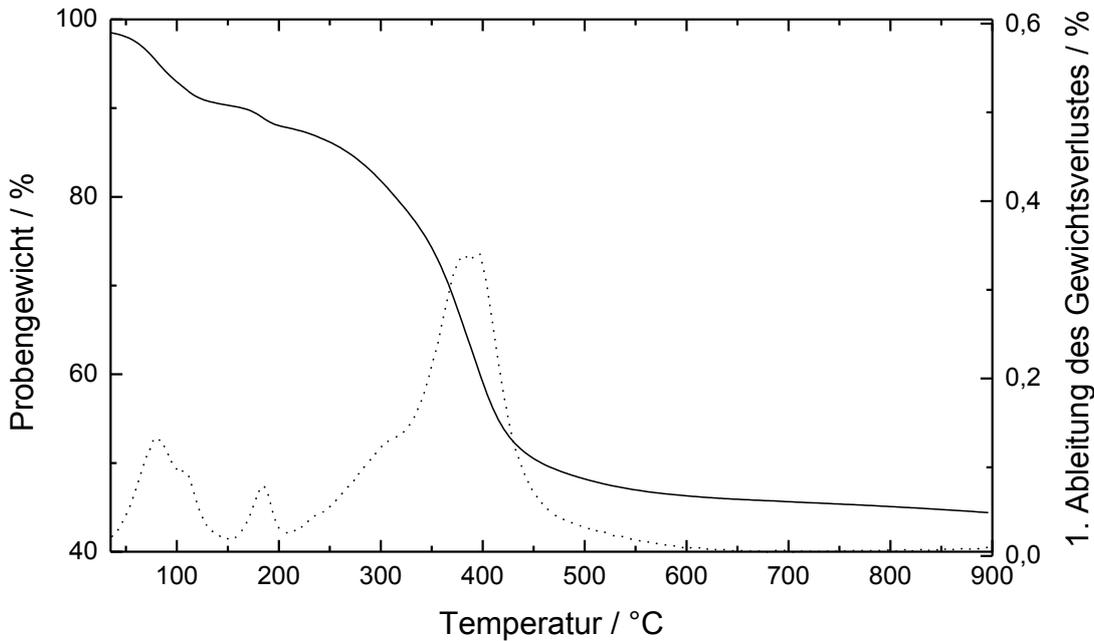


Abb. 72: Normierter Gewichtsverlust der N_3 -NP mit Polyethylenglykolmonomethylether-Hülle (N_3 -NP-PEG) und die daraus folgende 1. Ableitung des Gewichtsverlustes.

Die TGA/DSC Messung der N_3 -NP mit Polyethylenglykolmonomethylether-Hülle zeigen ein deutlich abweichendes Verhalten von den „unmodifizierten“ (N_3 -NP) Partikeln. Der Gesamtgewichtsverlust im Messbereich (bis 900°C) beträgt ~ 50 Gew.-% und ist im Vergleich zu den azidofunktionellen N_3 -NP, die einen Gesamtgewichtsverlust von ca. 25 Gew.-% aufweisen, deutlich höher. Der Gewichtsverlust der N_3 -NP mit m-PEG Hülle erfolgt in 3 unterschiedlich großen Schritten, wobei der erste Gewichtsverlust bei unter 100°C, der zweite Gewichtsverlust bei 180°C und der letzte und größte Gewichtsverlust bei 380-400°C auftritt. Basierend auf der Annahme, dass die Nanopartikel hygroskopisches Verhalten zeigen, lässt sich der erste Schritt der Gewichtsabnahme, bis zu 100°C, auf die Verdampfung von Wasser zurückführen, welches an der Oberfläche gebunden war. Der Gewichtsverlust beträgt etwa 8% des Gesamtgewichts und lässt sich auf die Lagerung der Probe bei Umgebungsbedingungen zurückführen. Des Weiteren kann nicht ausgeschlossen werden, dass

Reste des Lösemittels Ethanol in der Probe vorhanden waren. Der zweite Gewichtsverlust bei ca. 180°C in der Höhe von 1 Gew.-% entspricht in etwa dem in der Elementaranalyse, siehe Kap. 4.6.2 ermittelten Stickstoffgehalt der Azid-Gruppe, wobei anzunehmen ist, dass einige N₃-Gruppen nicht reagiert haben. Wie schon in Kap. 4.5.1 beschrieben, lässt sich dieser Peak auf die Zersetzung der Azid-Einheit zurückführen. Der dritte Zersetzungsschritt von 300°C-500°C, mit einem Maximum bei knapp 400°C, lässt sich mit dem Abbau der m-PEG Einheit begründen und beträgt ~40 Gew.-%. Ein Vergleich mit der Literatur ⁽¹⁶⁹⁾, in der die Zersetzung von Silicapartikeln mit einer Funktionalisierung aus reinem Polyethylenglykol beschrieben wird, zeigt, dass die Zersetzungstemperatur von ~390°C typisch für die PEG Einheit ist.

4.6.2 Charakterisierung mit Hilfe der Elementaranalyse

Um eine erfolgreiche Beschichtung der N₃-NP mit m-PEG nachweisen zu können, wurde eine Elementaranalyse (C, H, N, S) durchgeführt. Die Analyse wurde sowohl für die mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten SiO₂-NP, als auch für die mit m-PEG eingehüllten Nanopartikel durchgeführt, siehe *Tabelle 7*. Die Elementaranalyse liefert keinen Aufschluss über den Gehalt von Kieselsäure und Sauerstoff. *Tabelle 7* enthält zusätzlich Angaben über die berechneten atomaren Verhältnisse in Bezug auf die Elemente C, H, N und S.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7: Resultate der Elementaranalyse in Gewichtsprozent (a) und berechnete atomare Verhältnisse der Elemente C, H, N und S (b).

	Gew.- % C	Atom. % C	Gew.-% H	Atom. % H	Gew.-% N	Atom. % N	Gew.-% S	Atom. % S
	a	B	a	b	a	b	a	b
Phenylazid funktionalisierte Nanopartikel (N ₃ -NP)	13,9	35,7	1,6	42,9	7,6	17,8	3,8	3,6
Polyethylenglykol Monomethylether (m-PEG')	52,6	27,1	9,9	72,9	<0,05	0	<0,02 (Detektions- grenze)	0
Phenylazid funktionalisierte Nanopartikel mit PEG Hülle (N ₃ -NP-PEG)	36,8	36,2	6,3	52,7	2,1	8,3	1	1

Auch die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass die Umhüllung der N₃-Nanopartikel mit Polyethylenglykolmonomethylether erfolgreich war. Die Core-Shell Nanopartikel (N₃-NP-PEG) enthalten deutlich mehr Kohlenstoff (36,8 Gew.-%) als die unmodifizierten N₃-NP (13,9 Gew.-%). Darüber hinaus konnte bei den N₃-NP-PEG ein Stickstoffgehalt von 2,1 Gew.-% und ein Schwefelgehalt von 1 Gew.-% nachgewiesen werden, während bei m-PEG nur wenig Stickstoff (<0,5 Gew.-%) und kein Schwefel nachweisbar war (<0,02% Nachweisgrenze).

Die Daten der Elementaranalyse wurden zusätzlich mit den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analyse verglichen. Der Anteil der Elemente C, H, N und S, die in mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Silica-Nanopartikel enthalten sind, beträgt insgesamt 26,9 Gew.-%. Dies entspricht ziemlich genau dem in der TGA ermittelten Gewichtsverlust der N₃-NP von ~ 25 Gew.-% im Bereich von 50°C-700°C. Bezüglich der N₃-NP mit Polyethylenglykolmonomethylether Hülle ist ein ähnliches Verhältnis zu beobachten. Der Gehalt an C, H, N und S in den N₃-NP-PEG Partikeln beträgt insgesamt 46,2 Gew.-%, was dem tatsächlich gemessenen Gewichtsverlust in der TGA sehr nahe kommt (ca. 50 Gew.-%).

Die gute Übereinstimmung der beiden Messserien zeigt, dass die Umhüllung der N₃-NP mit m-PEG erfolgreich war.

Zusätzlich wurde eine Berechnung der Dicke der organischen Hülle der vorliegenden Nanopartikel durchgeführt. Es muss jedoch erwähnt werden, dass die Aufteilung in eine organische Hülle und einen anorganischen Kern rein hypothetischer Natur ist, da die Funktionalisierung von SiO₂-NP mit 3-Propylamin-trialkoxysiloxan zu einem Multilayernetzwerk von Siloxan an der Oberfläche der Nanopartikel führt.

Die Berechnung der hypothetischen Schichtdicke einer organischen Hülle wurde in Kap. 4.5.2 eingehend beschrieben. Ausgehend von dieser Berechnung und der Annahme, dass die Dichte von m-PEG $\rho = 1,128\text{g/cm}^3$ entspricht (dies entspricht der Dichte von PEG 400, welches zur Abschätzung verwendet wurde) konnte eine hypothetische Dicke der m-PEG Hülle von 5-6nm errechnet werden.

Die Resultate dieser Messungen zeigen, dass es möglich ist die photoreaktiven N₃-NP mit einer Hülle aus m-PEG auszustatten, die das Anwendungsspektrum der so entstehenden Nanopartikel deutlich erweitert. Des Weiteren ist anzunehmen, dass das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Konzept der photochemischen Kopplung von Polymeren an UV-reaktive Nanopartikel auch für andere Polymere anwendbar ist.

4.7 Metallisierung der Polymere basierend auf Poly(4-vinylphenol)

Die außenstromlose Metallisierung von Polymeren wird zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften eingesetzt. Im Normalfall muss das Polymer durch nasschemische Verfahren, wie z.B. Ätzen, Anquellen etc. für die anschließende Metallabscheidung vorbereitet werden. Dabei werden die Kunststoffe zur Vorbehandlung mit aggressiven Oxidationsmittel (meistens Chromschwefelsäure) gebeizt, um eine Aktivierung zu erreichen. Teilweise ist vorab noch ein Quellen der Kunststoffe unter Verwendung organischer Lösungsmittel (chlorierte Kohlenwasserstoffe) notwendig.

In der vorliegenden Arbeit wird der Ansatz der photochemischen Vorbehandlung der Polymeroberfläche verfolgt. Dieser ermöglicht die Generierung reaktiver Gruppen durch UV-Licht und verhindert eine ungewollte Veränderung der Polymerschicht durch Prozesschemikalien. Die dafür verwendeten Polymere basieren auf Poly(4-vinylphenol), welches bei Bestrahlung durch UV-Licht eine Photo-Fries Umlagerung des Esters zu einem o-Hydroxyketon siehe Kap. 4.1, zeigt. An den gebildeten Ketonen erfolgt anschließend die Abscheidung der Palladiumkeime, welche für die nachfolgende Metallisierung essentiell sind.

Im Folgenden wird der Ablauf der Oberflächenvorbereitung und Metallabscheidung näher beschrieben: Es wurden Polymerlösungen (10mg Polymer in 1mL THF) hergestellt und mittels Spin casting auf Glasplättchen (2*2cm²) aufgebracht. Durch anschließende Belichtung (30min) mit 254nm (PVP-BZ) oder 313nm (PVP-NA) wurden durch die Photo-Fries Umlagerung o-Hydroxyketone gebildet, die es anschließend ermöglichen Palladium kovalent an die Oberfläche anzubinden. Alle Belichtungen wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt, um ungewollte Nebenreaktionen zu verhindern. Die nachfolgende Metallabscheidung wurde mit aufeinander abgestimmten Tauchbädern der Fa. Enthone durchgeführt. Zu Beginn wurde die photochemisch aktivierte Polymeroberfläche mit Palladium, an welchem alle weiteren Reaktionen ablaufen, bekeimt. Dazu wurde die Aktivatorlösung „Udique 879W“ verwendet, die 250mL/L 37% HCl, 170mg/L PdCl₂ und 15g/L SnCl₂ enthält.

Da das Palladium mit einer Zinnschutzschicht umgeben ist, wird mit Hilfe des Beschleunigungsbades, Accelerator „Udique Accelerator 888“ (50mL/L HBF_4), das Zinn durch die Säure entfernt, da es den weiteren Beschichtungsprozess negativ beeinflussen würde. Das auf der Polymeroberfläche abgeschiedene Palladium sorgt für den Start der Vernickelung durch das Nickelbad „Udique 891 Chemisch Nickel“, welches 20g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 24g/L Zitronensäure enthält.

Um eine gleichmäßig hohe Tauchbadqualität zu gewährleisten und eine geringe Einbringung von Fremdkörpern sicherzustellen wurden die Tauchbäder nach jeweils 5 Polymerproben gewechselt. Es wurde je Durchgang 50mL des jeweiligen Tauchbades in ein 250mL Polypropylengefäß gefüllt und anschließend mittels Wasserbad auf eine definierte Temperatur erwärmt. Um eine gleichmäßige Umströmung der Polymerprobe zu gewährleisten wurden die Proben in das Tauchbad gehängt und zusätzlich Rührknochen eingesetzt. Anschließend wurde die Probe für eine definierte Zeit getaucht, mit destilliertem Wasser gespült, getrocknet und im getrockneten Zustand in das nächste Tauchbad überführt.

Um alle zeitlichen Einflussfaktoren berücksichtigen zu können wurde ein 2^3 Faktorenversuchsplan erstellt, siehe *Tabelle 8*, wobei die Tauchbadtemperaturen konstant gehalten wurden - „Udique 879W“ 30°C, „Udique Accelerator 888“ 55°C und „Udique 891 Chemisch Nickel“ 30°C.

Tabelle 8: Übersicht Faktorenversuchsplan zur Metallisierung.

Versuch	Verweilzeit in „Udique 879W“ /min	Verweilzeit in „Udique Accelerator 888“ /min	Verweilzeit in „Udique 891 Chemisch Nickel“ /min	Ergebnis
I	3	1,5	5	-
II	5	1,5	5	+
III	3	2,,5	5	-
IV	5	2,5	5	-
V	3	1,5	8	-
VI	5	1,5	8	+
VII	(2*)3	(2*)2,5	8	-
VIII	(2*)5	(2*)2,5	8	+

Trotz der sorgfältigen Versuchsplanung ist aus *Tabelle 8* ersichtlich, dass nur einige ausgewählte Versuche zu einer durchgehenden Nickelschicht führten. Diese Schicht konnte jedoch durch Abspülen mit deionisiertem Wasser wieder teilweise entfernt werden. Aufgrund der Sensibilität der dünnen Polymerschicht gegenüber Chemikalien, ist anzunehmen, dass es zu einer Ablösung der Schicht schon beim ersten Tauchgang in der Aktivatorlösung gekommen ist und daher die weitere Metallisierung auch am Substrat ablief. In diesen Bereichen ist Nickel nicht kovalent gebunden und eine Schichtablösung durch äußere Einflüsse ist wahrscheinlich.

Ein weiterer Grund für die wenig erfolgreiche Metallisierung der photoreaktiven Polymerschichten ist die schwierige Prozessführung der Tauchbäder unter Laborbedingungen. Die Tauchbäder reagieren äußerst empfindlich auf Einbringung von Fremdkörpern, z.B. Staubteilchen, und verlieren dadurch schnell an Qualität, d.h. eine Bekeimung mit einem verunreinigten Aktivatorbad ist nahezu unmöglich.

Um eine durchgehende Metallschicht auf einer Polymeroberfläche abscheiden zu können sind daher einige Optimierungen hinsichtlich der Tauchbadtemperatur, Tauchzeit und der Tauchbadumgebung vorzunehmen.

4.8 Immobilisierung von Goldnanopartikeln auf photoreaktiven Polymeroberflächen

Die Immobilisierung von Goldnanopartikeln (Au-NP) ist für viele Bereiche in der Wissenschaft von großer Bedeutung. In der Literatur sind zahlreiche Verfahren zur Immobilisierung und zum Einsatz von Goldnanopartikeln beschrieben, wie z.B. 2005 von Luo et al. ⁽¹⁷⁰⁾, welcher selbst-organisierende Goldmonolagen als Untergrund für nachfolgende Reaktionen verwendet. Die strukturierte Immobilisierung von Au-NP auf photoreaktiven Polymeren ist in der Literatur hingegen deutlich weniger dokumentiert, es finden sich nur einige Publikationen, wie z.B. von Kern et al. ⁽¹⁰⁾ oder Weinberger et al. ⁽³⁾.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der strukturierten Immobilisierung von Au-NP an photoreaktiven Polymeroberflächen, PS-co-VBT, um gezielt Bereiche mit definierten Eigenschaften zu erhalten.

Da dieses Gebiet schon seit längerem beforscht wird, wurde zusätzlich versucht ein photoreaktives, elastisches Polymer zu synthetisieren. Die Elastizität ermöglicht die Herstellung flexibler Polymerschichten an denen anschließend die Au-NP immobilisiert werden können. Daraus ergeben sich neue Anwendungsfelder, wie z.B. flexible Leiterplatten oder Schaltrelays, die für z.B. Funktionskleidung eingesetzt werden können. Die Synthese des elastischen Copolymers bestehend aus 1,3-Butadien und 4-Vinylbenzylthiocyanat, war leider nicht erfolgreich, siehe Kap. 4.2.2. Daher konnten keine Immobilisierungsexperimente durchgeführt werden.

Im Folgenden wird das Schema für die Immobilisierung von Au-NP auf der photoreaktiven PS-co-VBT Oberfläche beschrieben: Für die Immobilisierung der Goldnanopartikel, wurden Proben des photoreaktiven Copolymers PS-co-VBT mittels Spin coating hergestellt (vgl. Kap. 3.9). Dazu wurde eine Lösung von 10mg PS-co-VBT gelöst in 1mL Anisol verwendet. Zunächst wurde eine Belichtungszeit von 120s, basierend auf der Auswertung der Belichtungskinetik, siehe *Abb. 48*, verwendet. Im Anschluss an die Belichtung wurden die Proben für definierte Zeiten in eine

Aminoethanthiollösung eingelegt. Im Gegensatz zu Isocyanaten, die mit Wasser, Alkoholen und Aminen reagieren, zeigen Isothiocyanate vor allem mit Aminen eine Reaktion und es entstehen stabile Thioharnstoffe.

Daher wurden zur Fixierung und zur weiteren Modifizierung Isothiocyanatgruppen mit Aminen umgesetzt, vergleiche *Abb. 73* ⁽¹⁴³⁾.

