
Schaltbare Porenzugänglichkeit in polymerfunktionalisierten Silicamembranen

Dissertation

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von Laura Elisabeth Silies-Kretzschmar aus Frankfurt am Main
Tag der Einreichung: 03 August 2017, Tag der Prüfung: 30 Oktober 2017
Darmstadt – D 17

1. Gutachten: Prof. Annette Andrieu-Brunsen
2. Gutachten: Prof. Markus Biesalski



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



SOFT CONTROL

Schaltbare Porenzugänglichkeit in polymerfunktionalisierten Silicamembranen
Dissertation

Genehmigte Dissertation von Laura Elisabeth Silies-Kretzschmar aus Frankfurt am Main

1. Gutachten: Prof. Annette Andrieu-Brunsen
2. Gutachten: Prof. Markus Biesalski

Tag der Einreichung: 03 August 2017

Tag der Prüfung: 30 Oktober 2017

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-69580

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/6958>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

„Schaltbare Porenzugänglichkeit in polymerfunktionalisierten
Silicamembranen“

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Laura Elisabeth Silies-Kretzschmar, M. Sc.

aus Frankfurt/M

Referent: Annette Andrieu-Brunsen

Koreferent: Markus Biesalski

Tag der Einreichung: 3.August

Tag der mündlichen Prüfung: 30.Oktober

Darmstadt 2017

D17

Lebenslauf

Bildung

1993–1997	Grundschule Waldschule Offenbach
1997–2003	Mittelstufe Edith-Stein Schule Offenbach
2003–2006	Oberstufe Rudolf-Koch Schule Offenbach
2006–2012	Bachelor, Master Johann Goethe Universität Frankfurt
2012–2017	Doktor Technische Universität Darmstadt (Makromolekulare Chemie)

Abitur

Datum	Juni 2006
Leistungsfächer	Chemie und Mathematik

Bachelor Thesis

Titel	Zur Synthese des Perfluoranthracenes
-------	---

Master Thesis

Titel	Oberflächen-aktive Substanzen mit Acen-Gerüst
-------	--

Veröffentlichungen und Vorträge

Veröffentlichungen	Silies, L.; Didzoleit, H.; Hess, C.; Stühn, B.; Andrieu-Brunsen, A., <i>Chem. Mater.</i> , 2015 , (27), 1971-1981 Silies, L.; Andrieu-Brunsen, A., <i>Langmuir</i> , 2017 , DOI 10.1021/acs.langmuir.7b00529
Vorträge und Poster	Vortrag in Denver beim 249th ACS National Meeting, 2015 Poster in Darmstadt bei Material Science and Engineering Kongress, 2014

Darmstadt, den 09 November.2017



(Laura Silies-Kretzschmar)

Laura Silies-Kretzschmar
Kiesstr. 21
64283 Darmstadt

09.11.2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Silies-Kretzschmar

(Laura Silies-Kretzschmar)

Laura Silies-Kretzschmar
Kiesstr. 21
64283 Darmstadt

09.11.2017

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Silies-Kretzschmar

(Laura Silies-Kretzschmar)

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XI
1. Einleitung	1
2. Theorie	3
2.1. Iniferter initiierte Polymerisation	3
2.2. Kontrollierte radikalische Polymerisation in porösen Materialien	6
2.3. Veränderung der ionischen Permselectivität in porösen Materialien	8
3. Zielsetzung und Strategie	13
4. Messmethoden und Experimentalteil	15
4.1. Ellipsometrie	15
4.1.1. Grundlagen	15
4.1.2. Messbedingungen	16
4.2. Cyclovoltammetrie	17
4.2.1. Grundlagen	18
4.2.2. Messbedingungen	19
4.3. Impedanz	20
4.3.1. Grundlagen	20
4.3.2. Messbedingungen	21
4.4. Infrarot-Spektroskopie (IR)	22
4.5. UV/VIS-Spektroskopie	23
4.6. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	23
4.7. Kontaktwinkel	23
4.8. Elektronenmikroskopie	23
4.9. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	23
4.10. Röntgenreflektometrie (XRR)	24
4.11. Gasadsorptions Messungen (BET)	24
4.12. Kohlenstoffdioxid-Plasmabehandlung	25
4.13. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	25
4.14. Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	25
4.15. Thermogravimetrische Analyse (TGA)	25
4.16. Massenspektroskopie (MS)	26
4.17. Synthese von N,N-(Diethylamino)-Dithiocarbonyl-benzyl(trimethoxy)silan (SBDC)	26
4.18. Synthese von Benzyl-N,N-Diethyldithiocarbamat	26
4.19. Synthese von N,N-Diethyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-thiuramdisulfid (DHTD)	27
4.20. Synthese von Benzophenon-4-liponsäureester	27
4.21. Synthese von Carboxybetain Methacrylat (CBMA)	28
4.22. Synthese von 3,5-Dimethoxybenzoin	28
4.23. Synthese von 3,5-Dimethoxybenzoin geschützten Carboxybetain Methacrylat	29
4.24. Synthese von Exo-norbonen-5-pentafluorphenylester	29
4.25. Synthese der Polystyrol Nanopartikel (PS-NP)	30

4.26. Herstellen der porösen Silicafilme	30
4.26.1. Polystyrolnanopartikel (PS-NP) templatiert	30
4.26.2. Pluronic ®F127 templatiert	30
4.26.3. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) templatiert	31
4.27. Anbinden von Molekülen an Oberflächen	31
4.27.1. Anbinden von N,N-(Diethylamino)-Dithiocarbonylbenzyl-(trimethoxy)silan . . .	31
4.27.2. Anbinden von N,N-Diethyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-thiuramdisulfid (DHTD) . .	32
4.27.3. Anbinden von Benzophenon-4-liponsäureester und Cysteamin	32
4.28. Polymerfunktionalisierung poröser Silicafilme	33
4.28.1. Polymerfunktionalisierung mit Carboxybetain Methacrylat (CBMA)	33
4.28.2. Polymerfunktionalisierung mit 3,5-Dimethoxybenzoin geschützten CBMA	34
4.28.3. Polymerfunktionalisierung mit [2-(Methacryloyloxy)ethyl]-trimethylammonium Chlorid (METAC)	34
4.28.4. Polymerfunktionalisierung mit Methylmethacrylat (MMA)	34
4.28.5. Polymerfunktionalisierung mit Exo-norbornen-5-pentafluorphenylester	34
4.28.6. Polymerfunktionalisierung mit 2-Bromoethylmethacrylat	35
4.29. Abspaltung der Polymere von den mesoporösen Silicafilmen	35
5. Ergebnisse und Diskussion	37
5.1. Ein Weg zur besseren Kontrolle der Polymerfunktionalisierung poröser Oberflächen . . .	37
5.1.1. Thermische- und lichtinduzierte Polymerisation von CBMA in Poren durch Iniferter	37
5.1.2. Einfluss der Porengrößen	43
5.1.3. Einfluss der Monomerkonzentrationen auf die Polymerfunktionalisierung in Poren	47
5.1.4. Einfluss der Monomerladung auf die angebundene Polymermenge	57
5.1.5. Einfluss der Inifertermenge auf die Polymerisation	63
5.2. Ionische Permselectivität in Abhängigkeit der Porengröße und der Polymerisationszeit . .	70
5.2.1. Einfluss der Porengrößen und Polymermenge auf die ionische Permselectivität . .	70
5.2.2. Untersuchung der ionischen Permselectivität mittels Impedanz	87
5.2.3. Einfluss einer Schutzgruppe auf die ionische Permselectivität	93
5.3. Der Einfluss von Gegenionen auf die Hydrophobizität, Quellgrad und Porenzugänglichkeit	99
5.4. Ausblick: Lokal aufgelöste Polymerfunktionalisierung in Poren	107
6. Zusammenfassung	113
Anhang A. Originaldaten	117
A.1. Messmethoden und Experimentalteil	117
A.2. Der Weg zur besseren Kontrolle der Polymerfunktionalisierung poröser Oberflächen . . .	122
A.3. Ionische Permselectivität in Abhängigkeit der Porengröße und der Polymerisationszeit . .	141
A.4. Der Einfluss von Gegenionen auf die Hydrophobizität, Quellgrad und Porenzugänglichkeit	146
Literatur	156
Abkürzungsverzeichnis	159
Danksagung	161