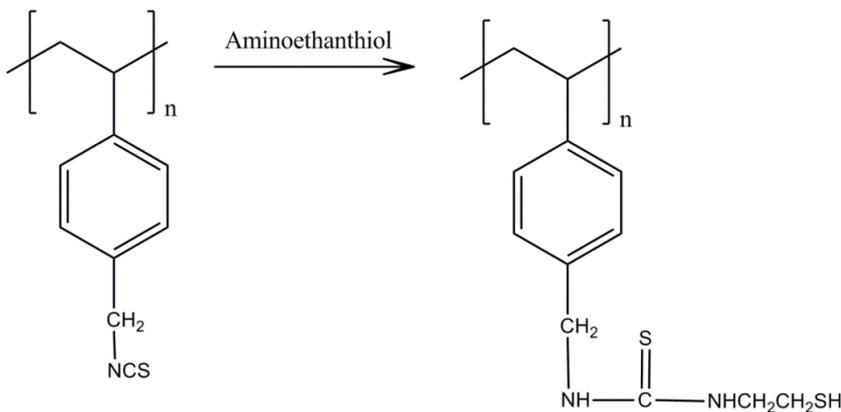


Abb. 73: Reaktionsschema für die Umsetzung von Isothiocyanaten mit Aminen.

Dadurch wurden Thiolgruppen an die Isothiocyanatgruppe angebunden, an denen die anschließende Immobilisierung der Au-NP ablief, siehe *Abb. 74*.

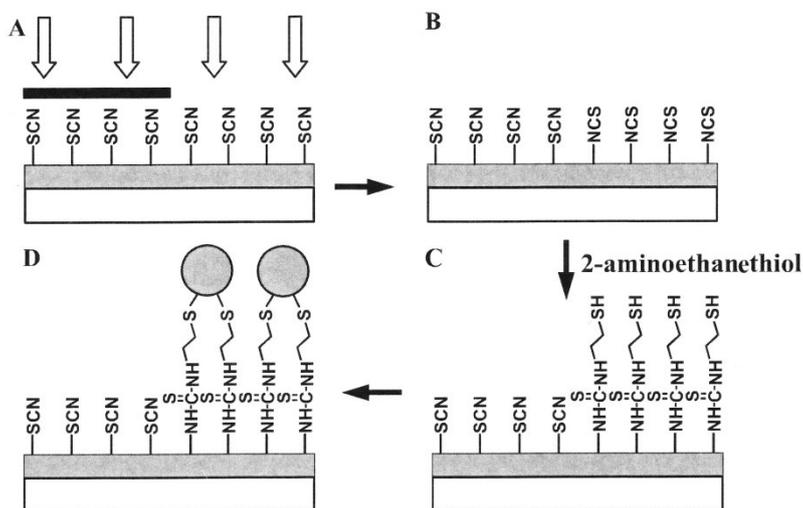


Abb. 74: Reaktionsschema für die Immobilisierung der Goldnanopartikel: A) PS-co-VBT auf Trägermaterial, (teilweise durch Maske belichtet) B) photochemische Isomerisierung von SCN zu NCS C) Selektive Reaktion mit der 2-Aminoethanthiollösung D) Immobilisierung der Goldnanopartikel aus der kolloidalen Lösung ⁽¹²⁾.

Die optimalen Kopplungsbedingungen wurden durch Versuche mit unterschiedlichen Modifizierungslösungen an der belichteten PS-co-VBT Oberfläche getestet.

Die erste Lösung welche für die Modifizierung verwendet wurde, war eine 0,1M 2-Aminoethanthiollösung, die auf pH 9 eingestellt wurde. Da diese Lösung bei der Lagerung instabil wurde (pH-Wert Erhöhung), wurde sie jedes Mal neu hergestellt.

Lösung 2 enthielt statt Cysteamin 2-Aminoethanthiol-2-hydrochlorid. Die Herstellung der Lösung erfolgte durch lösen von 0,3g 2-Aminoethanthiol-2-hydrochlorid in 25mL $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ und einer Einstellung des pH-Wertes auf 9, mittels verdünnter Natronlauge.

Da diese Lösungen eine teilweise Ablösung der dünnen Polymerschicht zur Folge hatten, wurde für alle weiteren Versuche, die Modifizierung der Polymeroberfläche mit Lösung 3 durchgeführt, welche aus Lösung 2 und Tetrahydrofuran im Verhältnis 9:1 bestand.

Die mit Thiol-Gruppen ausgestatteten Proben wurden abschließend mit der Goldnanopartikellösung betropft (bottom-up) bzw. mit der belichteten Seite nach unten in die Goldlösung positioniert (bottom-down).

Die anfänglichen Versuche mit dem photoreaktiven Copolymer PS-co-VBT, wurden mit einer Belichtungsdauer von 120s und einer Modifizierung mit Lösung 1 bzw. Lösung 2 für 30min durchgeführt. Die Nanopartikellösung verblieb bis zu 120min auf der Polymeroberfläche, wobei keine vollständige Immobilisierung der Au-NP zu beobachten war. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde sowohl die Belichtungszeit als auch die Modifizierungslösung angepasst.

Da eine Belichtungsdauer von 120s eine vollständige Photoisomerisierung von Isocyanatgruppen (SCN) zu Isothiocyanatgruppen (NCS) zeigt, siehe *Abb. 48*, ist anzunehmen, dass auch die Vernetzung des Polymers so weit fortgeschritten ist, dass nachfolgende Reaktionen nur eingeschränkt ablaufen können.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde die Belichtungszeit auf 30s reduziert, da bei einer kürzeren Belichtungsdauer die Photoisomerisierung nicht vollständig abgelaufen ist, aber trotzdem ausreichend viele NCS Gruppen für die Immobilisierung der Au-NP gebildet wurden. Außerdem wurde eine neue Modifizierungslösung verwendet (Lösung 3), der 10 Gew.-% Tetrahydrofuran

zugemischt wurden um die PS-co-VBT Schicht leicht anquellen zu lassen und dadurch die Immobilisierung zu erleichtern.

Zunächst wurde eine Reaktionszeit von 10min für Lösung 3 gewählt. Die Aufnahmen welche mit dem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt wurden, siehe *Abb. 75 a*, zeigten eine deutliche Ablösung der Polymerschicht, die in den Aufnahmen als dunkle, sternförmige Bereiche identifizierbar sind. Des Weiteren ist ein deutlicher Unterschied der belichteten zur unbelichteten Probe ersichtlich. Die unbelichtete Probe (*Abb. 75 b*) zeigt ungleich größere Bereiche mit abgelöster Polymerschicht.

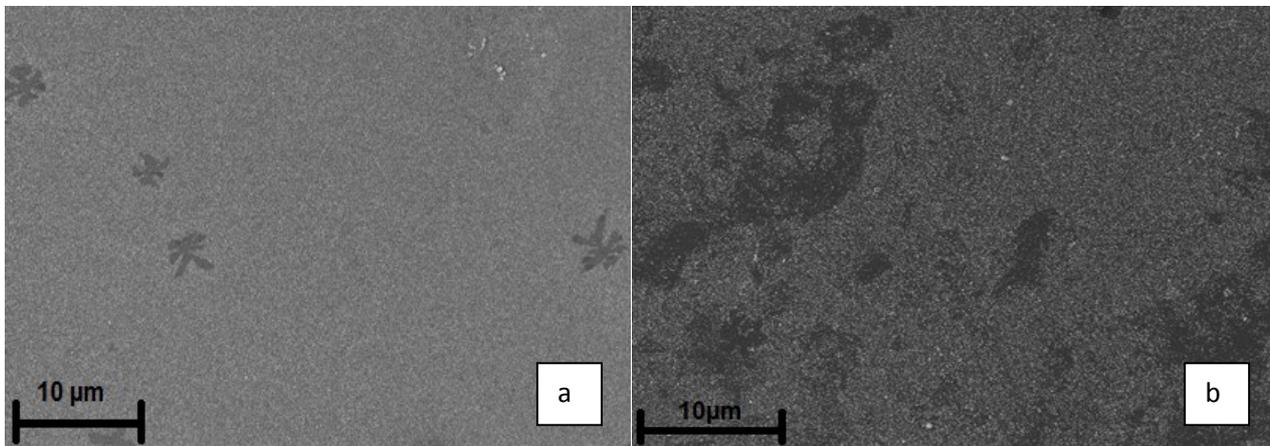


Abb. 75: REM-Aufnahme einer (a) vollflächig belichteten, (b) unbelichteten PS-co-VBT Probe nach einer 10 minütigen Einlegedauer in Thiollösung 3.

Das optimale Ergebnis konnte mit Lösung 3 und einer Reaktionszeit von 270s erzielt werden.

Aufgrund der Erkenntnisse die aus den REM Aufnahmen generiert wurden, wurde für die nachfolgenden Versuche zur Immobilisierung von Au-NP eine Reaktionszeit von 270s gewählt. *Abb. 76* zeigt, dass bei diesen Parametern keine Beeinträchtigung der PS-co-VBT Schicht zu erkennen ist.

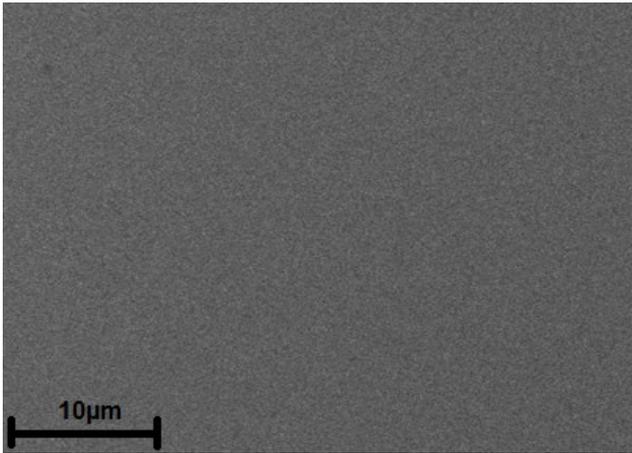


Abb. 76: REM-Aufnahme einer belichteten PS-co-VBT Probe mit verkürzter Verweilzeit in der Thiollösung.

Zur Immobilisierung der Au-NP wurde sowohl ein Bottom-up als auch ein Bottom-down Verfahren angewendet. Die Immobilisierung mittels Bottom-up Verfahren birgt das Risiko, dass sich bei längeren Verweilzeiten der Goldnanopartikel auf der Polymeroberfläche, Goldcluster ausbilden können, dies kann beim Bottom-down Verfahren (Probe hängt mit belichteter Seite nach unten in der Au-NP Lösung) nicht vorkommen.

Abb. 77 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der entstehenden Goldcluster nach längerer Immersionszeit. Es konnte zudem beobachtet werden, dass die Au-NP Lösung Destabilisierungseffekte bei längeren Einlegezeiten zeigte, die sich in einem Farbumschlag von purpurrot zu blau-violett verdeutlichten. Zudem führt eine Destabilisierung der Lösung zu einer vermehrten Bildung von unerwünschten Clustern.

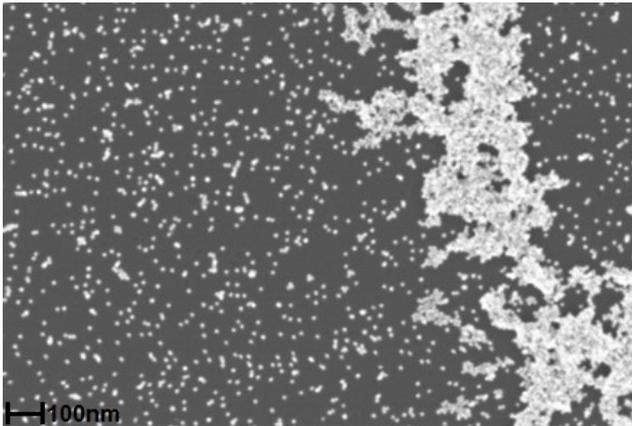


Abb. 77: Darstellung der entstehenden Au-Clustern bei Anwendung des Bottom-Up Verfahrens und längeren Immersionszeiten (REM-Aufnahme).

Aufgrund der guten Ergebnisse der vorangehenden Versuche, wurde eine strukturierte Immobilisierung der Au-NP auf der PS-co-VBT Oberfläche angestrebt. In Abb. 78 sind zunächst eine belichtete und eine unbelichtete Polymeroberfläche nach 270s Immersion in Aminoethanthiollösung mit 10 Gew.-% THF und anschließender Immersion in der Au-NP Lösung für 10min ersichtlich.

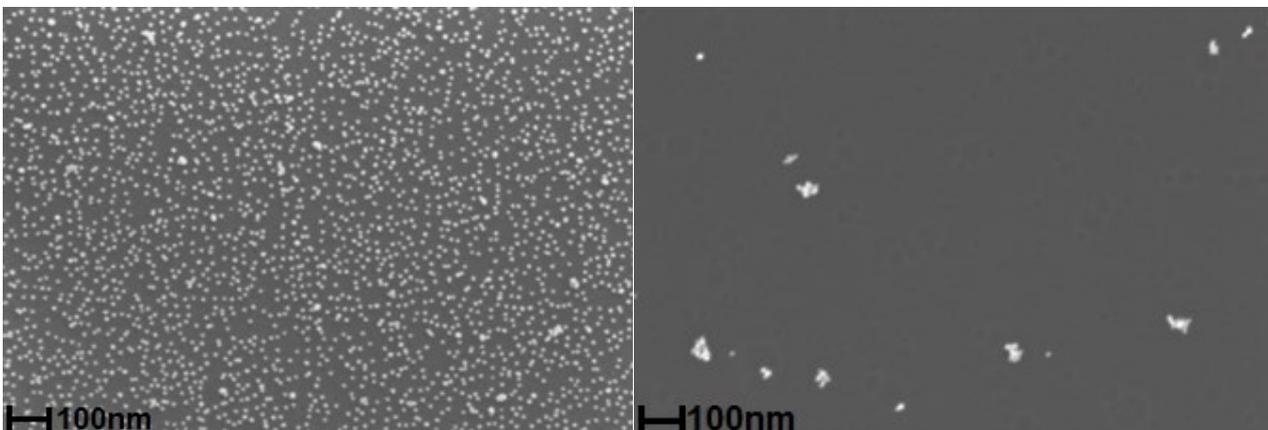


Abb. 78: REM-Aufnahmen einer belichteten (links) und einer unbelichteten (rechts) PS-co-VBT Probe nach Immersion in Aminoethanthiol und Au-NP Lösung.

Die belichtete PS-co-VBT Oberfläche ist durchgängig mit fein verteilten Au-NP überzogen, während auf der unbelichteten Seite nur ein paar vereinzelte Goldnanopartikel zu detektieren sind. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine strukturierte Belichtung mittels einer Chrom/Quartz Maske mit Hilfe des Mask-Aligners durchgeführt. In Abbildung 79 sind dunkle Bereiche ersichtlich, die bei der

photostrukturierten Belichtung keiner UV-Strahlung ausgesetzt waren, und somit keiner Reaktion unterlagen. Diese Bereiche zeigen keine Immobilisierung der Au-NP. Im Gegensatz dazu ist in den belichteten Bereichen (in *Abb. 79* hell) eine deutliche Kopplung der Au-NP zu erkennen.

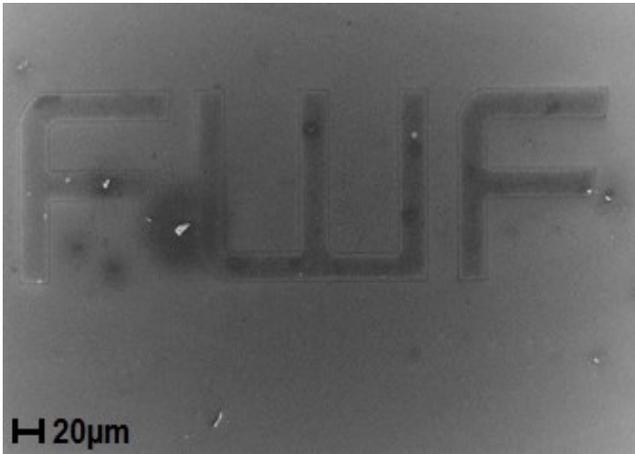


Abb.79: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Mask-Aligner strukturierten PS-co-VBT Oberfläche mit immobilisierten Au-NP (helle Bereiche).

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass eine Immobilisierung von Goldnanopartikeln an der Oberfläche des photoreaktiven Copolymers PS-co-VBT möglich ist und dass die Immobilisierung auch strukturiert erfolgen kann.

4.9 Immobilisierung von mit Propylamin-Gruppen funktionalisierten Silica Nanopartikeln auf photoreaktiven Polymeroberflächen

Oberflächen-funktionalisierte Siliziumdioxid-Nanopartikel (SiO_2 -NP) sind weithin bekannt, und durch den Gebrauch der Nanotechnologie sind viele Anwendungen zugänglich geworden, die mit den einzigartigen Eigenschaften der Nanotechnologie verbunden sind. Nanoskaliertes Siliziumdioxid (SiO_2) hat beträchtliche Aufmerksamkeit wegen seiner speziellen physischen und chemischen Eigenschaften erhalten, und SiO_2 -NP werden in Anwendungen wie Füller, Nanohybride, Drug-delivery Systeme, Sensoren und als Kopplungsagenten verwendet. Außerdem können diese Partikel für die Oberflächenmodifizierung von Polymeren und elektrischen und optischen Geräten⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾ verwendet werden. Um Strukturen durch die Immobilisierung von SiO_2 -NP zu erhalten, können verschiedenen Strategien verfolgt werden. 2005 wurde von Foster et al.⁽¹⁰⁸⁾ die Strategie vorgestellt, SiO_2 -NP an zuvor mittels Resisttechnologie hergestellten Strukturen zu immobilisieren. Drelich et al. zeigten im Jahr 2006, dass es möglich ist, SiO_2 -NP durch AFM Spitzen in ausgewählten Bereichen zu immobilisieren⁽¹⁰⁹⁾.

Die hier vorgestellte Strategie zur Immobilisierung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln beruht auf der Anwendung des photoreaktiven Copolymers PS-co-VBT. Die mit Propylamin-Gruppen funktionalisierten SiO_2 -NP reagieren leicht mit den Isothiocyanat-Gruppen, die durch UV-Bestrahlung gebildet werden. Die Immobilisierung beruht auf der Bildung von Thiourea-Bindungen⁽⁹⁾, die in *Abb. 80* gezeigt sind.

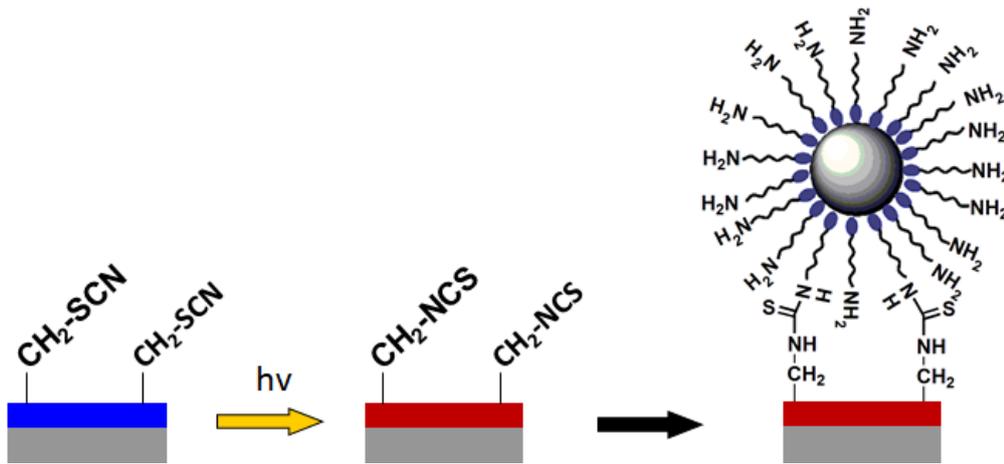


Abb. 80: Immobilisierungsreaktion der mit Propylamin-Gruppen funktionalisierten SiO_2 -NP an die Oberfläche des mit UV-Licht aktivierten photoreaktiven Copolymers.

Im Folgenden wird der Ablauf der Immobilisierung näher beschrieben:

Die Immobilisierung von SiO_2 -NP wurde in einer Petrischale, die die Nanopartikellösung enthielt, durchgeführt. Die Konzentration der Siliziumdioxid-Nanopartikel betrug $0,24\text{mg/mL}$ in einem Ethanol/Toluol-Gemisch ($1,00\text{mL}$ Ethanol und $0,04\text{mL}$ Toluol). Es erwies sich als entscheidend, eine Dispersion von SiO_2 -NP in einer Mischung aus Ethanol und Toluol zu verwenden, da Toluol die Oberfläche des Co-Polymers leicht anquellen lässt und somit die Ankopplung der Nanopartikel erleichtert wird. Filme des Copolymers PS-co-VBT wurden auf CaF_2 Plättchen spin gecoatet (10mg PS-co-VBT auf 1mL Anisol), wie in Kapitel 3.9 beschrieben, und anschließend wurden sie mit Licht der Wellenlänge $\lambda=254\text{nm}$ belichtet. Die CaF_2 Plättchen mit der belichteten (oder strukturiert belichteten) Schicht aus PS-co-VBT wurden für genau definierte Zeiten in die Nanopartikellösung gelegt, mit Ethanol gespült und anschließend getrocknet.

Die Immobilisierung der SiO_2 -NP ließ sich durch spektroskopische Methoden, wie FT-IR Spektroskopie, leicht verfolgen da die Si-O-Si Bindung bei 1100cm^{-1} stark absorbiert. Die folgenden Oberflächen wurden bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber den SiO_2 -NP verglichen: (1) nicht belichtete PS-co-VBT Filme und (2) belichtete PS-co-VBT Filme. *Abbildung 81* zeigt FT-IR Spektren nach einer Immersionszeit von 90s bei Raumtemperatur.

Es ist ersichtlich, dass auf nicht bestrahlten PS-co-VBT Oberflächen (schwarz) keine signifikante Menge von SiO_2 -NP abgeschieden wird. Im Gegensatz dazu, zeigen Proben von UV bestrahlten

PS-co-VBT Filmen ein starkes FT-IR-Signal bei 1100 cm^{-1} , welches die erfolgreiche Immobilisierung der SiO_2 -NP auf der Oberfläche bestätigt.

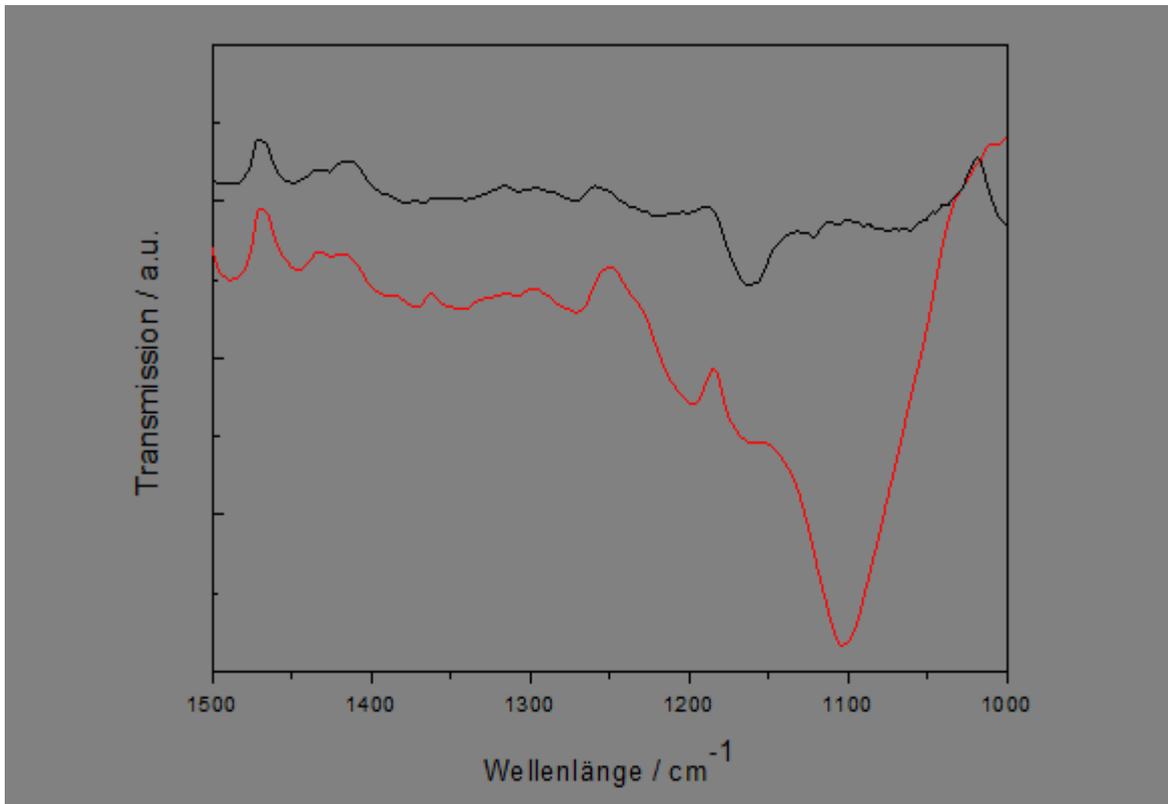


Abb. 81: Detaillierte FT-IR-Spektren eines nicht bestrahlten PS-co-VBT Films (schwarze Linie) und einem bestrahlten PS-co-VBT Film (rote Linie) nach dem Eintauchen in die SiO_2 -Nanopartikel-Dispersion.

Die obigen Ergebnisse zeigen, dass Silica Nanopartikel selektiv auf Oberflächen, welche Isothiocyanat(NCS)-Gruppen aufweisen, immobilisiert werden können. Hingegen ist keine unspezifische Immobilisierung auf nicht belichteten PS-co-VBT Filmen zu beobachten. Um eine Korrelation der Immersionszeit mit der Menge an immobilisierten SiO_2 -NP feststellen zu können, wurden FT-IR Spektren nach unterschiedlichen Immersionszeiten aufgenommen und ausgewertet. Die Belichtungszeit der Filme blieb dabei mit 120s konstant. Es zeigte sich ein Zusammenhang zwischen der Immersionszeit und der Silicananopartikelmenge. Nach 10s Verweilzeit in der SiO_2 -NP Lösung konnte kein Silizium-Oxid Peak bei 1100cm^{-1} festgestellt werden, hingegen zeigte sich nach 60s schon ein deutlicher Peak, der nach 180s Immersionszeit sein Maximum erreichte. Des Weiteren konnte ein Zusammenhang zwischen der Konzentration der Nanopartikelösung und dem

Grad der Immobilisierung der Nanopartikel aufgrund der FT-IR Spektren festgestellt werden, da der Peak bei 1100cm^{-1} bei höherer Konzentration und dadurch folgender größerer Immobilisierung deutlich zunahm.

Um die Ergebnisse der FT-IR-Spektroskopie bestätigen zu können, wurde die Abscheidung von SiO_2 -Nanopartikel auf die Polymeroberfläche zusätzlich durch Rasterelektronenmikroskopie untersucht. *Abbildung 82* zeigt REM-Aufnahmen der bestrahlten (a) und der nicht bestrahlten Polymer-Oberfläche (b), nach einer Immersionszeit von 90s.

Auf der unbelichteten PS-co-VBT Oberfläche sind nur wenige, isolierte Nanopartikel detektierbar, hingegen ist die belichtete Oberfläche dicht mit SiO_2 -NP besiedelt.

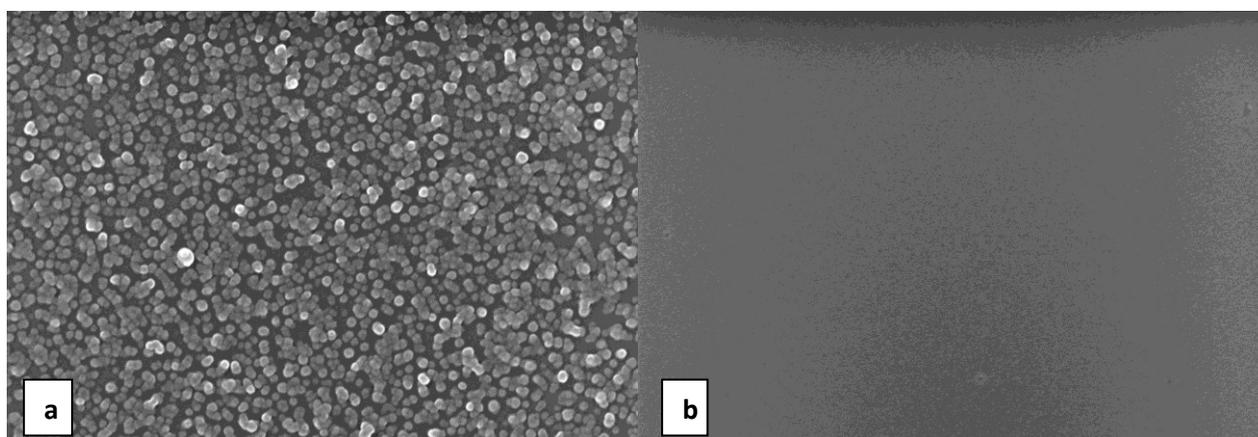


Abb. 82: REM Aufnahmen eines belichteten PS-co-VBT Films (a) und eines nicht belichteten Films (b) nach 90s Immersion in der SiO_2 -NP Lösung.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine strukturierte Belichtung mittels einer Chrom/Quartz Kontaktmaske (Strukturen und Linien zwischen 10 und $75\mu\text{m}$) mit Hilfe des Mask-Aligners durchgeführt. Dazu wurde das Copolymer auf einem Goldsubstrat präpariert und dann mittels Mask-Aligner belichtet. Die strukturiert belichtete Probe wurde für 90s mit der SiO_2 -NP Lösung in Kontakt gebracht, anschließend gewaschen und getrocknet.

Abb. 83 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der strukturierten Silica Nanopartikelschicht auf der PS-co-VBT Oberfläche. In diesen Aufnahmen erscheinen die immobilisierten SiO_2 -NP heller, da sie die eingestrahlenen Elektronen stärker reflektieren. Es ist ersichtlich, dass die Nanopartikel nur in den belichteten Bereichen immobilisiert wurden und eine Auflösung der Strukturen von etwa $10\mu\text{m}$ erreicht wurde.

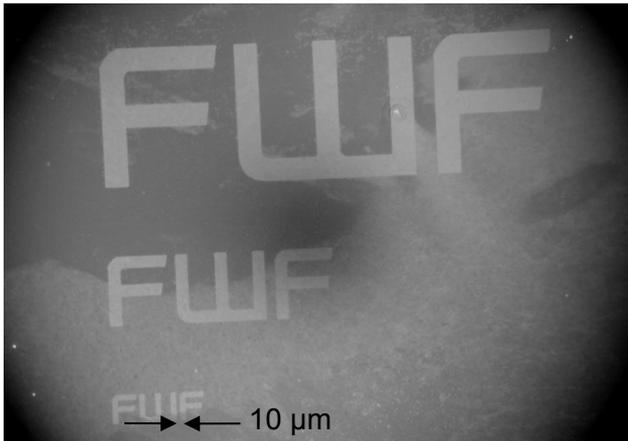


Abb. 83: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Mask-Aligner strukturierten PS-co-VBT Oberfläche mit immobilisierten SiO₂-NP (helle Bereiche).

Es konnte gezeigt werden, dass die Anwendung des photoreaktiven Copolymers Poly(styrol-co-4-Vinylbenzylthiocyanat) für die Immobilisierung von SiO₂-NP möglich ist. Durch Verwendung von Kontaktmasken konnten Strukturen mit 10μm Breite hergestellt werden, an denen die Nanopartikel selektiv immobilisiert werden konnten.

4.10 Vernetzung von Polyisopren und PNDME mit Hilfe von N₃-NP

Im Laufe der letzten Jahre haben organisch modifizierte Nanopartikel (z.B. Metall- oder Oxid-Partikel) das Interesse von Forschern, sowohl im Bereich der Grundlagenforschung als auch im Bereich der technologischen Anwendungen, auf sich gezogen. Diese nanoskalierten Materialien zeigen einzigartige optische, elektronische und magnetische Eigenschaften, die durch die chemische Natur der Kernmaterialien sowie der organischen Hülle (shell) variiert werden können.

Verhältnismäßig wenig ist in der Literatur über Nanopartikel, welche eine organische, photoreaktive Beschichtung besitzen, berichtet worden. Partikel mit einer UV-reaktiven Umhüllung sind von Interesse, da sie als nicht migrierende Photoinitiatoren oder Photo-Vernetzer verwendet werden können. Des Weiteren ermöglichen die lichtsensitiven Gruppen, welche unter UV-Bestrahlung reaktive Gruppen bilden, die Immobilisierung der Partikel an inerten Polymeroberflächen, ohne dass die Polymeroberfläche einer Vorbehandlung (z.B. Corona- oder Plasmabehandlung) unterzogen werden muss.

Die im Folgenden beschriebenen Experimente zielen auf die Anwendung von lichtempfindlichen SiO₂-Nanopartikeln, die mit Phenylazid-Gruppen an ihrer Oberfläche (N₃-NP) funktionalisiert wurden, ab. Diese sollen sowohl als nicht migrierende Photo-Vernetzer für Polyisopren und PNDME eingesetzt werden, als auch an der Oberfläche inerner Polymere (z.B. PE, PET) immobilisiert werden. *Abb. 84* zeigt die dafür notwendige Photoreaktion der Phenylazid-Gruppe: die Photospaltung bei einer Wellenlänge von $\lambda < 280$ nm, die zur Bildung von Stickstoff und der hochreaktiven Nitren-Gruppe führt.

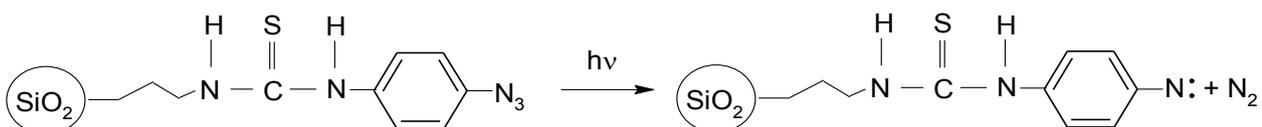


Abb. 84: Photoreaktion der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten SiO₂-NP.

Die Vernetzungsversuche wurden mit zwei verschiedenen Polymeren, 1,4-Polyisopren und einem Derivat von Polynorbornen, Poly (endo, exo-bicyclo [2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester) durchgeführt. Beide Polymere enthalten C=C-Doppelbindungen in der Hauptkette, welche Angriffspunkte für Vernetzungsreaktionen bieten. Darüber hinaus bieten beide Polymere eine gute Verarbeitbarkeit aus Lösung. Um den Vernetzungsgrad feststellen zu können, wurden die Polymerproben mit FT-IR Spektroskopie analysiert. Dazu wurden die Proben vor und nach der Bestrahlung bzw. nach der Entwicklung in Chloroform vermessen. Aus der Änderung der FT-IR Absorption vor und nach der Entwicklung, konnte die Änderung der Filmdicke detektiert und die daraus resultierenden Sol-Gel Kurven (Gelgehalt als Funktion der Bestrahlungsdosis) bestimmt werden.

Im Folgenden werden zunächst die Versuche mit Polyisopren beschrieben. Um eine Korrelation zwischen dem N₃-NP Gehalt, der Dauer der UV-Belichtung und dem daraus resultierenden Vernetzungsgrad von 1,4-Polyisopren zu ermitteln, wurden zahlreiche Proben hergestellt. Die dabei verwendeten Nanopartikelkonzentrationen wurden konstant mit 1,05 Gew.-% der N₃-NP in Polyisopren Matrix bzw. 2,10 Gew. -% der N₃-NP in der Polyisopren Matrix gehalten, und lediglich die Belichtungszeit der Proben wurde variiert. Die Probenherstellung erfolgte mittels Spin-Casting auf CaF₂-Substrate, siehe Kap. 3.9. Hierfür wurden Lösungen aus Polyisopren mit dem jeweiligen Nanopartikelgehalt in einer Mischung aus Chloroform und Ethanol hergestellt (jeweils CHCl₃: C₂H₅OH = 2:1 v/v und 4:1 v/v), welche für 300s im Ultraschallbad verblieben, um eine homogene Dispersion der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Nanopartikel in der Polymerlösung zu erhalten. Nach dem Spin casting Prozess wurden die Polymerfilme getrocknet, für definierte Zeiten mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda=254\text{nm}$ bestrahlt, für 1h in Chloroform entwickelt und wieder getrocknet. Der Vernetzungsgrad des 1,4-Polyisopren wurde mit Hilfe von quantitativen FT-IR Spektren festgestellt und wie oben beschrieben in einer Sol-Gel Kurve ⁽¹⁷¹⁾ dargestellt, siehe *Abb. 85*.