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Abbildung der Polymerisation mit einem Thiuramdisulfidiniferter	3
2.2.	Herstellung von Blockcopolymeren	4
2.3.	Mögliche Abbruchreaktionen bei der Polymerisation mit Inifertern	5
3.1.	Beeinflussung der ionischen Permselectivität bei Variation der Polymermenge und der Gegenionen.	13
4.1.	Aufbau der Ellipsometrie und die Brechung des Lichtes an den Grenzschichten.	15
4.2.	Unterscheidung der inneren und äußeren Oberfläche mit der Ellipsometrie	17
4.3.	Der Spannungsverlauf mit dem dazugehörigen Cyclovoltammogramm	18
4.4.	Abbildung eines RC-Schaltkreises	21
4.5.	Nyquist-Diagramm eines RC-Schaltkreises	21
4.6.	IR Messung von Silica, PCBMA und Silica mit PCBMA	22
4.7.	Polymerisation mit und ohne Iniferter	32
4.8.	Funktionalisierung der Goldoberflächen der inversen Opalmonolagen	33
4.9.	Test der Extraktionszeit	33
5.1.	Schema der Oberflächenpolymerisation	38
5.2.	XP-Spektren von den Inifertern gebunden an mesoporöses Silica	39
5.3.	AFM Bilder von mesoporösem Silica mit ohne Funktionalisierung mit CBMA	41
5.4.	IR Spektrum vor und nach der Polymerisation für unterschiedliche Polymerisationszeiten	42
5.5.	Elektronenmikroskopiebilder der unterschiedlichen porösen Silicafilme	43
5.6.	IR Spektren von der Polymerisation der unterschiedlich porösen Silicafilme	44
5.7.	Ellipsometriemessung der unterschiedlich porösen Silicafilme	45
5.8.	Darstellung der Funktionalisierung der unterschiedlichen Oberflächen	48
5.9.	AFM Messung von Plasma und nicht CO ₂ -plasmabehandelte Silicafilme	49
5.10.	Monomermenge am Anfang der Polymerisation für 0,3 M und 1,3 M CBMA	50
5.11.	Polymermenge für eine Monomerkonzentration von 0,3 M und 1,3 M CBMA	51
5.12.	Ellipsometriemessung für zwei Monomerkonzentrationen	52
5.13.	Porenmodell aus den XRR Messungen	53
5.14.	Foto eines Silicafilm polymerisiert für 4 Stunden	53
5.15.	Simulierte Kurven für unterschiedliche Monomerkonzentrationen	55
5.16.	Gefittete Kurven ausgehend von der Monomerkonzentration 0,3 M CBMA	56
5.17.	Gefittete Kurven ausgehend von der Monomerkonzentration 1,3 M CBMA	56
5.18.	Polymerisation an den Oberflächen mit unterschiedlichen Monomeren	57
5.19.	Monomermenge am Anfang der Polymerisation bei unterschiedlichen Monomerladungen	58
5.20.	Polymermenge nach der Polymerisation der unterschiedlich geladenen Monomeren	59
5.21.	Ellipsometriemessungen der unterschiedlich geladenen Monomere	61
5.22.	Beständigkeitsmessung des Polymers gegen einen pH-Wert von 4-5	61
5.23.	Polymermenge bei Variation der Inifertermenge	64
5.24.	Vergleich der Polymerisation in Poren für zwei Porengrößen	66
5.25.	Ellipsometriemessungen bei Variation der Inifertermenge	67
5.26.	Ionische Permselectivität von mesoporösen Silicafilmen mit und ohne Polymer	71
5.27.	Titrationkurven von mesoporösen Silica und Polymer.	72

5.28.	Ergebnisse der CV-Messung für PS-NP templatierte Silicafilme 0, 3 M.	74
5.29.	Darstellung des Schnittpunktes der Testmolekül für PS-NP templatierte Silicafilme	75
5.30.	Ergebnisse der CV-Messung für Pluronic® F127 templatierte Silicafilme 0, 3 M.	77
5.31.	Darstellung des Schnittpunktes der Testmolekül für Pluronic® F127 templatierte Silicafilme	78
5.32.	Ergebnisse der CV-Messung für CTAB templatierte Silicafilme 0,3 M.	79
5.33.	Elektronenmikroskopiebildern bei fortschreitender Polymerisationszeit	81
5.34.	Ergebnisse der CV-Messung für PS-NP templatierte Silicafilme 1,3 M.	82
5.35.	Darstellung des Schnittpunktes der Testmolekül für PS-NP templatierte Silicafilme	83
5.36.	Ergebnisse der CV-Messung für F127 templatierte Silicafilme 1,3 M.	84
5.37.	Darstellung des Schnittpunktes der Testmolekül für Pluronic® F127 templatierte Silicafilme	84
5.38.	Auftragung der Absorption der C=O Valenzschwingung gegen die Spitzenstromdichte für eine Monomerkonzentration von 0,3 und 1,3 M.	85
5.39.	Bestimmung der Diffusionskoeffizienten auf zwei unterschiedlichen Wegen	87
5.40.	Impedanzmessungen einer ITO Elektrode	88
5.41.	Impedanzmessungen einer ITO Elektrode beschichtet mit einem mesoporösen Silicafilm .	89
5.42.	Impedanzmessungen eines mesoporösen Silicafilm funktionalisiert mit PCBMA	90
5.43.	Schaltkreis für den Silicafilm funktionalisiert mit Polymer	90
5.44.	UV/VIS und NMR-Spektren des geschützten Lösungspolymer	93
5.45.	Schema der Ladungssituation mit und ohne Schutzgruppe bei unterschiedlichen pH-Werten	94
5.46.	IR-Spektren der porösen Silicafilme vor und nach Belichtung	95
5.47.	Cyclovoltammogramme von der Entschätzung bei PS-NP templatierten Silicafilm	96
5.48.	Cyclovoltammogramme von der Entschätzung bei Pluronic® F127 templatierten Silicafilm	97
5.49.	Untersuchung der Beständigkeit von PCBMA gegen die Belichtung	98
5.50.	Die Konformationsänderung des Polymers bei den unterschiedlichen Gegenionen	99
5.51.	Kontaktwinkelmessung eines mit METAC funktionalisierten Silicafilm bei den Gegenionen	100
5.52.	Cyclovoltametrische Messungen der beiden Testmoleküle bei pH 3 für die Gegenionen	102
5.53.	Spitzenstromdichten von den unterschiedlichen Gegenionen bei zwei Gegenionkonzentrationen.	102
5.54.	Reversibilitätsmessung zwischen den Phosphat und Perchlorat Gegenion.	103
5.55.	Berechnung der maximalen Spitzenstromdichte.	104
5.56.	Bestimmung der Ionbindungskonstante zwischen PMETAC und Trifluormethansulfonat. .	105
5.57.	Unterschiede in der Ionbindungskonstante für $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ bei pH 3 und 9.	105
5.58.	Schaubild der Funktionalisierung der unterschiedlichen Oberflächen	107
5.59.	Nachweis der Oberflächenfunktionalisierung mit Kontaktwinkel und Ninhydrinreaktion .	108
5.60.	UV/VIS Messung der Monolage an Luft, Wasser und Ethanol	108
5.61.	UV/VIS Messung an Luft, Wasser und Ethanol nach den Funktionalisierungsschritten. . .	109
5.62.	UV/VIS Messung vor und nach der Entfernung der obersten Goldschicht.	110
5.63.	Elektronenmikroskopiebilder der Monolagen ohne oberste Goldschicht	111
6.1.	Veränderung der ionischen Permselectivität durch die Variation der Polymermenge und Gegenionen	113
A.1.	^1H -NMR-Spektrum des Iniferters SBDC	120
A.2.	^1H -NMR-Spektrum des Iniferters DHTD	120
A.3.	^1H -NMR-Spektrum des Monomers CBMA	121
A.4.	Ergebnisse der Massenspektroskopie von CBMA	121
A.5.	IR Spektren von der Polymerisation mesoporösen Silicas mit DHTD bzw. SBDC	122
A.6.	IR Spektren der Polymerfunktionalisierung für die unterschiedlich templatierten Silicafilme	122
A.7.	IR Spektren der Polymerfunktionalisierung für Plasma bzw. nicht Plasma behandelte Filme	129
A.8.	IR Spektren für Plasma, nicht plasmabehandelte Filme für unterschiedlichen Monomeren	129
A.9.	Schichtdickenzunahme von Siliziumwafern funktionalisiert mit MMA und CBMA (pH 4-5)	130

A.10. IR Spektren für F127 templatierte Filme für unterschiedliche Inifertermengen	133
A.11. IR Spektren für plasmabehandelte Filme bei 70°C Anbindung von SBDC	133
A.12. Masse der von der Oberfläche abgelösten Polymere (1,3 M CBMA)	140
A.13. Masse der von der Oberfläche abgelösten Polymere (1,3 M MMA)	141
A.14. Cyclovoltammetriemessungen der polymerfunktionalisierten (0,3 M) Silicafilme (PS-NP)	142
A.15. Cyclovoltammetriemessungen der polymerfunktionalisierten (0,3 M) Silicafilme (F127) .	142
A.16. Cyclovoltammetriemessungen der polymerfunktionalisierten (0,3 M) Silicafilme (CTAB)	143
A.17. Cyclovoltammetriemessungen der polymerfunktionalisierten (1,3 M) Silicafilme (PS-NP)	144
A.18. Cyclovoltammetriemessungen der polymerfunktionalisierten (1,3 M) Silicafilme (F127) .	144
A.19. Cyclovoltammetriemessungen mit Dimethoxybenzoin geschützten Silicafilme (PS-NP) . .	145
A.20. Cyclovoltammetriemessungen mit Dimethoxybenzoin geschützten Silicafilme (F127) . .	145
A.21. Spitzenstromdichten von den unterschiedlichen Gegenionen bei einer Konzentration von 0,01 M	147



Tabellenverzeichnis

5.1.	Ergebnisse der XPS-Messungen	40
5.2.	Kontaktwinkelmessungen vor und nach Funktionalisierung mit Iniferter	40
5.3.	Zusammenfassung der Analytikergebnisse der Polymerisation bei 0,3 M CBMA	46
5.4.	Ellipsometrimessung der Schichtdicke vor und nach Plasmabehandlung	48
5.5.	Gemessene Parameter der XRR Messungen	53
5.6.	Zusammenfassung der Analytikergebnisse der Polymerisation bei 0,3 und 1,3 M CBMA	54
5.7.	Zusammenfassung der Analytikergebnisse der Polymerisation mit den Monomerladungen	62
5.8.	Zusammenfassung der Ergebnisse der Polymerisation bei Variation der Inifertermenge	68
5.9.	Zusammenfassung der Polymerisationsergebnisse des vorherigen Kapitels.	72
5.10.	Zusammenfassung der Diffusionskoeffizienten	91
5.11.	Ellipsometriemessungen der geschwollenen Polymere bei den Gegenionen.	100
A.1.	Ellipsometrieergebnisse für F127 templatiertes Silica polymerisiert MMA (1,3 M)	117
A.2.	Ellipsometrieergebnisse für F127 templatiertes Silica polymerisiert MMA (1,3 M, Plasma)	118
A.3.	Ellipsometrieergebnisse Siliziumwafer polymerisiert mit MMA (1,3 M, F127)	119
A.4.	Ellipsometrieergebnisse für F127 templatiertes Silica polymerisiert mit CBMA (0,3 M)	122
A.5.	Ellipsometrieergebnisse für CTAB templatiertes Silica polymerisiert mit CBMA (0,3 M)	123
A.6.	Ellipsometrieergebnisse Siliziumwafer polymerisiert mit CBMA (0,3 M, PS-NP)	125
A.7.	Ellipsometrieergebnisse Siliziumwafer polymerisiert mit CBMA (0,3 M, F127)	125
A.8.	Ellipsometrieergebnisse Siliziumwafer polymerisiert mit CBMA (0,3 M, CTAB)	126
A.9.	Ellipsometrieergebnisse für F127 templatiertes Silica polymerisiert mit CBMA (1,3 M)	127
A.10.	Ellipsometrieergebnisse für F127 templatiertes Silica polymerisiert CBMA (1,3 M, Plasma)	128
A.11.	Ellipsometrieergebnisse für F127 templatiertes Silica polymerisiert CBMA pH 4-5 (1,3 M)	130
A.12.	Ellipsometrieergebnisse Siliziumwafer polymerisiert mit CBMA pH 4-5 (1,3 M, F127)	132
A.13.	Ellipsometrieergebnisse Siliziumwafer polymerisiert mit CBMA (1,3 M, PS-NP)	134
A.14.	Ellipsometrieergebnisse Siliziumwafer polymerisiert mit CBMA (1,3 M, F127)	134
A.15.	Ellipsometrieergebnisse F127 templatiertes Silica polymerisiert CBMA (1,3 M, SBDC 70°C)	135
A.16.	Ellipsometrieergebnisse F127 templatiertes Silica polymerisiert CBMA (1,3 M, SBDC Lsg.)	136
A.17.	Ellipsometrieergebnisse F127 templatiertes Silica polymerisiert MMA (1,3 M, SBDC 70°C)	137
A.18.	Ellipsometrieergebnisse F127 templatiertes Silica polymerisiert MMA (1,3 M, SBDC Lsg.)	139
A.19.	Kontaktwinkelmessung mesoporösen Silica polymerisiert PMETAC (Gegenionen, 0,1 M)	146
A.20.	Kontaktwinkelmessung mesoporösen Silica polymerisiert PMETAC mit ClO_4^- bzw. PO_4^{3-}	146



1 Einleitung

Im Jahre 1877 entwickelte Wilhelm F. D. Pfeffer¹ ein synthetisches Material, bestehend aus einem porösen Tonzylinder der mit einem kolloidalen Kupferhexacyzboferrat-Film überzogen ist. Durch dieses synthetische Material kann Wasser gut passieren aber nicht gelöste Salze. Damit konnte das erste mal die Semipermeabilität der natürlichen Membran nachgestellt werden. In den natürlichen Membran, bei denen die Lipiddoppelschicht nicht Wasser durchdringlich ist, wird die Semipermeabilität durch Kanalproteine, die durch die Lipiddoppelschicht gehen, erreicht. Dabei bestehen Kanalproteine aus hydrophoben Aminosäuren, die mit der Lipiddoppelschicht wechselwirken und hydrophile Aminosäuren, die mit hydrophilen Ionen und Wasser wechselwirken. Um dieses Verhalten in synthetischen Membranen darzustellen, können z.B. Polymere in den Poren die Funktion des Ionentransportes übernehmen, dafür sollten die Polymere hydrophil, funktional und in Menge steuerbar sein.²

Weiterhin wird in den Lipidmembranen die Öffnung des Proteinkanals durch Bindung eines Liganden, Änderung des Membranpotentials oder Veränderung der Zellform ausgelöst.³ Analog können in den synthetischen Membranen schaltbare Polymere verwendet werden, welche die Ladung, die Molekülstruktur oder die Hydrophobizität durch einen Trigger verändern. Als Trigger können z.B. Licht, pH-Wert, Temperatur, Redoxpotentiale und die Ionenstärke verwendet werden.^{2,4} Bis jetzt gibt es viele Arbeiten zu der Schaltung zwischen der offenen zu geschlossenen Poren, allerdings ist die graduelle Einstellung der Durchflussmenge immer noch eine Herausforderung. Hier wurden in den letzten 3 Jahren, in Arbeiten unserer Forschungsgruppe, Fortschritte erzielt.⁵⁻⁷ Auch bei Studien von Matyjaszewski⁸ konnte die Polymermenge in mesoporösen Silica Nanopartikeln kontrolliert werden, allerdings wurde die ionische Permselectivität nicht untersucht. Bei diesen Arbeiten wurde die Atomtransfer radikalische Polymerisation (ATRP) verwendet. Des Weiteren kann für die Kontrolle der Polymermenge auch Nitroxid vermittelte Polymerisation (NMP), Reversible Addition Kettentransferpolymerisation (RAFT) und Iniferter benutzt werden. Bei den genannten kontrollierten Polymerisation sollte nicht nur die Polymermenge sondern auch die Ladungsmenge verändert werden können, sofern ein geladenes Monomer verwendet wird. Ist die Ladung dieses Monomers zudem über den pH-Wert einstellbar, sollte mit der Kombination von Ladungsmenge und pH-Wert eine Ladungstitration in dem porösen Silica gelingen.