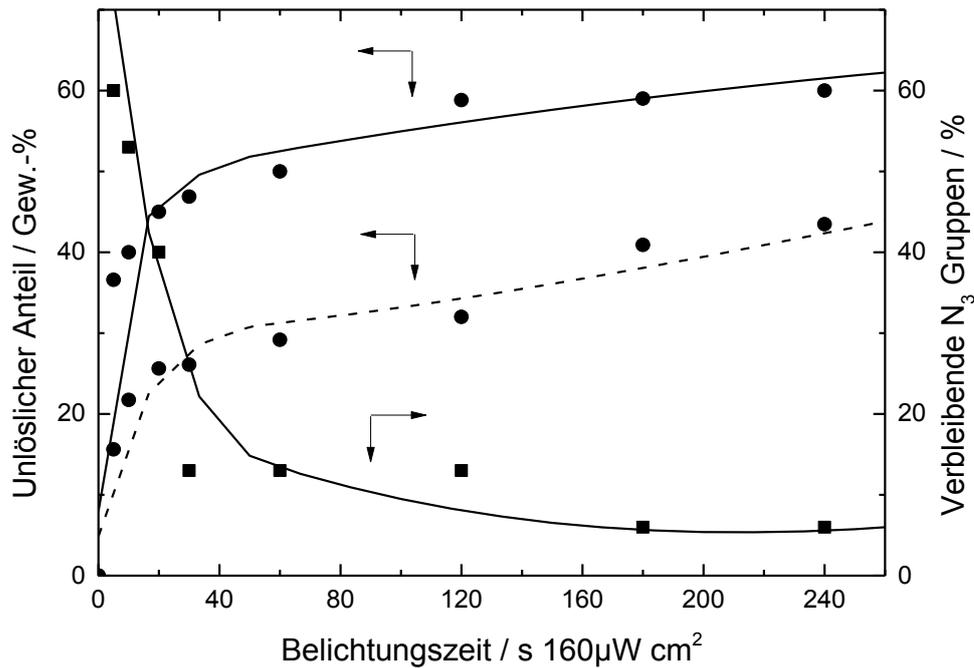


Abb. 85: UV-induzierte Vernetzung von 1,4-Polyisopren mit 1,05 Gew.-% N₃-NP (gestrichelte Linie, ●) und mit 2,10 Gew.-% N₃-NP (durchgezogene Linie, ●) und gleichzeitiger Abbau der Azidogruppe (2,10 Gew.-%) (durchgezogene Linie, ■).

Die Ergebnisse zeigen, dass bereits geringe Mengen N₃-NP in der Polyisoprenmatrix als Photovernetzer wirken. Eine Korrelation der Umwandlung der N₃-Einheiten und der Zunahme des unlöslichen Anteils des Polyisoprens ist aus Abb. 85 deutlich ersichtlich. Nach 60s Belichtungszeit sind die N₃-Gruppen zu 90% umgesetzt und der unlösliche Anteil des Polymers befindet sich schon auf einem Wert, der sich auch nach längerer Belichtung nur unwesentlich erhöht. Mit dem Einsatz von 2,10 Gew.-% der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Nanopartikel ist ein unlöslicher Anteil von etwa 60% erreichbar. Setzt man einen handelsüblichen radikalischen Photoinitiator mit niedrigem Molekulargewicht ein (z.B. Irgacure 369), so ist eine vollständige Vernetzung (100 Gew.-% unlöslicher Anteil) bereits mit einem Einsatz von weniger als 1 Gew.-% Initiator zu erreichen⁽¹⁷²⁾. Es wird angenommen, dass die UV-reaktiven N₃-NP nur in ihrer unmittelbaren Umgebung die Eigenschaft haben, als Photovernetzer zu agieren, und daher ein limitierender Faktor auf die homogene Vernetzung der gesamten Polymermatrix auftritt.

In analoger Weise wurden N₃-NP als Photovernetzer für das Polynorbinderivat Poly (endo, exo-bicyclo [2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester) eingesetzt. Die dabei verwendeten Nanopartikelkonzentrationen wurden mit 0,15 Gew.-% der N₃-NP in der Polymermatrix bzw. 0,30 Gew.-% der N₃-NP in der Matrix konstant gehalten und lediglich die Belichtungszeit der Proben wurde variiert. Die Probenherstellung erfolgte mittels Spin Casting auf CaF₂-Substrate, siehe Kap. 3.9. Hierfür wurden Lösungen aus Poly (endo, exo-bicyclo [2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester) mit dem jeweiligen Nanopartikelgehalt in einer Mischung aus Chloroform und Ethanol hergestellt (jeweils CHCl₃: C₂H₅OH = 2:1 v/v und 4:1 v/v), welche für 300s im Ultraschallbad verblieben, um eine homogene Dispersion der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Nanopartikel in der Polymerlösung zu erhalten. Die Belichtung bzw. Entwicklung wurde in analoger Weise zu Polyisopren durchgeführt. Die daraus resultierenden Sol-Gel Kurven sind in *Abb. 86* dargestellt.

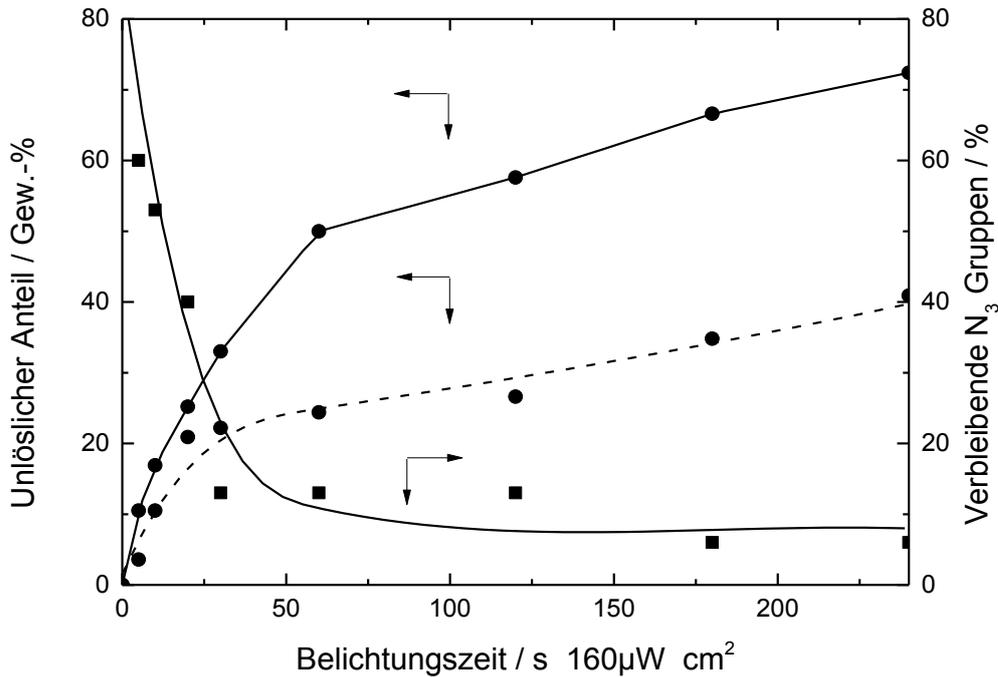


Abb. 86: UV-induzierte Vernetzung von (Poly (endo, exo-bicyclo [2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarbon säuredimethylester) mit 0,15 Gew.-% N₃-NP (gestrichelte Linie, ●) und mit 0,30 Gew.-% N₃-NP (durchgezogene Linie, ●) und gleichzeitiger Abbau der Azidogruppe (2,10 Gew.-%) (durchgezogene Linie, ■).

Abb. 86 zeigt, dass es ebenfalls möglich ist, ein Polynorbornenderivat mit einer geringen Menge an N₃-NP zu vernetzen. Mit einer Zugabe von 0,3 Gew.-% der Phenylazid-funktionalisierten Nanopartikel ist ein unlöslicher Anteil von fast 70% erreichbar. Wie erwartet, führt ein geringerer Gehalt von N₃-NP in der Matrix des Polynorbornenderivates zu einer höheren Löslichkeit – eine Zugabe von 0,15 Gew.-% N₃-NP bewirkt einen unlöslichen Anteil von nur 30-40%, abhängig von der Belichtungsdauer.

Die Möglichkeit Polymere mit phenylazid-funktionalisierten Nanopartikeln zu vernetzen lässt sich auf verschiedene Reaktionsmechanismen zurückführen^{(173) (174) (175) (176) (177) (178) (179)}: Die Einbindung von lichtinduziertem Nitren in –CH Bindungen, analog zum Doering Prinzbach Mechanismus und die H-Abstraktion an allylischer Position resultiert in (1) der Bildung von Makroradikalen gefolgt von Rekombination und Vernetzung sowie (2) Pseudo-Insertionsreaktionen. Diese Mechanismen gelten

als die wichtigsten Schritte einer photoinduzierten Vernetzung. Fraglich bleibt dennoch der tatsächliche Beitrag der oft zitierten Addition der Nitrene an C=C Doppelbindungen (Bildung von Aziridin) an der Vernetzung ⁽¹⁸⁰⁾.

Einige beispielhafte Strukturen für die Vernetzung von 1,4-Polyisopren durch N₃-NP sind in *Abb. 87* dargestellt.

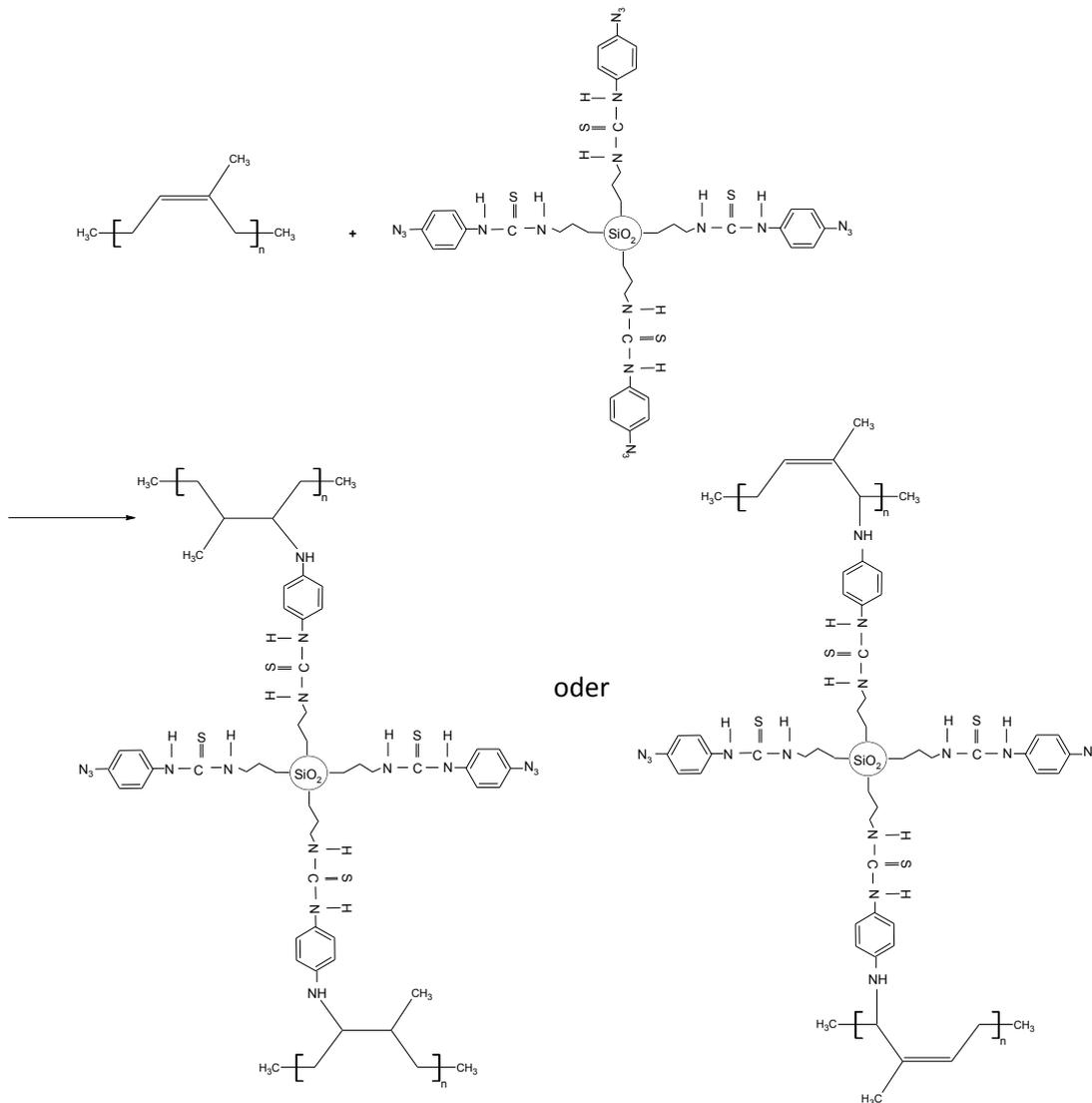


Abb. 87: Vernetzung von Polyisopren durch N₃-NP (beispielhafte Strukturen).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Silica Nanopartikel welche eine Funktionalisierung durch Azid-Gruppen besitzen, für die UV-induzierte Vernetzung von Polymermatrices angewendet werden können. Verglichen mit Photoinitiatoren mit niedrigem Molekulargewicht, welche sich homogen in der Polymermatrix verteilen, ist eine höhere Menge an

N_3 -NP notwendig um eine vollständige Vernetzung zu gewährleisten, da die N_3 -NP nur in ihrer direkter Umgebung „aktiv“ sind. Dies hat jedoch den Vorteil, dass N_3 -NP nicht migrieren und somit nicht ausgewaschen werden können.

4.11 Immobilisierung von N₃-NP an Oberflächen von thermoplastischen Polymeren

Es wurde untersucht, ob mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierte Nanopartikel durch lichtinduzierte Kopplung auf inerten Polymeroberflächen immobilisiert werden können. Dazu wurden sowohl plane Polymeroberflächen, wie Polyethylen (PE-LD), als auch Faseroberflächen, wie Polyethylenterephthalat (PET) und Polyamid (PA) herangezogen. Die Proben wurden wie in Kap. 3.16 vorbereitet.

Für die Versuche mit Polyethylen wurde eine Lösung von 0,63mg/mL der N₃-NP gelöst in absolutem Ethanol verwendet. Die funktionalisierten Nanopartikel hatten einen mittleren Durchmesser von 50nm, der aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen abgeleitet wurde. Die Oberfläche der PE-LD Proben wurde mit Nanopartikellösung beschichtet und das Ethanol verdampfte. Unmittelbar nach der vollständigen Trocknung der Oberfläche wurde die Probe mit UV-Licht einer Wellenlänge von 254nm für 180s, unter Stickstoffatmosphäre, belichtet. Um nicht umgesetzte N₃-NP zu entfernen, wurde die Probe für 60s in ein Ultraschallbad gegeben, anschließend mit absolutem Ethanol abgespült und bei Raumtemperatur getrocknet. Eine Unterscheidung zwischen kovalenter Bindung und unspezifischer Immobilisierung der N₃-NP an der Polyethylenoberfläche wurde mittels einer Kontrollprobe durchgeführt, die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, jedoch unbelichtet blieb. *Abbildung 88* zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer belichteten (a) und einer unbelichteten (b) PE-LD Probe nach Immobilisierung von N₃-NP. Die nicht belichtete Probe zeigt nur einige isolierte Nanopartikel, hingegen ist die belichtete Probe (180s) dicht mit kovalent gebundenen N₃-NP bedeckt.

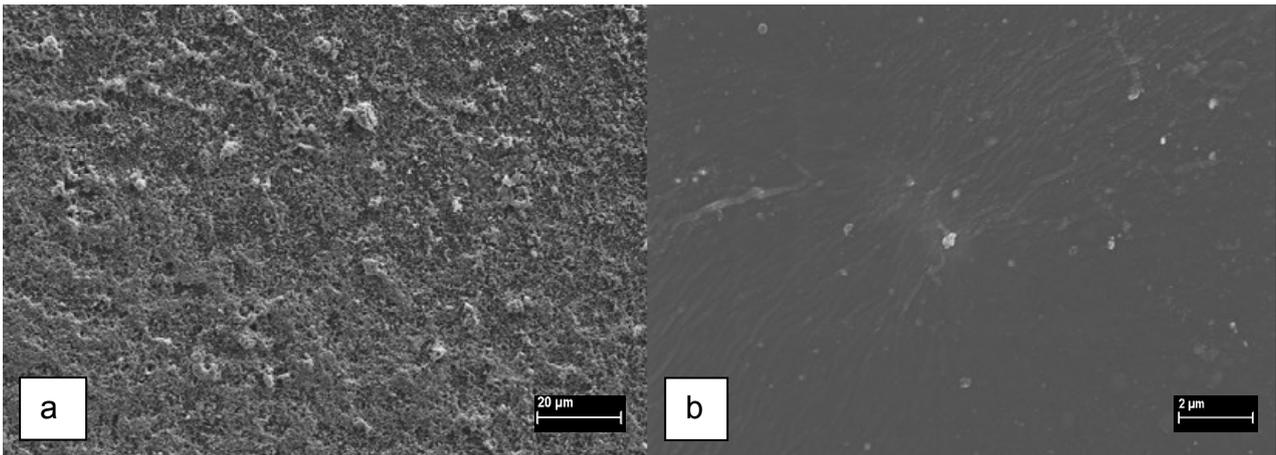


Abb. 88: REM Aufnahmen einer belichteten (a) und einer unbelichteten (b) PE-LD Oberfläche nach Benetzung mit N_3 -NP Lösung (0,63mg/mL).

Des Weiteren kann eine Korrelation der Immobilisierungsdichte mit N_3 -NP in Abhängigkeit von der Nanopartikelkonzentration in Lösung beobachtet werden. Die REM Aufnahmen in Abb. 89 zeigen deutliche Unterschiede im Bedeckungsgrad der PE-LD Oberfläche. Die linke Aufnahme entstand bei einer Verwendung von 0,1mg/mL N_3 -NP, während die rechte Aufnahme eine Konzentration von 0,01mg/mL N_3 -NP in Lösung widerspiegelt. Es ist deutlich erkennbar, dass die höhere Konzentration eine gleichmäßigere Immobilisierung aufweist.

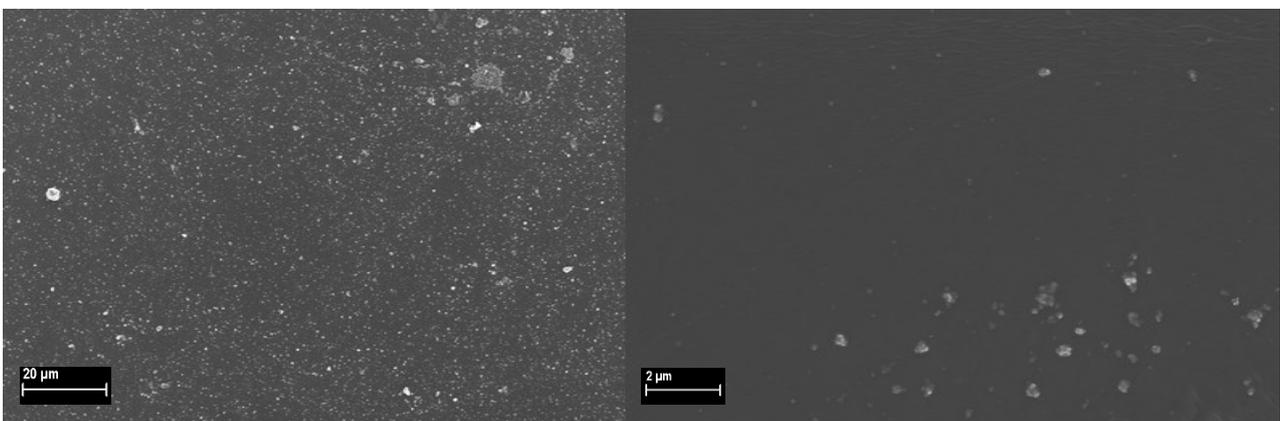


Abb. 89: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Polyethylenproben nach Benetzung mit 0,1mg/mL (links) und 0,01mg/mL N_3 -NP in Ethanol (rechts), gefolgt durch 180s UV-Belichtung.

Im Wesentlichen beruht die Immobilisierung der N_3 -NP auf der Polyethylenoberfläche auf den gleichen Reaktionen (Insertions- und Pseudo-Insertionsreaktionen der Nitrene mit den Kohlenwasserstoffen der Polymeroberfläche), die zuvor für die Vernetzung der Polymer-Matrices beschrieben wurden.

Im folgenden Abschnitt wurde die photoinduzierte Immobilisierung der N_3 -NP auf gekrümmten Polymeroberflächen (Fasern) angewendet. Für diese Experimente wurden sowohl Fasern aus Polyamid 6 (PA 6) als auch Polyethylenterephthalat (PET) verwendet. Die Nanopartikelkonzentration betrug analog zum zuvor angeführten Experiment $0,63\text{mg/mL } N_3\text{-NP}$ in einer Ethanol Lösung. Die Durchführung des Experiments ist in Kap. 3.16 näher erläutert. *Abbildung 90* zeigt REM Aufnahmen der beschichteten PET-Fasern. Die belichtete Seite ist nach 180s Belichtung mit $\lambda=254\text{nm}$ dicht mit phenylazid-funktionalisierten Nanopartikeln überzogen (a). Um einen Vergleich zu nicht belichteten PET-Fasern ziehen zu können, wurden einige Fasern nach der Immersion mit der Nanopartikellösung unbelichtet gelassen. Es ist in der REM Aufnahme ersichtlich, dass an der nicht belichteten PET-Faser nur einige wenige N_3 -NP detektierbar sind (b).

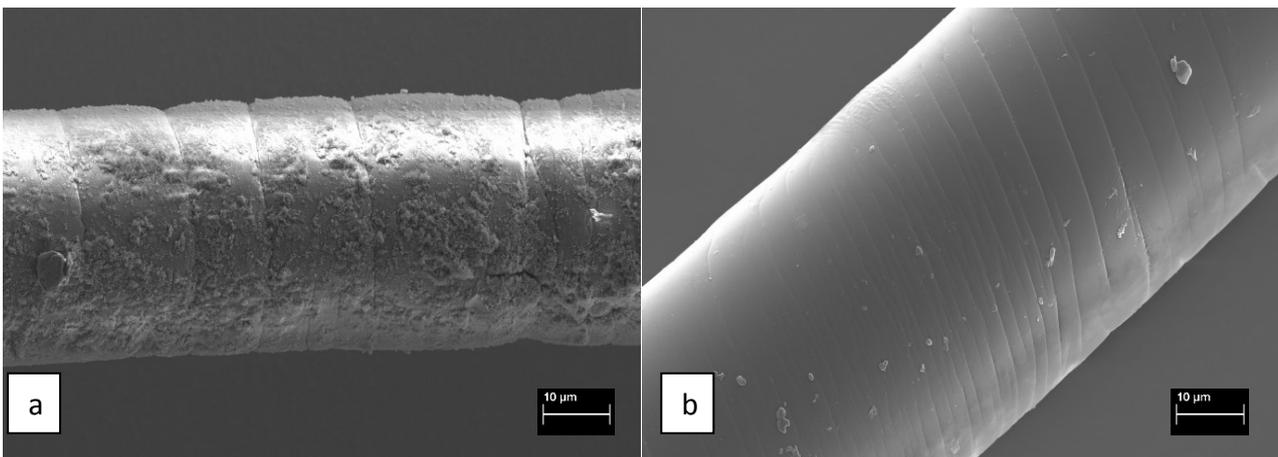


Abb. 90: REM Aufnahmen von PET-Fasern nach Beschichtung mit N_3 -NP und anschließender Belichtung (a) bzw. ohne Belichtung (b).

In analoger Weise wurden N_3 -NP Immobilisierungsexperimente mit PA 6-Fasern durchgeführt. *Abbildung 91* zeigt REM-Aufnahmen der beschichteten PA 6-Fasern. Entsprechend den Ergebnissen der Immobilisierung an PET-Fasern, ist auch die Polyamid Faser nach einer Belichtungsdauer von 180s dicht mit N_3 -NP bedeckt (a), wogegen an der nicht belichteten Faser so gut wie keine Nanopartikel immobilisiert wurden (b).

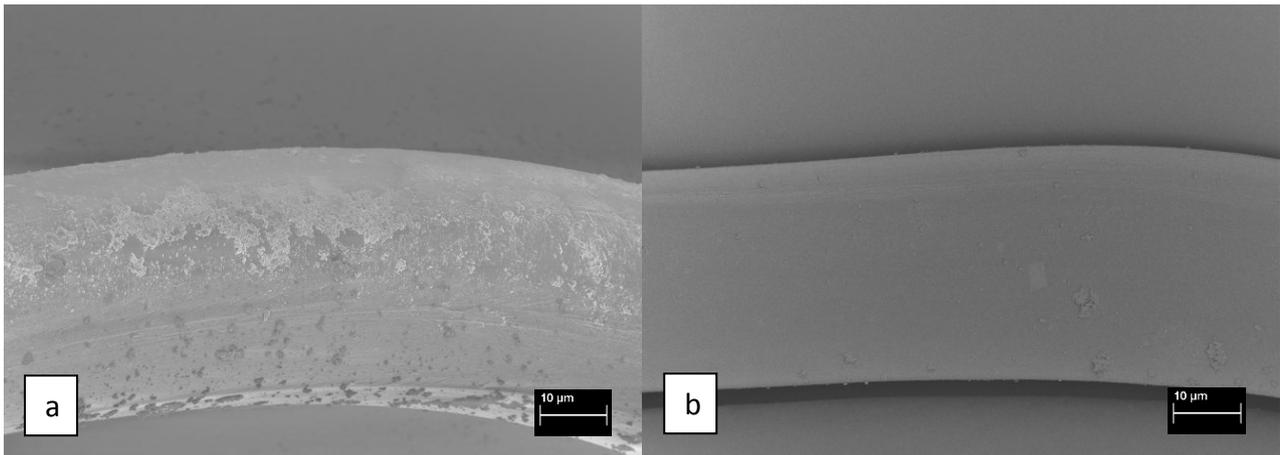


Abb. 91: REM Aufnahmen von PA 6-Fasern nach Beschichtung mit N_3 -NP und anschließender Belichtung (a) bzw. ohne Belichtung (b).

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass eine Immobilisierung der photoreaktiven N_3 -NP an inerten Polymeroberflächen (planar oder gekrümmt) ohne Vorbehandlung der jeweiligen Oberfläche möglich ist.

4.12 Immobilisierung von UV-reaktiven Nanopartikeln auf gehärteten Epoxidharzproben

Es wurde weiters untersucht, ob mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierte Nanopartikel durch lichtinduzierte Kopplung auf Epoxidharzoberflächen immobilisiert werden können und dadurch eine bessere Beständigkeit gegen Coronaentladung zu erreichen ist. Dazu wurden Harzproben, wie in Kap. 3.17 beschrieben, hergestellt. Um einen Vergleich der Coronabeständigkeit des reinen Harzes, im Vergleich zu dem Harz mit immobilisierten N_3 -NP und zu einem kommerziell erhältlichen Epoxidharz mit eingearbeiteten SiO_2 -NP ziehen zu können, wurden unterschiedliche Testreihen durchgeführt. Die Schichtdicke der Epoxidharzproben betrug $\sim 100\mu m$ auf einem Siliziumwafer als Substrat.

Zunächst wurde eine Hälfte der jeweiligen Probe abgedeckt um sie vor der Coronaentladung zu schützen. Durch die Coronaentladung kommt es zu einem oxidativen Abbau des Epoxidharzes und einer daraus resultierenden Abnahme der Schichtdicke, welche mit einem Profilometer bestimmt werden kann. Die Coronaentladung wurde mit einer Coronadosis $D = 105W \cdot \text{min}/m^2$ 25, 50 und 100 mal durchgeführt. Die angegebene Coronadosis bezieht sich auf einen einmaligen Behandlungsschritt in der Labor-Coronaanlage. Die Profilometermessung wurde an drei definierten Messpunkten (siehe Abb. 92) mit einem Spitzenradius von $12,5\mu m$, einer Anpresskraft von 3mg, einer Messlänge von $400\mu m$ und einer Dauer von 3s durchgeführt.

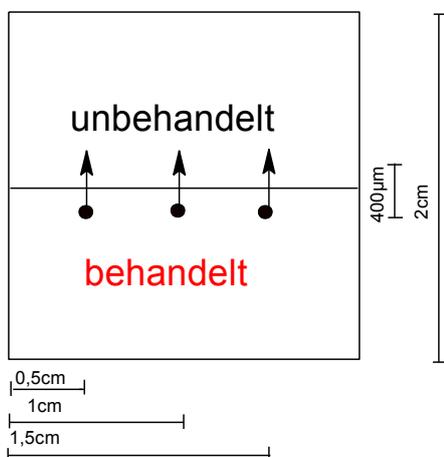


Abb. 92: Prinzipische Skizze der Messpunktanordnung an einer Probe.

Der Alterungsprozess des Epoxidharzes ist nach einer 100maligen Wiederholung der Coronaentladung mit einer Coronadosis von $D = 105\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ am deutlichsten ersichtlich. Die lichtmikroskopische Aufnahme des so behandelten reinen Epoxidharzes zeigt einen deutlichen Unterschied der unbehandelten (a) und behandelten (b) Seite, siehe *Abb. 93*. Es ist ersichtlich, dass die Fehlstellen im Harz auf der behandelten Seite vermehrt auftreten, und diese Fehlstellen im Durchmesser zunehmen. Des Weiteren ist eine Farbänderung zu erkennen, die Rückschlüsse auf eine veränderte Schichtdicke zulassen.

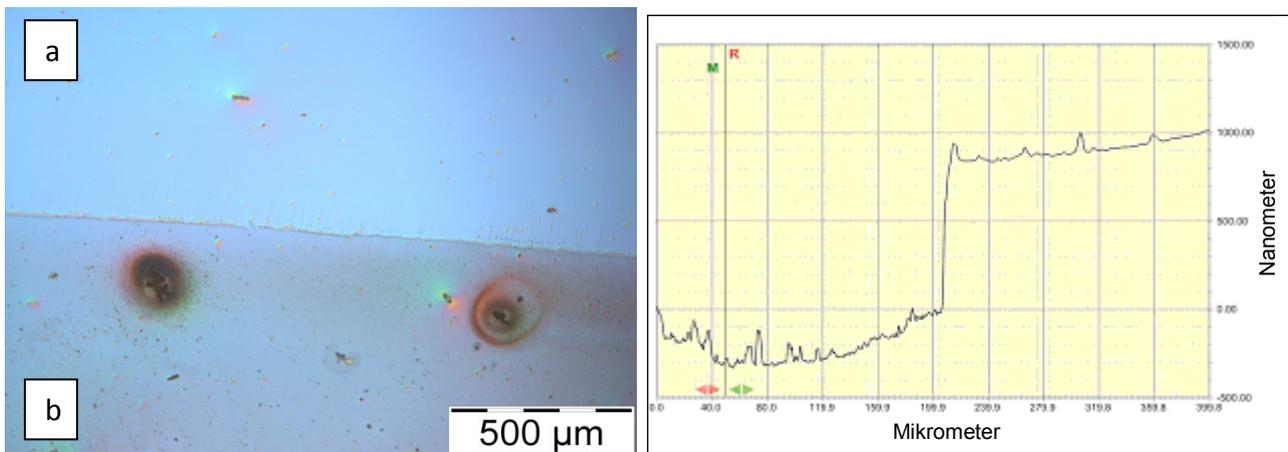


Abb. 93: links: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Epoxidharzschicht (100µm auf Siliziumwafer) nach 100maliger Coronaentladung: (a) unbehandelt (b) behandelt, rechts: Profilometeraufnahme der behandelten Probe.

Im Vergleich dazu zeigt sich bei der Verwendung des kommerziell erhältlichen Harzes mit SiO_2 -NP Verstärkung eine deutliche Verbesserung der Coronabeständigkeit. Die Aufnahme mittels Lichtmikroskop zeigt deutlich kleinere Fehlstellen und eine weitaus geringere Farbänderung als zuvor, siehe *Abb. 94*.

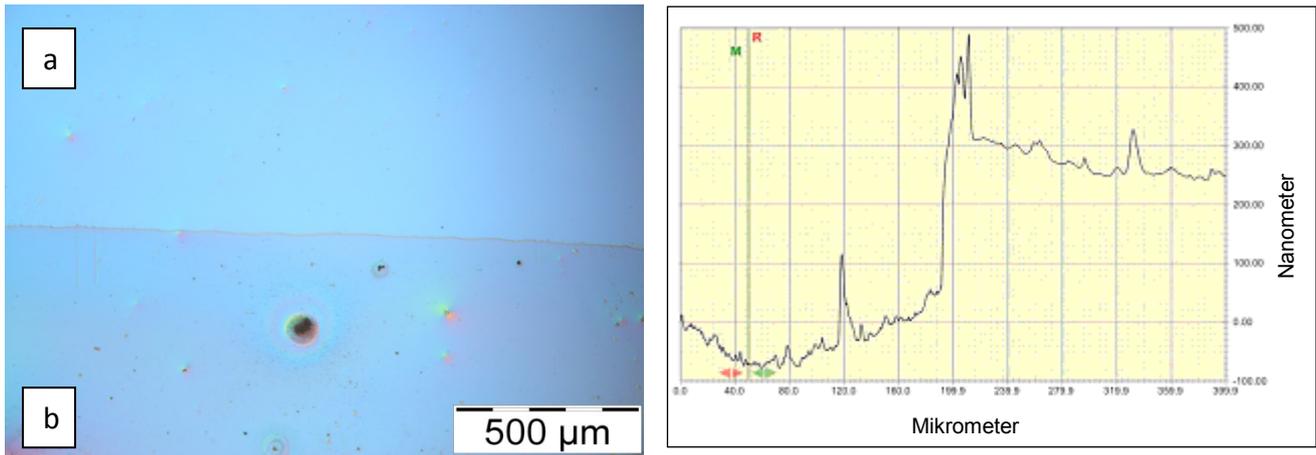


Abb. 94: links: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Epoxidharzes in das 50 Gew.-% SiO₂-NP homogen eingearbeitet sind (Nanopox) nach 100maliger Coronaentladung: (a) unbehandelt (b) behandelt, rechts: Profilometeraufnahme der behandelten Probe.

In *Abbildung 96* sind die Ergebnisse der Profilometermessungen bezüglich der einzelnen Harzsysteme dargestellt. Am deutlichsten ist der Unterschied der einzelnen Harzsysteme nach der größten Belastung, nämlich der 100maligen Coronaentladung. Das Epoxidharz, welches an der Oberfläche N₃-NP immobilisiert hat, zeigt die beste Beständigkeit, die sich in einer geringen Änderung der Schichtdicke von unbehandelte zu behandelte Seite zeigt. Es lässt sich daraus schlussfolgern, dass eine Immobilisierung von phenylazid-funktionalisierten Nanopartikeln an der Epoxidharzoberfläche wie eine Schutzschicht wirkt, siehe *Abb. 95*.

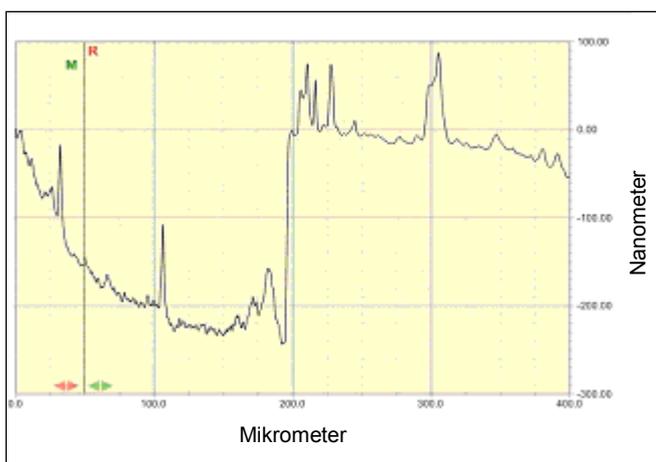


Abb.95: Profilometermessung der Epoxidharzschicht mit immobilisierten N₃-NP an der Oberfläche.