Daher wird in dieser Arbeit eine kontrollierte freie radikalische Polymerisation durchgeführt, wobei das Polymer von der Oberfläche weg wächst (*grafting from*). Für die kontrollierte freie radikalische Polymerisation wird ein Iniferter verwendet. Dieser initiiert; transferiert und terminiert die Polymerisation. Im Unterschied zur ATRP benötigt es kein unter Umständen schädliches Kupfer und es wird nur eine Reaktionskomponente, die bereits in den Poren gebunden ist, verwendet. Kontrollierte Polymerisationen sind vor allem wegen der molekularen Diskriminierung und der Beeinflussung der ionischen Durchlässigkeit, die durch den geringen Platz in der Pore verursacht wird, in Porengrößen kleiner als 10 nm interessant. Danach wird die Durchlässigkeit, eines mit pH-schaltbaren Polymer (Kation zu Zwitterion) modifizierten porösen Material für unterschiedlich geladene Ionen analysiert, wobei die Ladungsmenge durch die Polymerisationszeit und pH-Wert variiert wird (Kapitel 5.2). Hinzukommt, dass durch Variation des Gegenions die Eigenschaften wie die Hydrophobizität der Oberflächen manipuliert werden kann, bei der Verwendung von Polyelektrolyten an planaren Oberflächen.⁹ Es ist zu erwarten, dass eine Änderung der Benetzung wie von Azzaroni^{9,10} beobachtet einen Einfluss auf die Porenzugänglichkeit hat, welches eine weitere Art des Triggern ist. Deswegen wird die Veränderung der Porenzugänglichkeit bei Variation der Gegenionen in Kapitel 5.3 untersucht. Außerdem könnte die ionische Durchlässigkeit durch die Verwendung mehrerer unterschiedlicher Ionen gleichzeitig verändert werden. Dies kann z.B. durch die Funktionalisierung mit Polymeren von unterschiedlichen Oberflächen durchgeführt werden

(Kapitel 5.4). Derartig gesteuerte Porenzugänglichkeiten sind relevant im Bereich der Sensorik¹¹ und für die Freigabe von Medikamenten.¹²

2 Theorie

In diesem Kapitel wird der aktuelle Literaturstand zur kontrollierten Polymerisation mittels Iniferter in Lösung und Oberflächen und die damit eingehende Beeinflussung der ionischen Permselectivität eingeführt.

2.1 Iniferter initiierte Polymerisation

Takayuli Otsu nannte in 1982¹³ die Moleküle, welche eine Iniferter-Transferagent-Terminatorgruppen beinhaltet Iniferter. Iniferter-initiierte Polymerisationen gehören wie RAFT, NMP und ATRP zu der Gruppe der kontrollierten radikalischen Polymerisationen, welche die Vorteile der radikalischen und lebenden Polymerisation vereinen. Zu den Vorteilen der radikalischen Polymerisation zählen die mögliche Benutzung vieler unterschiedlicher Monomere. Der Vorteil der lebenden Polymerisation ist, dass die Polymerisation kontrolliert werden kann, sodass die Polymermasse linear mit der Polymerisationszeit zunimmt. Der große Vorteil von Inifertern gegenüber den restlichen Arten der kontrollierten radikalischen Polymerisation ist, dass ein Molekül alle Gruppen für die kontrollierte Polymerisation beinhaltet, sodass keine anderen Moleküle für die Polymerisation gebraucht werden, wie z.B. Kupferchlorid (ATRP), die dann auch in die Poren eindiffundieren müssten. Iniferter können aus unterschiedlichen funktionellen Gruppen bestehen. Besonders Sulfide und Disulfide, wie z.B. Thiuramdisulfid und Dithiocarbamate sind geeignet. Weitere Gruppen für Iniferter sind asymmetrische Azomoleküle und Tetraphenylethangruppen.¹⁴ Alle diese Inifertertypen haben gemeinsam, dass nach Initiierung diese Moleküle in zwei unterschiedlich aktive Radikale zerfallen. Das aktive Radikal (R bzw. STR Gruppe genannt, Abbildung 2.3) startet den Kettenwachstum und das weniger aktive Radikal (Z bzw. DTC Gruppe genannt, Abbildung 2.3) überträgt Elektronen und bricht die Polymerisation ab. Dabei entsteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen wachsenden Polymerketten mit aktiven freien Radikalen und Polymerketten, welche sich in einem ruhenden Zustand mit zeitweise deaktivierten Radikalen befinden.¹⁵ Durch dieses dynamische Gleichgewicht kann die Polymerisation kontrolliert werden. Ist die Radikalkonzentration zu hoch werden viele Polymerketten durch Rekombination irreversibel abgebrochen.¹⁶

Die ersten Polymerisationen mit Inifertern sind in Lösung durchgeführt worden. Dabei wurden zuerst als Iniferter ein Sulfid zur Polymerisation von Styrol bei 50-90 °C verwendet.¹⁷ In dieser Veröffentlichung wird für die unterschiedlichen Temperaturen der Umsatz gegen die Polymerisationszeit aufgetragen, wobei eine lineare Zunahme bestimmt werden konnte. Weiterhin nimmt der Umsatz mit Erhöhung der Polymerisationstemperatur zu. In einer anderen Studie¹⁸ wird der Anteil der Polymerketten, die eine Dithiocarbamatgruppe tragen, für unterschiedliche Polymerisationszeiten bestimmt. Dabei blieb der Anteil der Dithiocarbamatgruppen für Thiuramdisulfidinifertern über die unterschiedlichen Polymerisationszeiten bei 1,8 (Abbildung 2.1). Damit wird gezeigt, dass die Polymerisation nach einem Lebenden-Radikal-

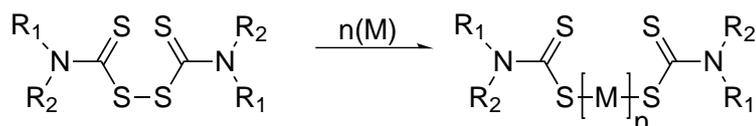


Abbildung 2.1.: Abbildung der Polymerisation mit einem Thiuramdisulfidiniferter

Mechanismus verläuft. Neben Homopolymeren^{19,20} können mit Inifertern auch Blockcopolymeren²¹ hergestellt werden. Bei der Herstellung von Blockcopolymeren (AB oder ABA Typ) entsteht zuerst ein Polymeriniferter, welcher mono-bzw. bifunktional ist. An diesen Polymeriniferter schiebt sich im Anschluss

ein zweites Monomer (später Polymer) in die Polymer-Iniferterbindung ein (Abbildung 2.2). In weite-

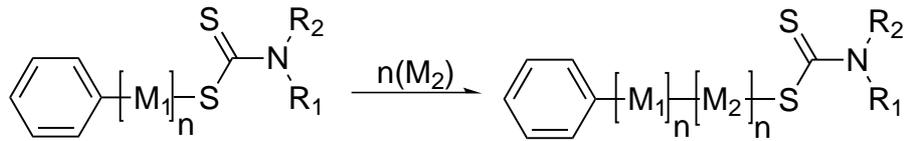


Abbildung 2.2.: Herstellung von Blockcopolymeren

ren Veröffentlichungen¹³ wird gezeigt, dass die Polymermasse während der Polymerisation des zweiten Monomers noch stark zunimmt. Weiterhin kann bei der Thermogravimetrische Analyse (TGA) des Copolymers, bestehend aus Polystyrol und polymethylmethacrylat (PMMA), zwei Zersetzungstemperaturen gemessen werden. Die Temperaturen können den einzelnen Polymerblöcken zugeordnet werden. Somit kann für Polymerisation in Lösung gezeigt werden, dass bei der Verwendung von Inifertern die Polymerisation kontrolliert werden kann. Des Weiteren zeigen viele Studien, dass mit Inifertern Copolymere mit vielen unterschiedlichen Monomeren hergestellt werden.²²⁻²⁴ In den letzten Jahren werden Iniferter verwendet um molekular geprägte Polymere²⁵ herzustellen. Dabei nimmt das Polymer, die Form des Templates an und kann viele unterschiedliche Oberflächen darstellen, welche als Schloß wie ein Rezeptor funktionieren kann. Da es sich dabei nur um die Darstellung einer Oberfläche aber nicht um die Funktionalisierung der Oberfläche handelt wird der Iniferter auch verwendet um Oberflächen mit Polymer zu funktionalisieren.