Die Einarbeitung von SiO_2 -NP in die Epoxidharzrezeptur, wie in dem kommerziell erhältlichen Produkt Nanopox (Fa. Evonik) verwendet, zeigt ebenfalls eine deutliche Stabilisierung der Schichtdicke auch bei mehrmaliger Coronabeanspruchung. Das reine Epoxidharz zeigt eine viel stärkeren Degradierung, die auch schon durch die lichtmikroskopischen Aufnahmen verdeutlicht wurden.

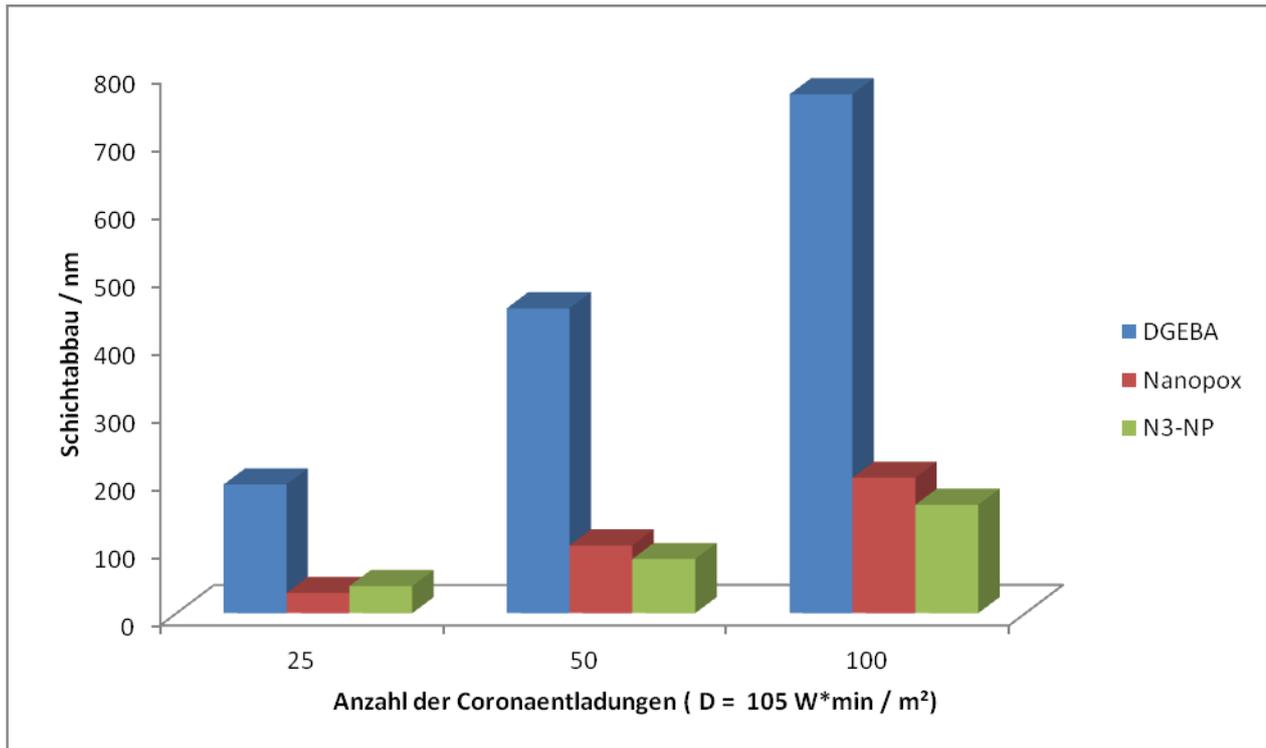


Abb. 96: Gegenüberstellung des durch Coronabelastung erzielten Abbaus der Schichtdicke für verschiedene Epoxidharzproben. Blau: Harz aus DGEBA und MHHPA (ohne Nanopartikel), Rot: Harz aus DGEBA und MHHPA, das 50 Gew.-% SiO_2 -NP homogen gelöst enthält, Grün: Harz aus DGEBA und MHHPA, das an der Oberfläche mit N_3 -NP funktionalisiert wurde.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden verschiedene UV-reaktive Polymere zur außenstromlosen Metallisierung bzw. zur Immobilisierung von Nanopartikeln synthetisiert. Des Weiteren wurden Goldnanopartikel nach der Turkevich-Methode hergestellt und In-Situ charakterisiert. Weiters wurden kommerziell erhältliche Silica-Nanopartikel mit photoreaktiven Phenylazid-Gruppen funktionalisiert. Die photoreaktiven Nanopartikel wurden als nicht migrierende Photovernetzer für ungesättigte Polymere, als auch zur Immobilisierung auf inerten Polymeroberflächen eingesetzt. Letztendlich konnten die photoreaktiven Nanopartikel durch UV-Kopplung mit einer Polyethylenglykol-Hülle ausgestattet werden, die eine bessere Verträglichkeit mit den unterschiedlichsten Matrixpolymeren sicherstellt.

Die Anwendbarkeit von photoreaktiven Polymeren, welche durch polymeranaloge Umsetzung von Poly(4-vinylphenol) und Benzoylchlorid bzw. Naphthoylchlorid hergestellt wurden, zur außenstromlosen Metallisierung wurde nachgewiesen. Bei Bestrahlung mit UV-Licht zeigen die Estergruppen, welche in den Polymeren enthalten sind, eine Photo-Fries Umlagerung zu den entsprechenden o-Hydroxyketonen. Diese ermöglichen, ohne weitere Vorbehandlung, eine Anbindung der Palladiumkeime, die für die nachfolgende Nickelbeschichtung den Startpunkt bieten. Aufgrund der schwierigen Prozessführung kam es immer wieder zur Ablösung der Polymerschichten in den Tauchbädern und daher konnte eine kovalente Anbindung des Nickels nur teilweise stattfinden. Um eine vollständige Beschichtung zu gewährleisten ist es notwendig, den Schichtaufbau der Polymere so zu gestalten, dass es durch die Tauchbäder nicht zu Ablösungseffekten der Schicht kommen kann.

Das photoreaktive Copolymer Poly(styrol-co-4-vinylbenzylthiocyanat) wurde aus Styrol und 4-Vinylbenzylthiocyanat synthetisiert und zur Immobilisierung von Goldnanopartikeln (Au-NP) und mit Propylamin-Gruppen funktionalisierten Silica-Nanopartikeln (SiO₂-NP) an der Polymeroberfläche verwendet. Durch Bestrahlung mit UV-Licht wird die im Polymer enthaltene Thiocyanat-Gruppe zu

einer Isothiocyanat-Gruppe umgelagert (Photoisomerisierung). Es wurde gezeigt, dass die Nanopartikel selektiv in den belichteten Bereichen immobilisiert werden.

Um Au-NP immobilisieren zu können, ist es nötig an der Oberfläche Thiolgruppen zu generieren. Da Isothiocyanate vor allem mit Aminen eine Reaktion zeigen, wurde zur Modifizierung eine Aminoethanthiollösung gewählt, bei der das durch UV-Belichtung generierte Isothiocyanat mit dem enthaltenen Amin unter Bildung freier Thiolgruppen reagiert. Die Thiolgruppen wiederum ermöglichen die kovalente Anbindung der Goldnanopartikel, welche nach der Turkevich-Methode hergestellt wurden und einen mittleren Durchmesser von 22nm besitzen. Die Au-NP konnten selektiv in den belichteten Bereichen der Polymeroberfläche immobilisiert werden. Die Nanopartikelkonzentration an der Oberfläche konnte durch Einlegezeit, bzw. Konzentration der Nanopartikel in der Lösung variiert werden. Die Silica-Nanopartikel wurden selektiv in bestrahlten Bereichen, durch Eintauchen der belichteten Polymeroberfläche in einer Lösung von SiO₂-Nanopartikel, immobilisiert. Durch die Verwendung photolithographischer Methoden konnten Gold-, bzw. Silicastrukturen im µm Maßstab auf der Polymeroberfläche erzeugt werden. Zusätzlich wurde ein elastisches Copolymer bestehend aus 1,3-Butadien und 4-Vinylbenzylthiocyanat synthetisiert, welches es ermöglichen sollte, Au-NP auf flexiblen Substraten zu immobilisieren. Da die Synthese dieses Copolymers zu nicht löslichen, elastischen Polymeren führte, konnten keine Immobilisierungsexperimente durchgeführt werden.

Photosensitive Nanopartikel, welche Phenylazid-Gruppen (N₃-NP) an ihrer Oberfläche tragen, wurden aus den oben beschriebenen, mit Propylamin-Gruppen funktionalisierten Nanopartikeln, und 4-Azidophenylisothiocyanat hergestellt. Unter Bestrahlung mit UV-Licht werden Nitrenguppen gebildet, welche mit ihrer Umgebung reagieren können (z.B. Matrixpolymere). Mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierte Nanopartikel sind in der vorliegenden Arbeit zum einen als Photovernetzer für C=C ungesättigte Polymere eingesetzt worden (Polyisopren bzw. ein Polynorborenderivat). Die Effizienz ist im Vergleich zu kommerziell erhältlichen, niedermolekularen

Photovernetzern zwar geringer, dafür sind die N_3 -NP nicht migrierend, was einen großen Vorteil in Bezug auf die Anwendung bedeutet.

Ein weiterer Ansatz war die UV-induzierte Immobilisierung der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Silica-Nanopartikeln auf inerten polymeren Oberflächen (z.B. Polyethylenfolien, Polyesterfasern, Epoxidharzoberflächen), die dadurch keine weitere Vorbehandlung mit Prozesschemikalien oder Corona- bzw. Plasmaaktivierung benötigen. Unter geeigneten Bedingungen konnten dichte Schichten von kovalent gebundenen N_3 -NP auf den Polymeroberflächen erhalten werden. Die Verwendung von photoreaktiven Nanopartikeln eröffnet neue Anwendungsgebiete, weil sie praktisch an jede Polymeroberfläche gekoppelt werden können, ohne dass die Notwendigkeit zur Durchführung einer Vorbehandlung oder Beschichtung des Polymersubstrates gegeben ist.

Um den Anwendungsbereich der photoreaktiven N_3 -NP noch zusätzlich zu erweitern, wurden die Nanopartikel (N_3 -NP) mittels UV-Licht mit einer Polyethylenglykol-Hülle versehen („grafting-to“). Daraus können Verfahren abgeleitet werden, diese reaktiven Nanopartikel durch UV-Reaktion mit einer beliebigen Polymerbeschichtung zu versehen. Diese erweitert die Verträglichkeit der Nanopartikel mit den unterschiedlichsten Matrixpolymeren, was für Composit-Systeme von Bedeutung ist.

6 Abkürzungsverzeichnis

$^1\text{H-NMR}$	$^1\text{H-Kernspinresonanzspektroskopie}$
A	Absorption
AFM	Rasterkraftmikroskop
AIBN	Azo-bis-isobutyronitril
Au-NP	Goldnanopartikel
C	Kohlenstoff
c	Konzentration
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Ethanol
CaF_2	Calciumfluorid
CHCl_3	Chloroform
Co	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlendioxid
Cu (I)	Kupfer 1
d	Schichtdicke
d.h.	das heißt
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DGEBA	Diglycidylether des Bisphenol A
DNQ	Diazonaphthochinon
DSC	Differentialthermoanalyse
E1	Energie1
E2	Energie 2
F	Fluoreszenz
FT-IR	Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Plank'sches Wirkungsquantum
H	Wasserstoff
H_2O	Wasser
HAuCl_4	Tetrachloridogoldsäure
HBF_4	Tetrafluoroborsäure
HCl	Salzsäure
Hg	Quecksilber
HOMO	Höchster besetzter Molekülzustand
I	Intensität

Abkürzungsverzeichnis

IC	Internal Conversion
I ₀	Ausgangsintensität
ISC	Inter System Crossing
LUMO	Niedrigster nicht besetzter Molekülzustand
MHHPA	Methylhexahydroptalanhydrid
m-PEG	Polyethylenglykolmonomethylether
M _w	mittlere Molmasse
N	Stickstoff
N ₃ -NP	mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierte Silicananopartikel
N ₃ -NP-PEG	funktionalisierte Silicananopartikel mit Polyethylenglykolmonomethylether-Hülle
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NCS	Isothiocyanat
NDS	Natriumdodecylsulfat
NH ₄ -SCN	Ammoniumthiocyanat
NiP	Nickelphosphit
NiSO ₄	Nickel(II)sulfat
O	Sauerstoff
o-	Ortho
P	Phosphor
PA 6	Polyamid 6
PAG	Photoacidgenerator
PB-co-VBT	Poly(butadien-co-vinylbenzylthiocyanat)
PdCl ₂	Palladiumchlorid
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
PE-LD	Polyethylen-niedriger Dichte
PET	Polyethylenterephthalat
PNDME	Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbonsäuredimethylester)
PP	Polypropylen
PS-co-VBT	Poly(styrol-co-vinylbenzylthiocyanat)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVP-BZ	Poly(4-benzoyloxystyrol)
PVP-NA	Poly(4-naphthoyloxystyrol)
REM	Rasterelektronenmikroskop
S	Schwefel

Abkürzungsverzeichnis

S_1	angeregter Singlet Zustand
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
SCN	Thiocyanat
$Si(OH)_4$	Orthokieselsäure
SiO_2	Siliciumdioxid/Silica
SiO_2 -NP	Silicananopartikel
$SnCl_2$	Zinnchlorid
SO_2	Schwefeldioxid
T_1	angeregter Tripletzustand
TEOS	Tetraethylorthosilikat
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
U/min	Umdrehungen pro Minute
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbar
VBT	Vinylbenzylthiocyanat
z.B.	zum Beispiel
ϵ	Absorptionskoeffizient
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte
Φ	Quantenausbeute

7 Abbildungsverzeichnis

<i>Abb. 1: Elektromagnetisches Spektrum des Lichts</i> ⁽⁶²⁾	4
<i>Abb. 2: Jablonski-Termschema mit einer Veranschaulichung der Elektronenübergänge und Deaktivierungsprozesse (IC: Internal Conversion, ISC: Intersystem Crossing, A: Absorption, F: Fluoreszenz, P: Phosphoreszenz).</i>	5
<i>Abb. 3: Schema eines Molekülorbitals.</i>	7
<i>Abb. 4: Allgemeines Energieniveauschema.</i>	8
<i>Abb. 5: Umlagerung von Santonin.</i>	10
<i>Abb. 6: Photoreduktion von Phenanthrenchinon.</i>	11
<i>Abb. 7: Photochemische Anregung von Carbonylverbindungen.</i>	11
<i>Abb. 8: „Blick aus dem Arbeitszimmer von Niépce“ – älteste erhaltene heliographische Aufnahme aus 1826</i> ⁽⁷⁹⁾	13
<i>Abb. 9: Darstellung des Novolac Resists mit dem Löslichkeitsinhibitor DNQ</i> ⁽⁸³⁾	14
<i>Abb. 10: Lichtinduzierte Polaritätsänderung des Löslichkeitsinhibitors DNQ</i> ⁽⁸³⁾	15
<i>Abb. 11: Vernetzung von Polyvinylcinnamat unter UV-Belichtung ([2+2]-Cycloaddition)</i> ⁽⁸³⁾	15
<i>Abb. 12: Vernetzung des Diazid/Gummi Systems unter UV-Belichtung</i> ⁽⁸³⁾	16
<i>Abb. 13: Möglichkeiten der Reaktion eines Dual-Tone Resists.</i>	16
<i>Abb. 14: Reaktionsschema der Photo-Fries Umlagerung</i> ⁽⁸⁶⁾	18
<i>Abb. 15: Reaktionsschema der Photospaltung eines ortho-Nitrobenzylesters</i> ⁽⁹³⁾	20
<i>Abb. 16: Reaktionsschema der Photoisomerisierung von Benzylthiocyanat</i> ⁽¹⁰⁾	22
<i>Abb. 17: Varianten der Elektronenübertragung an Substratoberflächen</i> ⁽¹⁰⁵⁾	24
<i>Abb. 18: Gegenüberstellung diverser Partikelgrößen</i> ⁽²⁰⁾	27
<i>Abb. 19: Darstellung der Zunahme der spezifischen Oberfläche bei abnehmender Partikelgröße</i> ⁽¹¹³⁾	28
<i>Abb. 20: Der Lycurgus Kelch ohne (links) und mit direkter Beleuchtung (rechts)</i> ⁽²⁴⁾	29

Abbildungsverzeichnis

Abb. 21: Einfaches Modell für die Entstehung von Partikelplasmonen. Eine auf das Nanopartikel einfallende elektromagnetische Welle durchdringt dieses vollständig und regt die Leitungsbandelektronen des Metalls zu einer kollektiven Schwingung an ⁽¹²⁶⁾	32
Abb. 22: Streuspektrum eines Goldnanopartikels mit 40nm Durchmesser in wässriger Umgebung.	33
Abb. 23: Reaktionsschema der basischen Kondensation.....	37
Abb. 24: Polymeranaloge Reaktion von Poly(4-vinylphenol) mit Benzoylchlorid zu Poly(4-benzoyloxystyrol).....	41
Abb. 25: Polymer analoge Reaktion von Poly(4-vinylphenol) mit 1-Naphthoylchlorid zu Poly(4-naphthoyloxystyrol).....	42
Abb. 26: Synthese von 4-Vinylbenzylthiocyanat.....	44
Abb. 27: Co-Polymerisation von 4-Vinylbenzylthiocyanat und Styrol.....	44
Abb. 28: Co-Polymerisation von 4-Vinylbenzylthiocyanat und 1,3-Butadien zu Poly(butadien-co-4-vinylbenzylthiocyanat).....	46
Abb. 29: Synthese von Poly((±)endo,exo-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbon säuredimethylester).	47
Abb. 30: Farbverlauf der Reaktionslösung während der Synthese.....	48
Abb. 31: Schematische Darstellung der Synthese von Citrat stabilisierten Goldnanopartikeln ⁽¹⁵⁰⁾ ..	48
Abb. 32: Synthese der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Nanopartikel (N ₃ -NP).....	49
Abb. 33: Synthese der Core-Shell Nanopartikel (Core: N ₃ -NP, Shell: m-PEG).....	51
Abb. 34: Spincoater zur Herstellung dünner Polymerfilme.....	52
Abb. 35: Schematische Darstellung des Spincoating Prozesses.....	53
Abb. 36: Druckbehälter zur Polymersynthese.....	56
Abb. 37: Strukturformeln der Derivate von Poly(4-vinylphenol), links: PVP-BZ, rechts: PVP-NA.....	62
Abb. 38: Photo-Fries Umlagerung von PVP-BZ.....	63
Abb. 39: Photo-Fries Umlagerung von PVP-NA.....	63
Abb. 40: UV/Vis Spektrum von PVP-BZ vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=254\text{nm}$ und der Bestrahlungsenergie von $5,47\text{J/cm}^2$	64