Bei der Polymerisation an planaren Oberflächen, wird zuerst der Iniferter durch eine Ankergruppe an die Oberfläche angebunden. Abhängig von der Funktionalität der Oberfläche wird eine passende Ankergruppe gewählt,^{26,27} wie z.B. Silane für Glas- oder Siliziumoberflächen. Im Anschluss wird die Polymerisation, wie bei einer Lösungspolymerisation durchgeführt. Wobei bei Oberflächen, besonders wenn die Polymerisation mit Licht initiiert wird, gezielt Bereiche durch die Verwendung einer Schablone polymerisiert werden können, wodurch ein Muster entsteht.²⁷ Weiterhin können die Oberflächen durch Polymerisationen ihre Eigenschaften verändern, wie z.B. Hydrophobizität und Antifouling welche durch Kontaktwinkelmessungen²⁸ oder Proteinabsorption²⁹ bestimmt werden können. Um diese Eigenschaften besser beeinflussen zu können, ist eine kontrollierte Polymerisation vorteilhaft. Für das kontrollierte Polymerkettenwachstum an Oberflächen sind mehrere Faktoren entscheidend. Dazu zählen: die angebundene Inifertermenge an der Oberfläche,³⁰ die Reaktivität des Monomers,³¹ die Stabilität der Radikale; die Abnahme der Polymerisationsrate an der Oberfläche wegen Diffusions- und sterischen Hinderungen;³² die Anwesenheit und der Einschluss von Sauerstoff in die Lösung während der Polymerisation; und das Gleichgewicht zwischen aktiven und ruhenden Radikalen.³³ An den aktiven und ruhenden Radikalen befinden sich zwei Reste, die üblicherweise mit R und Z beschrieben werden. Dabei ist R (STR, Abbildung 2.3), nach Initiation das aktive Radikal und Z mit dem Kohlenstoffdisulfid das ruhende Radikal (Dithiocarbamatgruppe (DTC), Abbildung 2.3). Diese Reste können an die Oberfläche anbinden, wenn die entsprechende Ankergruppe vorhanden ist, und damit die Polymerisation starten, dabei ist die Polymerisationskinetik unterschiedlich.

In 2005 untersuchten Metters und Mitarbeiter³⁴ die Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) an Siliziumwafern mit Inifertern. Die Schichtdicke wurde für mehrere Polymerisationszeiten bei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen und Belichtungszeiten gemessen, wobei die Zunahme der Schichtdicke mit der Polymerisationszeit einen exponentiellen Verlauf folgt, welches den Erwartungen einer kontrollierten Polymerisation widersprach. Aus diesem Grund untersuchte die Gruppe, ob die irreversible Rekombination von Radikalen oder die Übertragungsreaktion von Radikalen verantwortlich für den Abbruch der Polymerisation ist. Beide Abbruchreaktionen werden mit dem Verlust von oberflächen- gebundenen Radikalen erklärt. Die oberflächengebundenen Radikale $[STR\cdot]$ (Abbildung 2.3) können der Reaktion entzogen werden durch: reversiblen Abbruch $k_{t,rev}$; Rekombination k_{bt} ; Übertragung auf ein

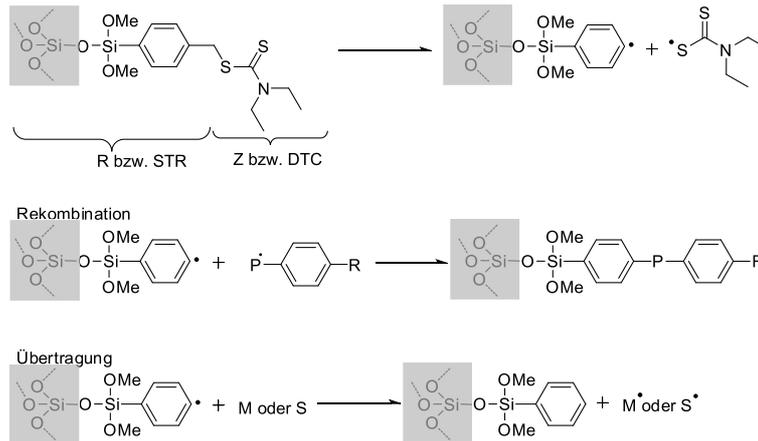


Abbildung 2.3.: Mögliche Abbruchreaktionen bei der Polymerisation mit Inifertern.

Monomer (M) k_{ct} ; Übertragung auf das Lösungsmittel (S) k_{ct-S} ; Übertragung auf den Iniferterteil in der Lösung (DTC, Abbildung 2.3) k_{ct-DTC} ; und Übertragung auf das Polymer (P) k_{ct-P} (Gleichung 2.1).

$$-\frac{d[STR\cdot]}{dt} = -k_a[STR - DTC] - k_{t,rev}[STR\cdot][DTC\cdot] + k_{bt}[STR\cdot]^2 + k_{ct}[STR\cdot][M] + k_{ct-S}[STR\cdot][S] + k_{ct-DTC}[STR\cdot][DTC\cdot] + k_{ct-P}[STR\cdot][P] \quad (2.1)$$

Wegen der geringen Konzentration des Lösungspolymers und des Iniferters in der Lösung, kann die Übertragung auf diese Moleküle vernachlässigt werden. Weiterhin ist mit der gleichen Begründung der reversible Abbruch ausgeschlossen. Nach dem Ausschluss dieser Teile aus der Gleichung 2.1, bleiben nur noch die Rekombination und die Übertragung, die einen Einfluss auf die oberflächengebundenen Radikale haben, über. Für beide Abbruchreaktionen wird durch Integration eine Gleichung (Rekombination Gleichung 2.2, Übertragung Gleichung 2.3) aufgestellt, bei der die Monomerkonzentration eine Variable ist.

$$T = \frac{k}{k_{bt}}[M] \ln(1 + k_{bt}[STR\cdot]_0 t) \quad (2.2)$$

$$T = \frac{k}{k_{ct}}[STR\cdot]_0 (-\exp(-k_{ct}[M]t)) \quad (2.3)$$

Es wird zuerst einmal die Schichtdicke gegen die Polymerisationszeit für eine Monomerkonzentration gefittet, um die Werte für die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen, um danach diese Werte für die anderen Monomerkonzentrationen zu verwenden. Da die gemessenen Werte besser zu den gefitteten Kurve bei der Rekombination passten, wird diese Abbruchreaktion für die untersuchten Polymerisation als dominierend angenommen.