Abbildungsverzeichnis

Abb. 41: UV/Vis Spektrum von PVP-NA vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=313\text{nm}$ und der Bestrahlungsenergie von $2,22\text{J}/\text{cm}^2$ pro Einheit.	65
Abb. 42: FT-IR Spektrum von PVP-BZ vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=254\text{nm}$ und der Bestrahlungsenergie von $5,47\text{J}/\text{cm}^2$	66
Abb. 43: FT-IR Spektrum von PVP-NA vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=313\text{nm}$ und der Bestrahlungsenergie von $2,22\text{J}/\text{cm}^2$ pro Einheit.	66
Abb. 44: Copolymerisation von Styrol und VBT.....	68
Abb. 45: Fineman-Ross Darstellung für die Copolymerisation von VBT und Styrol.	70
Abb. 46: Photo- Isomerisierung des Copolymers PS-co-VBT.....	71
Abb. 47: FT-IR Spektren des Copolymers PS-co-VBT vor (schwarz) und nach Belichtung (rot) mit UV-Lichte der Wellenlänge 254nm	72
Abb. 48: Reaktionskinetik der Photoisomerisierung (SCN \rightarrow NCS); Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=254\text{nm}$ und der Bestrahlungsenergie von $5,47\text{J}/\text{cm}^2$	73
Abb. 49: NMR Spektrum des PB-co-VBT aus Ansatz IX.	76
Abb. 50: Synthese von Poly((\pm)endo,exo-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2.3-dicarbonsäuredimethylester.	77
Abb. 51: 3-Blenden-Geometrie basierend auf der Idee von Prof. Jan Skov Pedersen, Univ. Aarhus, DK.	79
Abb. 52: Streubild einer Messung von Silberbehenat.....	79
Abb. 53: Versuchsaufbau für die In-Situ Messung der Goldnanopartikel.....	80
Abb. 54: Reaktionslösung zu Beginn der Synthese.....	81
Abb. 55: Reaktionslösung kurz nach der Zugabe des Citrates.	81
Abb. 56: Reaktionslösung nach vollständiger abgelaufener Synthese.	82
Abb. 57: Streubilder bei verschiedenen Messzeiten: a.) 10s, entspricht Reaktionsbeginn, b.) 300s, c.) 1200s.....	82
Abb. 58: FIT-Partikelgrößen- und Formentwicklung über die Messzeit.	84

Abbildungsverzeichnis

Abb. 59: Veränderung des Radius der Goldnanopartikel während der Synthese (die Trendlinie dient der besseren Veranschaulichung).....	85
Abb. 60: UV/Vis Messung der hergestellten Goldnanopartikellösung.....	86
Abb. 61: Größenbestimmung der Au-NP mittels Rasterelektronenmikroskop.	87
Abb. 62: Synthese der photoreaktiven, mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten, Nanopartikel (N_3 -NP)(vereinfachte schematische Darstellung, Si-O-Einheiten nicht eingezeichnet).	88
Abb. 63: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines N_3 -NP.....	89
Abb. 64: Normierter Gewichtsverlust der SiO_2 -NP mit Propylamin-Hülle und die daraus folgende 1. Ableitung des Gewichtsverlustes.	90
Abb. 65: Normierter Gewichtsverlust der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Silicananopartikel und die daraus folgende 1. Ableitung des Gewichtsverlustes.....	91
Abb. 66: Schematische Darstellung eines Multilayer-Siloxan-Netzwerks ⁽¹⁹⁰⁾	95
Abb. 67: Schema der Photoreaktion der N_3 -NP.	97
Abb. 68: FT-IR Spektrum der N_3 -NP auf CaF_2 vor Belichtung (schwarze Linie) und nach Belichtung (rote Linie) mit Licht der Wellenlänge von 254nm.	98
Abb. 69: Kopplung von m-PEG durch UV-Licht an N_3 -NP (vereinfachte schematische Darstellung, Si-O-Einheiten nicht eingezeichnet).	99
Abb. 70: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von N_3 -NP-PEG-Nanopartikeln.....	100
Abb. 71: Normierter Gewichtsverlust der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten Silicananopartikel (N_3 -NP) und die daraus folgende 1. Ableitung des Gewichtsverlustes.....	101
Abb. 72: Normierter Gewichtsverlust der N_3 -NP mit Polyethylenglykolmonomethylether-Hülle (N_3 -NP-PEG) und die daraus folgende 1. Ableitung des Gewichtsverlustes.....	102
Abb. 73: Reaktionsschema für die Umsetzung von Isothiocyanaten mit Aminen.....	112
Abb. 74: Reaktionsschema für die Immobilisierung der Goldnanopartikel: A) PS-co-VBT auf Trägermaterial, (teilweise durch Maske belichtet) B) photochemische Isomerisierung von SCN zu NCS C) Selektive Reaktion mit der 2-Aminoethanhiollösung D) Immobilisierung der Goldnanopartikel aus der kolloidalen Lösung ⁽¹²⁾	112

Abb. 75: REM-Aufnahme einer (a) vollflächig belichteten, (b) unbelichteten PS-co-VBT Probe nach einer 10 minütigen Einlegedauer in Thiollösung 3.	114
Abb. 76: REM-Aufnahme einer belichteten PS-co-VBT Probe mit verkürzter Verweilzeit in der Thiollösung.	115
Abb. 77: Darstellung der entstehenden Au-Clustern bei Anwendung des Bottom-Up Verfahrens und längeren Immersionszeiten (REM-Aufnahme).	116
Abb. 78: REM-Aufnahmen einer belichteten (links) und einer unbelichteten (rechts) PS-co-VBT Probe nach Immersion in Aminoethanthiol und Au-NP Lösung.	116
Abb. 79: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Mask-Aligner strukturierten PS-co-VBT Oberfläche mit immobilisierten Au-NP (helle Bereiche).	117
Abb. 80: Immobilisierungsreaktion der mit Propylamin-Gruppen funktionalisierten SiO ₂ -NP an die Oberfläche des mit UV-Licht aktivierten photoreaktiven Copolymers.	119
Abb. 81: Detaillierte FT-IR-Spektren eines nicht bestrahlten PS-co-VBT Films (schwarze Linie) und einem bestrahlten PS-co-VBT Film (rote Linie) nach dem Eintauchen in die SiO ₂ -Nanopartikel-Dispersion.	120
Abb. 82: REM Aufnahmen eines belichteten PS-co-VBT Films (a) und eines nicht belichteten Films (b) nach 90s Immersion in der SiO ₂ -NP Lösung.	121
Abb. 83: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Mask-Aligner strukturierten PS-co-VBT Oberfläche mit immobilisierten SiO ₂ -NP (helle Bereiche).	122
Abb. 84: Photoreaktion der mit Phenylazid-Gruppen funktionalisierten SiO ₂ -NP.	123
Abb. 85: UV-induzierte Vernetzung von 1,4-Polyisopren mit 1,05 Gew.-% N ₃ -NP (gestrichelte Linie, ●) und mit 2,10 Gew.-% N ₃ -NP (durchgezogene Linie, ●) und gleichzeitiger Abbau der Azidogruppe (2,10 Gew.-%) (durchgezogene Linie, ■).	125
Abb. 86: UV-induzierte Vernetzung von (Poly (endo, exo-bicyclo [2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester) mit 0,15 Gew.-% N ₃ -NP (gestrichelte Linie, ●) und mit 0,30 Gew.-% N ₃ -NP (durchgezogene Linie, ●) und gleichzeitiger Abbau der Azidogruppe (2,10 Gew.-%) (durchgezogene Linie, ■).	127

Abbildungsverzeichnis

<i>Abb. 87: Vernetzung von Polyisopren durch N₃-NP (beispielhafte Strukturen).</i>	128
<i>Abb. 88: REM Aufnahmen einer belichteten (a) und einer unbelichteten (b) PE-LD Oberfläche nach Benetzung mit N₃-NP Lösung (0,63mg/mL).</i>	131
<i>Abb. 89: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Polyethylenproben nach Benetzung mit 0,1mg/mL (links) und 0,01mg/mL N₃-NP in Ethanol (rechts), gefolgt durch 180s UV-Belichtung...</i>	131
<i>Abb. 90: REM Aufnahmen von PET-Fasern nach Beschichtung mit N₃-NP und anschließender Belichtung (a) bzw. ohne Belichtung (b).</i>	132
<i>Abb. 91: REM Aufnahmen von PA 6-Fasern nach Beschichtung mit N₃-NP und anschließender Belichtung (a) bzw. ohne Belichtung (b).</i>	133
<i>Abb. 92: Prinzipskizze der Messpunktanordnung an einer Probe.</i>	134
<i>Abb. 93: links: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Epoxidharzschicht (100µm auf Siliziumwafer) nach 100maliger Coronaentladung: (a) unbehandelt (b) behandelt, rechts: Profilometeraufnahme der behandelten Probe.</i>	135
<i>Abb. 94: links: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Epoxidharzes in das 50 Gew.-% SiO₂-NP homogen eingearbeitet sind (Nanopox) nach 100maliger Coronaentladung: (a) unbehandelt (b) behandelt, rechts: Profilometeraufnahme der behandelten Probe.</i>	136
<i>Abb.95: Profilometermessung der Epoxidharzschicht mit immobilisierten N₃-NP an der Oberfläche.</i>	136
<i>Abb. 96: Gegenüberstellung des durch Coronabelastung erzielten Abbaus der Schichtdicke für verschiedene Epoxidharzproben. Blau: Harz aus DGEBA und MHPA (ohne Nanopartikel), Rot: Harz aus DGEBA und MHPA, das 50 Gew.-% SiO₂-NP homogen gelöst enthält, Grün: Harz aus DGEBA und MHPA, das an der Oberfläche mit N₃-NP funktionalisiert wurde.</i>	137

8 Veröffentlichungen

Aus der vorliegenden Arbeit sind die folgenden Veröffentlichungen hervorgegangen:

8.1 Beiträge in referierten Fachzeitschriften

2013

Muhr, N.; Puchleitner, R.; Kern, W.

Nanoparticles bearing a photoreactive shell: interaction with polymers and polymer surfaces.

European Polymer Journal 49, 3114-3124, 2013.

2012

Muhr, N.; Grinschgl, M.; Griesser, T.; Kern, W.

Patterned immobilization of silicon dioxide nanoparticles on the surface of a photosensitive polymer.

Thin Solid Films 520 (6), 1789-1793, 2012.

8.2 Poster im Rahmen einer wissenschaftlichen Veranstaltung

2013:

Rieß, G.; Muhr, N.; Schauburger, J.; Kern, W.

Silica nanoparticles bearing a photoreactive shell for crosslinking of polymers and immobilization on polymer surfaces.

ASPM 2013, Bled (Slowenien) am: 03.04.2013

2012:

Rieß, G.; Schauburger, J.; Muhr, N.; Kern, W.

Silica nanoparticles bearing a photoreactive shell.

European Symposium of Photopolymer Science, Turin (Italien) am: 04.09.2012

2011:

Muhr, N.; Grießer, T.; Kern, W.

Selective Immobilization of Silicon Dioxide Nanoparticle Polymer Surfaces.

EURO Nanoforum 2011, Budapest (Ungarn) am: 30.05.2011

Muhr, N.; Kern, W.; Grießer, T.

Derivatisation of SiO₂ nanoparticles and immobilisation of functionalised SiO₂ nanoparticles on photosensitive polymer surfaces.

Thüringer Grenz- und Oberflächentage, Zeulenroda-Triebes (Deutschland) am: 13.09.2011

2010:

Muhr, N.; Grießer, T.; Kern, W.

Patterned immobilisation of silicon dioxide nanoparticles on photo sensitive polymer films.

ASPM 2010, Leoben (Österreich) am: 08.09.2010

8.3 Vorträge und Präsentationen

2013:

Kern, W. Muhr, N. Puchleitner, R.

Nanoparticles bearing a photoreactive shell: interaction with polymers and polymer surfaces

APST 2013, Linz (Österreich) am: 09.09.2013

Muhr, N.

Functionalized Nanoparticles - interaction with polymers and polymer surfaces.

Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe, Leoben (Österreich) am: 10.06.2013

2012

Muhr, N.

Functionalized Nanoparticles.

Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe, Leoben (Österreich) am: 04.07.2012

2011

Grießer, T.; Edler, M.; Radl, S.; Muhr, N.; Trimmel, G.; Pavitschitz, A.; Shen, Q.; Teichert, C.; Flesch, H.-G.; Marchl, M.; Zojer, E.; Resel, R.; Sosa, G. H.; Simmbrunner, C. P.; Sitter, H.; Track, A. M.; Koller, G.; Ramsey, M. G.

Modulation of the Material Properties of Thin Polymer Films by Means of UV-light.

E-MRS Spring Meeting May 9-13 2011 Nice, Nizza (Frankreich) am: 09.05.2011

Muhr, N.; Kern, W.; Grießer, T.:

Functionalized Nanoparticles: interaction with polymers and polymer surfaces .

Nanocon 2011, Brünn (Tschechien) am: 21.09.2011

2010

Grießer, T.; Edler, M.; Köpplmayr, T.; Muhr, N.; Kern, W.; Trimmel, G.; Shen, Q.; Teichert, C.; Flesch, H.-G.; Marchl, M.; Zojer, E.; Resel, R.; Sosa, G.; Simbrunner, C.; Sitter, H.; Track, A.; Koller, G.; Ramsey, M.

Modulation of the Chemical and Physical Properties of Thin Polymer via UV-light

Austrian-Slovenian Polymer Meeting 2010, Leoben (Österreich) am: 08.09.2010

Grießer, T.; Edler, M.; Radl, S.; Köpplmayr, T.; Muhr, N.; Kern, W.; Trimmel, G.; Pavitschitz, A.; Shen, Q.; Teichert, C.; Flesch, H.-G.; Marchl, M.; Zojer, E.; Resel, R.; Sosa, G. H.; Simmbrunner, C. P.; Sitter, H.; Track, A. M.; Koller, G.; Ramsey, M. G.

Modulation of the chemical and physical properties of organic thin films by means of UV-light.

NFN 5th Winterschool 2010, Planneralm (Österreich) am: 06.03.2010

Muhr, N.; Grießer, T.; Kern, W.:

Patterned immobilisation of silicon dioxide nanoparticles on photo sensitive polymer films

Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe, Leoben (Österreich) am: 15.06.2010

8.4 Auszeichnungen

2011

Posterpreis: Thüringer Grenz- und Oberflächentage, MEOX Projektmanagement

9 Literaturverzeichnis

1. Hatakeyama, J., et al., et al. *US 20080096131 A1 20080424 USA*, 2008.
2. Schöffberger, W., et al., et al. *Macromol. Chem. Phys.* 204, 2003, S. 779-786.
3. Weinberger, M., et al., et al. *Adv. Mater.* 16, 2004, S. 130.
4. Langer, G., et al., et al. *Synth. Met.* 137, 2003, S. 997-998.
5. Preininger, C., et al., et al. *Anal. Chem.* 76, 2004, S. 6130-6136.
6. Kranzelbinder, G., et al., et al. *Appl. Phys. Lett.* 82, 2003, S. 2203-2205.
7. Kavc, T., et al., et al. *Chem. Mater.* 14, 2002, S. 4178-4185.
8. Kavc, T., et al., et al. *Macromol. Chem. Phys.* 203, 2002, S. 1099-1105.
9. Langer, G., et al., et al. *Macromol. Chem. Phys.* 202, 2001, S. 3459-3467.
10. Kern, W., Hummel, K. *Eur. Polym. J.* 31, 1995, S. 437.
11. Bracher, P.J., Ryan, D., Bohall, R.B. *WO 2012051425 A1 20120419 WO*, 2012.
12. Weinberger, M. Dissertation. *Polymere und photochemisch strukturierte Polymeroberflächen für optische Anwendungen*, Technische Universität Graz, 2006.
13. Gassner, M. Diplomarbeit. *Synthese, Charakterisierung und Immobilisierung von Gold-Nanopartikeln auf photoreaktiven Polymeren*, Technische Universität Graz, 2012.
14. Kern, W., et al., et al. *Macromol. Chem. Phys.* 197, 1996, S. 329.
15. Parks, T.E., Spurlock, L.A. *J. Org. Chem.* 38, 1973, S. 3922–3924.
16. Mazzucato, U., Beggiato, G., Favaro, G. *Tetrahedron Lett.* 1966, S. 5455.
17. Wikipedia. de.wikipedia.org/wiki/Siliciumdioxid.
18. Rappolder, M. *Nanotechnologie: Kleine Teilchen - große Wirkung.*, Dessau, 2006.
19. Paschen, H., et al., et al. *Nanotechnologie - Forschung, Entwicklung, Anwendung*. Wiesbaden : Springer, 2004.
20. Prassl, R. *Nanopartikel im Dienste der Gesundheit "Nanomedizin"*. Wien, 2008.