Da bei den von Metters et al.³⁴ gezeigten Polymerisationen an Oberflächen noch kein linearer Anstieg der Polymermassen mit der Polymerisationszeit erreicht werden konnte, wurde bei den folgenden Veröffentlichungen^{15,35,36} die Konzentration der deaktivierten Radikale (DTC, Abbildung 2.3) erhöht. Dadurch wird erreicht, dass mehr Polymerketten DTC tragen, welche reversibel gespalten werden können, um die Polymerisation fortzusetzen. Mit Erhöhung der Konzentration der deaktivierenden Radikale (DTC) wird die Polymerisationsgeschwindigkeit langsamer aber die Polymermasse können besser kontrolliert werden. Die Gruppe von Metters³⁵ konnte ein linearer Anstieg der Polymerschichtdicke mit der Polymerisationszeit bei einer zusätzlichen Zugabe von Tetraethylthiuramdisulfide (TED) (Abbildung 2.1) von $2 \cdot 10^{-3}$ M, bei einer Monomerkonzentration von 4,68 M (MMA) erreichen. Auch bei einer Veröffentlichung von 2006¹⁵ konnte dieser Trend beobachtet werden. Dabei konnte erst bei einer Zugabe von TED ein linearer Anstieg der Polymerschichtdicke erreicht werden, wobei mit Erhöhung

der TED Konzentration die Polymerschichtdicke langsamer mit der Polymerisationszeit zunimmt, sodass eine geringere Polymerschichtdicke nach sechs Stunden Polymerisationszeit erreicht wurde. So kann auch an planaren Oberflächen ein linearer Anstieg der Polymermassen mit der Polymerisationszeit erreicht werden, indem das Gleichgewicht zwischen aktiven Radikalen und ruhenden Radikalen auf die Seite der ruhenden Radikale verschoben wird. Da bei der Polymerisation mit Inifertern an Oberflächen im Gegensatz zu Polymerisation in Lösung noch zusätzliche deaktivierende Radikale für die Kontrolle benötigt werden, haben diese Arten von Polymerisationen unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten. Weiterhin kann auch an Oberflächen Copolymere mit vielen unterschiedlichen Monomeren hergestellt werden, dabei werden oft Macroiniferter hergestellt, das bedeutet das der Iniferter an ein Monomer kovalent angebunden wird.³⁷ Des Weiteren können auch die funktionalisierten Oberflächen schon Polymere sein, wie z.B. Cellulose.³⁸ Im nächsten Kapitel wird die kontrollierte radikalische Polymerisation an nicht planaren Oberflächen, insbesondere an porösen Materialien, behandelt.

2.2 Kontrollierte radikalische Polymerisation in porösen Materialien

Durch Polymerisationen in porösen Materialien können die Eigenschaften der Materialien verändert werden. Dabei haben die verwendeten Polymere einen großen Einfluss auf die Funktionalität der Materialien. So können Arzneimittelreservoirs, Porenreaktoren,³⁹ Katalysatorbindestellen,⁴⁰ Ionenaustauscher⁴¹ und Membrane hergestellt werden. Um die Eigenschaften der porösen Polymerhybridmaterialien fein zu regulieren muss die Polymermenge im Verhältnis zum porösen Gerüst sehr genau beeinflusst werden können. Dies kann an planaren Oberflächen für viele Monomere mit der kontrollierten radikalischen Polymerisation erreicht werden. Dabei werden in der Literatur die porösen Oberflächen, überwiegend mit ATRP und nur wenige mit RAFT bzw. Iniferter, mit Polymer kontrolliert funktionalisiert. Die Polymerfunktionalisierung konvexer und noch mehr die konkaver Oberflächen ist im Vergleich zu planaren Oberflächen noch deutlich weniger systematisch untersucht. Ein Beispiel für konvexe Oberflächen sind kugelförmige Nanopartikel. Diese können nach Anordnung, in dichte geordnete Strukturen, sogenannte Opale bilden, deren Zwischenräume ein 3D Porenraum darstellen. Somit wird bei der Polymerisation die konvexe Oberfläche mit Polymer funktionalisiert und damit das Porensystem mit verändert. Bei den Studien von Zharov⁴² wird mit der Polymerisation von Acrylamide per ATRP die kolloidale Kristallstruktur nicht verändert und die Polymerschichtdicke nimmt logarithmisch mit der Polymerisationszeit auf 9 nm zu.

Neben Nanopartikeln, die durch ihre Anordnung Poren bilden, kann auch in porösen Nanopartikeln mit Polymer funktionalisiert werden. Dabei ist die äußere Oberfläche konvex (Kugel) und die Poren sind konkav (Röhre). Bei der Polymer Funktionalisierung an den porösen Nanopartikeln werden beide Oberflächen modifiziert. In der Arbeit von Charleux und Mitarbeitern⁴³ werden mesoporöse Silicananopartikel (Porendurchmesser 9-14 nm) mittels ATRP mit MMA modifiziert. Bei der Polymerisation kann von den Polymerketten, die von den Oberflächen abgetrennt werden, zwei unterschiedliche Molmassen bestimmt werden. Dabei zeigt sich bei der Messung der kurzen Polymerketten per Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung (MALDI-TOF), dass es zwei Massenpeaks gibt die einen Unterschied von 2 g/mol haben, welches einer gesättigten und ungesättigten Bindung entspricht, welche durch Disproportionierung entsteht. Die kurzen Polymerketten mit einer Molmasse von 2168 g/mol werden der Entstehung in den zylindrischen Poren zugeordnet, da dort der Platz für die Polymere begrenzt ist. Die Polymerketten mit höheren Molmassen von 23000 g/mol, entstehen an der konvexen äußeren Oberfläche und liegen im selben Massenbereich, wie die Polymerketten, die in der Lösung entstanden sind. Somit hat der eingeschränkte Platz in den Poren einen direkten Einfluss auf die Molmasse der entstehenden Polymerkette. Weiterhin wird bei dieser Arbeit der Einfluss unterschiedlicher Porengrößen und Porenanordnung bei der Polymerisation untersucht, aber es wird nicht die Polymermenge verändert. Es werden, in dieser Studie,⁴³ beide Oberflächen gleichzeitig mit Polymer funktionalisiert. Eine ausschließliche Funktionalisierung der äußeren oder inneren Oberfläche ist nicht möglich.

Nicht nur mesoporöse Nanopartikel sondern auch mesoporöse Schichten auf einem Trägermaterial (typische Schichtdicke 100-600 nm), können mit Polymer funktionalisiert werden. Mesoporöse Schichten mit zwei unterschiedlichen Porendurchmessern werden von Matyjaszewski et al.⁸ mittels ATRP mit MMA funktionalisiert und die Polymerisation untersucht. Die zylindrischen Porendurchmesser (konkave Oberfläche) lagen zwischen 10 bzw. 15 nm. Es wird in den größeren Poren von 15 nm Porendurchmesser mit Acrylnitril funktionalisiert. Um die Poren fast komplett zu füllen werden 18 Stunden benötigt, wenn kein Kupfer(II)chlorid zu der Polymerisation zugefügt wird und 92 Stunden mit Kupfer(II)chlorid (Masse ca. 18000 g/mol). Die Porenfüllung nach Polymerisation wird mit einer Stickstoffabsorption bestimmt. Diese Tendenz, der Verlangsamung der Polymerisation mit Zugabe des Deaktivators Kupfer(II)chlorid, konnte auch schon an planaren Oberflächen beobachtet werden. Es konnte bestimmt werden, dass die Porenfüllung oder genauer der Porendurchmesser durch die Polymerisation graduell, durch die Zugabe von Kupfer(II)chlorid, beeinflusst werden konnte. Weiterhin haben die Polymermassen (8200-10900 g/mol) von den abgelösten Polymerkette einen Polydispersitätsindex (PDI) von 1,06-1,07, was einer sehr geringen Verteilung und einer guten Kontrolle entspricht. Für eine Polymerisation von 4 Tagen (96 Stunden), wird sowohl der PDI als auch die molekulare Masse der Polymer größer. Da nach 92 Stunden die Poren gefüllt sind, kann der weitere Anstieg der Masse durch Polymer, dass an der äußeren planaren Oberfläche wächst, begründet werden. Dabei ist nicht bekannt, ob die Diffusion des Deaktivators Kupfer(II)chlorid in die Poren eingeschränkt ist. Bei der Polymerisation in den kleineren Poren (10 nm) ist, bei den selben Bedingungen wie für 15 nm, die erzeugte Porendurchmesserverteilung nach Polymerfunktionalisierung breiter. So konnte gezeigt werden, dass es möglich ist die Polymermenge in den zylindrischen Poren im Mesobereich gezielt mit der Polymerisationszeit zu beeinflussen, aber auch hier kann nicht nur eine Oberfläche funktionalisiert werden. Auch Genzer et al.⁴⁴ untersucht den Effekt der räumlichen Einschränkung, welcher durch die unterschiedlich porösen Strukturen hervorgerufen wird, auf die Polymerisation. Dabei verwendet die Gruppe zwei unterschiedlichen Materialien und Porengrößen, die mit MMA per ATRP funktionalisiert werden. Es wird in zylindrischen Poren polymerisiert, dabei wird zum einen ein Silicon, welches mit Flußsäure geätzt wird (Porendurchmesser 50 nm) und zum anderen anodisches Aluminiumoxid (AAO) (Porendurchmesser 200 nm) verwendet. Bei der Polymerisation von MMA in dem porösen Silicon (50 nm), konnte in einer Polymerisationszeit von 2 Stunden eine Polymermasse von 2 kDa nicht überschritten werden. Allerdings wird in Lösung eine Polymermasse von 6 kDa erreicht. Auch bei der Polymerisation in AAO (200 nm) für 2 Stunden sind die Polymermassen, die in Lösung (10 kDa) und in den Poren (3 kDa) erreicht werden konnten sehr unterschiedlich. Sehr wahrscheinlich sind durch den engen Platz, der durch die konkave Struktur der Pore hervorgerufen wird, die Polymere im Wachstum beschränkt, was zu geringen Molmassen bzw. kürzeren Polymerketten führt. Weiterhin wird durch die Verkleinerung der Porengröße, der Platz in der Pore enger, weswegen die Polymermassen in den kleinen Poren geringer ist als in den größeren Poren.

In weiteren Arbeiten werden nicht nur poröse anorganische Materialien, sondern auch andere porösen Polymermaterialien wie polyethylenterephthalat (PET)⁴⁵ und polypropylen (PP)⁴⁶ polymerisiert. Dabei sind die Poren in der Regel nicht im Mesobereich (2-50 nm). Bei Cuenot et al.⁴⁵ wird N-Isopropylamid (NIPAM) per ATRP in 21 μm dicken PET-Folien mit zylindrischen Poren von 80 und 300 nm Porendurchmesser in den Poren polymerisiert. Zuerst wird die Anbindungsichte der Polymerketten für beide Porengrößen untersucht. Dabei wird mit der Abnahme des Porendurchmesser auch die Anbindungsichte geringer, da die räumliche Einengung die Diffusion für den Katalysator und Monomer limitiert. Es wird in den 80 nm Poren polymerisiert und beobachtet, dass bis zu einer halbgefüllten Pore, der Porendurchmesser linear mit der Polymerisationszeit abnimmt. Danach wachsen die Polymerketten nur noch langsam, was zu einem exponentiellen Verlauf der Polymermenge in Abhängigkeit der Polymerisationszeit führt. Die Verlangsamung des Polymerkettenwachstums wird auf das schlechtere Eindringen des Monomers und des Katalysators in die Poren zurückgeführt. Weiterhin wird am Anfang der Polymerisation, vor allem Polymer an der äußeren Porenöffnung erzeugt, was das Eindringen des Monomers in die Pore verhindert. Neben anderen porösen Materialien können um die Eigenschaften der Pore zu verändern auch Polymere verwendet werden, die mit unterschiedlichen Stimuli schaltbar sind.

Das poly(N-isopropylamid) (PNIPAM) kann durch Temperaturänderung geschaltet werden von einer gequollenen, platzeinehmender Form zu einer kollabierten, komprimierten Form, wodurch der Porendurchmesser beeinflusst werden kann. Dieses Verändern des Porendurchmessers durch das Polymer ist vor allem für Anwendungen von porösen Materialien interessant, weil dadurch z.B. eine Trennung von Ionen erreicht werden kann. In anderen Gruppen wird für die Veränderung der Polymere, pH-Wert^{41,47} bzw. Licht⁷ verwendet. Dabei können Ladungen oder Strukturen geschaltet werden. In einer Studie von Azzaroni et al.⁴⁷ wird ein Polyelektrolyt verwendet um die Protonenleitfähigkeit einer Silica-Membran bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten zu ändern. Dafür wird per ATRP eine oberflächeninitiierte Polymerisation von Natrium-2-acrylamid-2-methylpropansulfat in makroporösen (800 nm) Silica durchgeführt. Das Polymer hat eine hydrophile Gruppe, welche für den guten Protonentransfer verantwortlich ist. Wird die Luftfeuchtigkeit herabgesetzt kollabiert das Polymer und bildet eine kompakte Schicht an der Silicaoberfläche. Die hydrophile Gruppe kann die Protonen nicht konzentrieren und dadurch wird die Protonenleitfähigkeit geringer. In einer anderen Veröffentlichung⁴¹ wird ein Polyelektrolyt verwendet um Goldnanopartikel in einem mesoporösen Silicafilm anzureichern. Dafür wird das positiv geladene Polymer poly[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-trimethylammoniumchlorid (PMETAC) durch oberflächeninitiierte Polymerisation in der Pore erzeugt. Anschließend wird das Goldchlorid durch ionische Wechselwirkung an dem Polymer aufkonzentriert und danach reduziert zu reinen Goldpartikeln.

Weiterhin kann das Polymer die ionische Permselectivität des mesoporösen Silicafilms beeinflussen, welche durch cyclovoltammetrische Messungen bestimmt werden kann. Da auch in dieser Arbeit Polyelektrolyte verwendet werden um die ionische Permselectivität zu beeinflussen, wird im nächsten Kapitel der aktuelle Literaturstand zur Beeinflussung der ionischen Permselectivität in porösen Materialien behandelt.

2.3 Veränderung der ionischen Permselectivität in porösen Materialien

In der Natur wird die ionische Permselectivität für die Signalübertragung (durch Potentialänderungen) und zum Filtern von Ionen innerhalb der Zelle genutzt, dabei kann ein Konzentrationsgradient oder ein Kanal verwendet werden um Moleküle passiv durch die Membran zu befördern. Ein in der Natur vorkommendes Kanalprotein sind die Aquaporine,⁴⁸ welche selektiv Wasser durch die Membran befördern. Es wird die Struktur des Kanals und die Funktion der Proteine genutzt, damit nur Wasser durch den Kanal gelangen kann. Da biologische Membrane in technischen Anwendungen schwer handhabbar sind⁴⁹ können synthetische Membrane vorteilhaft sein, vorausgesetzt es wird eine ausreichend gute Funktionalität erreicht. Für die synthetischen Membrane wird ein poröses Material verwendet, welches die Struktur vorgibt und für die Funktion können z.B. Proteine oder Polymere verwendet werden.⁴ Abhängig vom verwendeten porösen Material kann die ionische Permselectivität bereits beeinflusst werden. Wird z.B. Silica als Material verwendet kann durch die Veränderung des pH-Wertes zum basischen die zugänglichen Silanolgruppen an der Oberfläche deprotoniert werden (negativ geladen). Somit können negativ geladene kleine Moleküle im Fall ausreichend kleiner Porendurchmesser (im Bereich der Debye Screeninglänge) elektrostatisch ausgeschlossen und positive in derartigen Poren aufkonzentriert werden.⁵⁰ Bei sauren pH-Wert und protonierten Silanolgruppen an den Porenwände können Ionen unabhängig ihrer Ladung in gleicher Menge die Silicapore passieren. Weiterhin kann die ionische Permselectivität durch Polymere verändert werden. Dabei hat die Funktion, die das Polymer trägt, einen entscheidenden Einfluss. Zum Beispiel kann das poröse Material bei der Verwendung eines hydrophoben Polymers wasserabweisend werden.⁵¹ Damit die ionische Permselectivität geschaltet werden kann, können responsive Polymer verwendet werden. So können äußere Einflüsse wie Licht,^{7,52} pH-Wert^{53,54} und Temperatur^{49,55} für die Schaltung der Polymere genutzt werden. Ein Vorteil von Licht als Schalter ist, dass es keinen Kontakt zwischen dem Material und dem Auslöser (Licht) geben muss. Weiterhin kann bei der Benutzung von Licht die Intensität und die Belichtungsdauer frei variiert werden. In Arbeiten von Guillem et al.,⁵⁶ werden Gastmoleküle in mesoporöses Silica eingeschlossen, welches mit einem Saccharid funktionalisiert ist, das mit einem Borsäure funktionalisierten Goldnanopartikel bindet.