21. **Deutschland, Umweltbundesamt.** *Nanotechnik: Chancen und Risiken für Mensch und Umwelt.* 2006.
22. **Deutschland, Bundesministerium für Bildung und Forschung.**
www.nanopartikel.info/cms/Wissensbasis/siliciumdioxid.
23. **Daniel, M.C., Astruc, D.** *Chem. Rev.* 104, 2004, S. 293-346.
24. **Museum, British.** www.britishmuseum.org.
25. **Kauffman, G.B.** *Gold. Bull.* 18, 1985, S. 69-78.
26. **Weiser, H.B.** *Inorganic Colloidal Chemistry.* Weinheim : Wiley, 1933.
27. **Brust, M., et al., et al.** *Chem. Commun.* 7, 1994, S. 801.
28. **Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier, J. J.** *J. Phys. Chem.* 57, 195, S. 670–673.
29. **Knopp, D, Tang, D., Niesser, R.** *Anal. Chim. Acta.* 647, 2009, S. 14.
30. **Jin, Y.H., et al., et al.** *Coordin. Chem. Rev.* 253, 2009, S. 2998.
31. **Wang, L., Zhao, W., Tan, W.** *Nano Res.* 1, 2008, S. 99.
32. **Slowing, I.I., et al., et al.** *Drug Del. Rev.* 60, 2008, S. 1278.
33. **Xue, C.H., et al., et al.** *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9, 2008, S. 3508.
34. **Yoshitake, H.** *J. Mater. Chem.* 2010, S. 4537.
35. **Navarra, M.A., et al., et al.** *J. Appl. Electrochem.* 38, 2008, S. 931.
36. **Luna Lopez, J.A., et al., et al.** *Procedia Chem.* 1, 2009, S. 1171.
37. **Zhang, T., et al., et al.** *J. Mater. Chem.* 17, 2007, S. 1321.
38. **Kim, I.C., Byun, D.J., Lee, J.K.** *J. Electroceram.* 17, 2006, S. 661.
39. **Kang, X., Y., Sang., Chen, S.** *J. Mater. Chem.* 22, 2012, S. 19250-19257.
40. **Schofield, P.S., et al., et al.** *J. Mater. Chem.* 14, 2004, S. 3124-3126.
41. **Al Akhrass, S., et al., et al.** *Soft Matter.* 5, 2009, S. 586-592.
42. **Hudson, R., Li, C.J., Moores, A.** *Green Chem.* 14, 2012, S. 622-624.
43. **Ouahahi, K., et al., et al.** *Nanoscale.* 4, 2012, S. 727-732.

44. Li, Y., Benicewicz, B.C. *Macromolecules*. 41, 2008, S. 7986-7992.
45. Li, W., et al., et al. *Nanoscale Research Letters*. 7, 2012, S. 485-492.
46. Moitra, N., et al., et al. *J. Mater. Chem.* 21, 2011, S. 13476-13482.
47. Polito, L., et al., et al. *Chem. Commun.* 2008, S. 621-623.
48. Schieber, C., et al., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 2012, S. 10523-10527.
49. Achatz, E., et al., et al. *Sensors and Actuators B: Chemical* 1. 2012, S. 211-219.
50. Wu, T., et al., et al. *J. Mater. Chem.* 22, 2012, S. 5155-5163.
51. Matsuda, T., Sugawara, T. *Langmuir*. 11, 1995, S. 2272-2276.
52. Coll Ferrer, M.C., et al., et al. *Langmuir*. 26, 2010, S. 14126-14134.
53. Liu, H., Ito, Y. *J. Biomed. Mater. Res.* 67, 2003, S. 1424-1429.
54. Snell, K.E., Ismaili, H., Workentin, M.S. *ChemPhysChem*. 13, 2012, S. 3185-3193.
55. Zhao, Y., et al., et al. *Langmuir*. 28, 2012, S. 6328-6335.
56. Wöhrle, D., Tausch, M.W., Stohrer, W.D. *Photochemie*. Weinheim : Wiley-VCH, 1998.
57. Turro, N. J., Ramamurthy, V., Scaiano, J.C. *Principles of Molecular Photochemistry*:. USA : University Science Books, 2009.
58. Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*. USA : University Science Books, 1991.
59. Okabe, H. *Photochemistry of small molecules*. New York : Wiley, 1978.
60. McEwan, M. J., Phillips, L. F. *Chemistry of the atmosphere*. New York : Wiley, 1975.
61. Moore, W.J. *Physical Chemistry - 5th Edition*. New Jersey : Prentice-Hall, 1999.
62. 7, DIN 5031 Teil. *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Benennung der Wellenlängenbereiche*. 1984.
63. Becker, H.G.O. *Einführung in die Photochemie*. Berlin : Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1991.
64. Perkampus, H.H. *Lexikon Spektroskopie*. Weinheim : VCH-Verlagsgesellschaft, 1993.

65. **Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B.** *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Stuttgart : Thieme, 2005.
66. **Förster, T.** *Fluoreszenz organischer Verbindungen*. Göttingen : Vandenhoeck & Ruprecht, 1982.
67. **Popp, J., Reichenbacher, M.** *Strukturanalytik organischer und anorganischer Verbindungen*. Wiesbaden : Springer, 2007.
68. **Flemming, I.** *Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*. Weinheim : Wiley VCH, 2012.
69. **Cotton, F.A., Wilkinson, G.** *Anorganische Chemie*. Weinheim : Verlag Chemie, 1980.
70. **Demuth, R., Kober, F.** *Grundlagen der Spektroskopie*. Aarau : Verlag Sauerländer, 1977.
71. **Shriver, D.F., Atkins, C.H.** *Inorganic Chemistry*. Oxford : Oxford University Press, 1991.
72. **Lever, A.B.P.** *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Amsterdam : Elsevier, 1984.
73. **Tromsdorff, J.B., et al., et al.** *Annalen der Pharmazie*. Heidelberg : Winter, 1834.
74. **Sestini, F.A., Cannizzarro, S.** *Gazz. Chim. Ital.* 3, 1873, S. 241-251.
75. **Klinger, H.** *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 249, S. 1888.
76. **Ciamician, G., Silber, P.** *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* . 19, S. 1886.
77. **Imiela, H.-J., Gerhardt, C.W.** *Geschichte der Druckverfahren*. Stuttgart : Hiersemann, 1993.
78. **Zeidler, J.** *Lithographie und Steindruck in Gewerbe und Kunst, Technik und Geschichte*. Freiburg : Urania, 1994.
79. **Niépce.** *Älteste erhaltene heliographische Aufnahme von Niépce*. Austin : University of Texas, 1826.
80. **Langer, F.** *Fotografie! Das 19. Jahrhundert*. München : Prestel Verlag, 2002.
81. **Pollack, P.** *Die Welt der Photographie*. Berlin : Econ, 1962.
82. **Völklein, F., Zetterer, T.** *Praxiswissen Mikrosystemtechnik.* Wiesbaden : Springer, 2006.
83. **Landis, S.** *Lithography*. London : ISTE, 2011.
84. **Fries, K., Finck, G.** *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 41, 1908, S. 4271.

85. **Anderson, J., Reese, C.B.** *Proc. Chem. Soc.* 1960.
86. **Kalmus, C.E., Hercules, D.M.** *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1974, S. 449-456.
87. **Zissler, M., et al., et al.** *J. Chem. Phys.* 120, 2004, S. 11634-11639.
88. **Montaigne Ramil, A., et al., et al.** *Applied Physics A: Materials Science & Processing.* 107, 2012, S.985-993.
89. **Edler, M., et al., et al.** *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices.* 1, 2013, S. 3931-3938.
90. **Koepplmayr, T., et al., et al.** *Journal of Materials Chemistry.* 21, 2011, S. 2922-2928.
91. **Barzynski, H., Sänger, D.** *Die Angewandte Makromolekulare Chemie.* 93, 1981, S. 131-141.
92. **Ciamician, G., Silber, P.** *Berichte* 34, 1901, S. 1530.
93. **Barltrop, J.A., Plant, P.J., Schofield, P.** *Chem. Commun.*, 1966, S. 822-823.
94. **Bamford, C.H., Norrish, R.G.W.** *J.Chem. Soc.*, 1935, S. 1504.
95. **Bochet, C.** *J. Chem. Soc.*, 2002, S. 5567-5577.
96. **Funayama, M.** *Immobilization of fungicidal bactericide on carriers by photochemical reaction.* JP 06345602 Japan, 1994.
97. **Brasch, M., Cornelissen, J.L.M.** *Chemical Communications* . 48, 2012, S. 1446-1448.
98. **June, S.M., et al., et al.** *The Journal of Adhesion.* 7, 2013, S. 548-558.
99. **Besenhard, J.O., et al., et al.** *Electroactive Materials.* Wiesbaden : Springer, 2001.
100. **Weinberger, M., Rentenberger, S., Kern, W.** *Monatshefte für Chemie.* 138, 2007, S. 309-314.
101. **Whitesides, G.M., Meritt, M. V., Weisbecker, C.S.** *Langmuir.* 12, 1996, S. 3763-3772.
102. **Thissen, P., et al., et al.** *Magnesium, International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications.*, Weimar, 2009.
103. **Rühe, J.** *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium.* 12, 1994, S. 1237-1246.
104. **Elias, H.G.** *Makromoleküle: Band 3.* Weinheim : Wiley, 2009.
105. **Hofmann, H., Spindler, J.** *Verfahren der Oberflächentechnik.* München : Hanser, 2004.

106. Eyerer, P., Hirth, T., Elsner, P. *Polymer Engineering*. Wiesbaden : Springer, 2007.
107. Ebneht, H. *Metallisieren von Kunststoffen*. Renningen : expert-Verlag, 1995.
108. Foster, E.W., Kearne, G.J., Goto, S. *Adv. Mat.* 17, 2005, S. 1542.
109. Drelich, J., et al., et al. *J. Colloid Interface Sci.* 303, 2006, S. 627.
110. Katsuo, M., Yoshito, E. *Preparation of polymers for immobilizing antibodies for diagnosis*. JP 61111304 A 19860529 Japan, 1986.
111. Furichi, Y., Hikata, M., Kuribayashi, K. *Carrier for DNA hybridization containing polythymidine*. EP 322677 Europa, 1989.
112. Ming, W., et al., et al. *Nano Lett.* 5, 2005, S. 2298-2301.
113. Voetz, M., Göbbert, C. *Dialog Nanocare. Herstellung und Charakterisierung standardisierter Nanopartikel.*, Düsseldorf, 2007.
114. Ostwald, W. *Kolloid-Z.* 4, 1909, S. 5-14.
115. Faraday, M. *Trans. R. Soc.* 147, 1857, S. 145-181.
116. Cushing, B.L., Kolesnichenko, V.L., O'Connor, C.J. *Chem. Rev.* 104, 2004, S. 3893-3946.
117. Tao, A.R., Habas, S., Yang, P. *Small.* 4, 2008, S. 310-325.
118. Murray, C.B., Kagan, C.R., Bawendi, M.G. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 30, 2000, S. 545-610.
119. Sugimoto, T. *Adv. Colloid Interface Sci.* 28, 1987, S. 65-108.
120. Matijević, E. *Langmuir.* 2, 1986, S. 12-20.
121. Yin, Y., Alivisatos, A.P. *Nature.* 437, 2005, S. 664-670.
122. Park, J., et al., et al. *Angew. Chem.* 119, 2007, S. 4714-4745.
123. Perrault, S.D., Chan, W.C.W. *JACS.* 131, 2009, S. 17042-17043.
124. Bastús, N.G., Comenge, J., Puntes, V. *Langmuir.* 27, 2011, S. 11098-11105.
125. Blackborow, J.R., Young, D. *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*. New York : Springer, 1979.
126. Raschke, G. *Dissertation. Molekulare Erkennung mit einzelnen Gold-Nanopartikeln.*, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2005.

127. **Mie, G.** *Annalen der Physik.* 25, 1908, Bd. 3, S. 377-345.
128. **Alvarez, M.M., et al., et al.** *J. Phys. Chem.* 101, 1997, S. 3706.
129. **Blackwell, A., Micheal, D., McLay, R.** *Method of making fused silica.* EP0529189, 1996.
130. **Özmetin, C., Schlomach, J., Kind, M.** *Chemie Ingenieur Technik.* 2004, S. 1832.
131. **Lee, C.J., Kim, G.S., Hyun, S.H.** *J. Mater. Sci.* 37, 2002, S. 2237.
132. **Flörkeetal, O.W.** *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Weinheim : Wiley, 2007.
133. **Schmidt, K.** *Chemie in unserer Zeit.* 3, 2001, S. 176.
134. **Viel, B.** Dissertation. *Strukturierte Kolloidalpartikel für ultrahydrophobe, schmutzabweisende Oberflächen,* Technische Universität Darmstadt, 2007.
135. **Lin, M., et al., et al.** *Phys. Rev. A.* 41, 1990, S. 2005.
136. **vanBlaaderen, A., Kentgens, A.P.M.** *J. Non-Cryst. Solids.* 149, 1992, S. 161.
137. **Blanchard, J., et al., et al.** *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, S. 1115.
138. **Stöber, W., Fink, A.** *J. Colloid and Interface Science.* 26, 1968, S. 62.
139. **LaMer, V.K., Dinegar, R.H.** *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1950, S. 4847.
140. **Zaiser, E.M., LaMer, V.K.** *J. Colloid Sci.* 3, 1948, S. 57.
141. **Matsoukas, T., Gulari, E.** *J. Colloid Interface Sci.* 124, 1988, S. 252.
142. **Grinschgl, M.** Bakkalureatsarbeit. *Herstellung und Charakterisierung von UV-reaktiven Copolymeren von 4-Vinylbenzylthiocyanat und Styrol,* Montanuniversität Leoben, 2008.
143. **Kern, W., Hummel, K.** *Eur. Polym. J.* 31, 1995, S. 437.
144. **Kolthoff, I.M., Harris, W.E.** *J. Poly. Sci.* 2, 1947, S. 41.
145. **Harkins, N.P.** *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1947, S. 1428.
146. **Wolfberger, A., et al., et al.** *Macromol. Rapid Commun.* 32, 2011, S. 518–522.
147. **Leitgeb, A., Wappel, J., Slugovc, C.** *Polymer.* 51, 2010, S. 2927-2946.
148. **Monsaert, S., et al., et al.** *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, S. 432-440.
149. **Grubbs, R.H., et al., et al.** *Organic Letters.* 1, 1999, S. 953-956.

150. **Noyong, M.** Dissertation. *Synthese und Organisation von Gold-Nanopartikeln mittels DNA*, RWTH Aachen, 2005.
151. **Ferris, A.F., Schutz, B.A.** *J. Org. Chem.* 28, 1963, S. 3140-3144.
152. **Riedel, G., Trawiel, P.** *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. München : Hanser , 2003.
153. **Socrates, G.** *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. Chichester : Wiley, 1998.
154. **Al-Haddad, H.Y., Bengough, W.I.** *Eur. Polym. J.* 25, 1989, S. 375.
155. **Debye, P., Scherrer, P.** *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*. 1916.
156. **Pan, G.S., et al., et al.** *Wear.* 273, 2011, S. 100-104.
157. **Du, N., et al., et al.** *Macromol. Rapid. Commun.* 32, 2011, S. 631-636.
158. **Sivadhayanithy, M., et al.** *J. Chil. Chem. Soc.* 52, 2007, S. 1230-1234.
159. **Kausar, A., et al., et al.** *J. Appl. Polym. Sci.* 124, 2012, S. 373-385.
160. **Tamami, B., Yeganeh, H., Koohmareh, G.A.** *Iranian Polymer Journal.* 14, 2005, S. 785-792.
161. **Cardillo, P., et al., et al.** *J. Therm. Anal. Calorim.* 100, 2010, S. 191-198.
162. **Fahihi, K., Yazdi, A.** *Journal of Sciences.* 16, 2006, S. 12-19.
163. **Reiser, A., R., Marley.** *Trans. Faraday Soc.* 64, 1968, S. 1809.
164. **Smith, P.A., Hall, J.H.** *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1962, S. 481.
165. **Lee Go, C.H., Waddel, W.H.** *J. Am. Chem. Soc.* 106, 1984, S. 715-718.
166. **Hara, M., et al., et al.** *J. Mater. Chem.* 18, 2008, S. 3259-3263.
167. **T., Riley, et al., et al.** *Langmuir.* 19, 2003, S. 8428-8435.
168. **Chan, J.M., et al., et al.** *Biomaterials.* 30, 2009, S. 1627-1634.
169. **Hwang, Y.J., et al., et al.** *J. Ind. Eng. Chem.* 12, 2006, S. 380-386.
170. **Luo, X.-L., et al., et al.** *Biosensors and Bioelectronics.* 21, 2005, S. 190-196.
171. **Shyichuk, A., Shyichuk, I. I.** *Macromol. Chem. Phys.* 203, 2002, S. 401-404.

172. **Schloegl, S., et al., et al.** *J. Appl. Polym. Sci.* 124, 2012, S. 3478-3486.
173. **Ehrlich, D.J.** *Polym. Eng. Sci.* 26, 1986, S. 1146.
174. **Srinivasau, R.** *J. Vac. Sci. Technol.* B1, 1983, S. 923.
175. **Jain, K.** *Laser and Applications.* II, 1983, S. 49.
176. **Leyva, E., et al., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 108, 1986, S. 3783-3790.
177. **Constantino, et al., et al.** *J. Am. Chem. Soc.* 107, 1985, S. 1744-1747.
178. **Lee Go, C.H., Waddel, W.H.** *J. Org. Chem.* 48, 1983, S. 2897-2900.
179. **Voigt, A.** Dissertation. *Zur Chemie photolytisch generierter Arylnitrene*, Humboldt-Universität zu Berlin, 1998.
180. **Reiser, A.** *Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists.* New York : John Wiley&Sons, 1989.
181. **Sakka, R., Kamiya, K.** *J. Non-Cryst. Solids.* 48, 1982, S. 31.
182. **Moore, W.J.** *Grundlagen der physikalischen Chemie.* Berlin : Walter de Gruyter, 1990.
183. **Schrenk, F.** *Die Frühzeit des Menschen.* München : Beck, 2003.
184. **Saldern, von A.** *Antikes Glas.* München : Beck, 2004.
185. **Schaeffer, H.** *Hohlglas.* München : Deutsches Museum Verlag, 2010.
186. **Schaeffer, H.A.** *Werkstoff Glas.* München : Deutsches Museum Verlag, 2012.
187. **Kiefer, J.** *Ultraviolette Strahlen.* Berlin : Walter de Gruyter, 1977.
188. **Montaigne, R., et al., et al.** *Appl. Phys. A. Mater. Sci. Process,* 2012, S. 985-993.
189. **Muhr, N. Grinschgl, M.** *Thin solid films,* 2012 S. 1789-1793
190. **Kern, W.** *Photochemie an Polymeren,* Leoben, 2012.