Diese Bindung kann durch einen sauren pH-Wert oder Licht gebrochen werden und damit die Gastmoleküle freilassen. Azzaroni et al.⁵² modifizierten eine Silicaoberfläche mit Poly(2-(4,5-dimethoxy-2-nitrobenzoyl)carbonyl-3-aminoethylmethacrylat) Bürsten. Wahrscheinlich wegen der Größe der Monomere wird nur die äußere Oberfläche und nicht die Pore modifiziert. Mit der Belichtung wird dann von einem kollabierten, hydrophoben Polymer zu einem gequollenen, hydrophilen Polymer geschaltet, indem 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl abgespalten wird. Damit können in der hydrophoben Form keine Ionen die Pore passieren und mit Abspaltung der Photoschutzgruppe können selektiv Anionen passieren, da das Polymer positiv geladen ist. Auch bei der Verwendung von Temperatur als externes Stimuli muss kein direkter Kontakt zum Material hergestellt werden. Eines der meist verwendeten Polymere für die Schaltung mit Temperatur ist PNIPAM. Bei diesem Polymer kann zwischen einer hydrierten, gequollenen Zustand zu einem dehydrierten, kollabierten Zustand geschaltet werden.^{49,55} Um einen Effekt mit der Veränderung der Temperatur zu erzielen müssen hohe Polymermassen erreicht werden und die Porenzugänglichkeit kann von 3 nach 12 nA geschaltet werden.⁴⁹ Dabei kann eine freie radikalische Polymerisation⁵⁵ für die Funktionalisierung der Oberfläche genutzt werden. Es werden nanoporöse kolloidale Filme verwendet, welche mit dem Polymer und mit Platin als Elektrode funktionalisiert werden. So konnte die Leitfähigkeit an der Elektrode für den gequollenen und kollabierten Zustand gemessen werden. Mit Zunahme der Temperatur nimmt die Leitfähigkeit und der Porendurchmesser zu, da von einem gequollenen zum kollabierten Zustand geschaltet wird. Weiterhin wird das poröse Material mit kurzen und längeren Polymerketten funktionalisiert. Dabei ist der Moleküldurchfluss geringer für die kurzen Polymerketten. Auch kegelförmige Poren in Polyimidfolien⁴⁹ werden mit PNIPAM funktionalisiert. Die Schaltung zwischen kollabierten und gequollenen Zustand ist sehr schnell und findet in einem geringen Temperaturbereich von 23-40 °C statt. Dieser Übergang ist reversibel und kann für mehrere Zyklen wiederholt werden. Dabei wird in dieser Studie, kein vollständiger Ausschluss erreicht, da die Porengröße im gequollenen Zustand noch 8 nm beträgt. Damit konnte bei der Verwendung von Temperatur als Trigger kein Ausschluss der Ladung erreicht werden und das PNIPAM ist nur in einem geringen Temperaturbereich schaltbar, sodass der Durchfluss nicht gut reguliert werden kann.

Als weitere Art der Schaltung kann die Protonenkonzentration verwendet werden. In den meisten Veröffentlichungen wird mit Veränderung des pH-Wertes die Ladung des Polymers geändert und damit die ionische Permselectivität beeinflusst. Für diese Art der Veränderung der ionischen Permselectivität werden Polymere wie poly(2-(methacryloyloxy)ethylphosphat) (PMEP),⁵⁷ poly(methylacryloyl-L-Lysin) (PMC),⁵³ poly(dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA)⁵⁸ und auch poly(4-vinylpyridin) (PVP)^{56,59} verwendet. Bei PMC⁵³ wird durch die Veränderung des pH-Wertes vom Kation zum Zwitterion zum Anion geschaltet. Bei den pH-Wert < 5 ist das Polymer positiv geladen, bei pH 5 (dem isoelektrischen Punkt) zwitterionisch und über pH > 5 anionisch. So wird beim einfach geladenen Zustand (pH < 5 bzw. pH > 5) jeweils der Ausschluss der gleichen Ladung erwartet und bei pH 5 ein Durchtritt von beiden geladenen Molekülen. Dies konnte bei Silica funktionalisiert mit PMC nicht gemessen werden, bei pH 1 und 3 werden beide geladene Moleküle ausgeschlossen und bei pH 5 und 8 werden positiv geladene Moleküle aufkonzentriert und negativ geladene Moleküle wird ausgeschlossen. Wird das Silica, welches bei einem pH-Wert > 2 negativ geladen ist, mit betrachtet ergibt sich ein neues Bild. So ist bei pH < 5 das Polymer positiv geladen und das Silica negativ, so werden beide geladenen Moleküle ausgeschlossen. Bei pH > 5 ist das Silica negativ geladen und das Polymer auch, nur das positiv geladene Molekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ passiert die Pore. Damit wird gezeigt, dass nicht nur das Polymer sondern auch das Silica einen Einfluss auf die gesamte Ladungssituation hat. Durch die Variation der Polymermenge könnte, die besondere Ladungssituation unter pH < 5 genauer untersucht werden, da die positive Polymerladung mit zunehmender Polymerisationszeit überwiegend sollte und so eine neue Ladungssituation in der Pore schafft. In anderen Studien^{56,58,59} wird durch die Erhöhung des pH-Wertes die positive Ladung am Amin durch Deprotonierung behoben. Dafür werden vor allem tertiäre Amine, wie z.B. PDMAEMA, verwendet. Mit der positiven Ladung des Polymers, bei sauren pH-Werten, sollte das positiv geladene Molekül aus der Pore ausgeschlossen werden. Mit Erhöhung des pH-Wertes und der daraus folgenden Neutralität des Polymers sollte nun beide Moleküle unabhängig ihrer Ladung durch

die Pore gelangen. Der Übergang von geschlossener zur offenen Pore für positiv geladene Moleküle wird beim pK_S -Wert von PDMAEMA bei pH 7 erwartet. Allerdings wird dieser Übergang schon zwischen pH 4-5 beobachtet, also deutlich unter dem in Lösung detektierten pK_S -Wert.⁵⁸ Durch die Nähe der positiven Ladungen des Polymers und deren Abstoßung untereinander (gleiche Ladung) kann die Deprotonierung schon bei niedrigeren pH-Werten erfolgen. Auch bei PVP ist die Deprotonierung des Amins bei einem anderen pH-Wert in der Pore verglichen zum freien Polymer.⁵⁹ Weiterhin konnte beim PVP festgestellt werden, dass die Konzentration von Anionen entlang des Porendurchmessers unterschiedlich ist. Es befinden sich viele Anionen direkt an der positiven Ladung des Polymers, welches am Wandbereich liegt. Die Konzentration von Anionen nimmt zur Mitte der Pore (Durchmesser 7,5 nm) ab und hat in der Porenmitte die gleiche Konzentration wie die Kationen. Der Bereich in dem sich viele Anionen befinden ist Abhängig von der Debye-Screeninglänge, welche Abhängig von der Salzkonzentration ist.

Außerdem ist bekannt, dass die Konformationsänderungen des Polymers im Gegensatz zu elektrostatischen Änderung keinen bestimmenden Einfluss auf die ionische Permselectivität hat.⁵⁶ Die Veränderung des Polymers durch den pH-Wert wird von Azzaroni et al.⁵⁷ verwendet, wobei die ionische Permselectivität zusätzlich vom verwendeten Gegenion (Zusatz von Calcium) beeinflusst wird. Als Polymer wird ein Phosphat verwendet, welches bei pH 4-5 deprotoniert wird, sodass unter pH 5 (Polymer keine Ladung) beide Testmoleküle ($[\text{Fe}(\text{CN})_9]^{3-/4-}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$) die Pore passieren können. Über pH 5 (Polymer negativ geladen) wird das Anion ausgeschlossen. Wird nun der Lösung Calciumionen zugegeben ändert sich die ionische Permselectivität. Bei $\text{pH} > 5$ können nun beide geladenen Testmoleküle passieren, da die Calciumionen die Ladung des Polymers maskieren. Auch mit Magnesiumionen kann die Ladung des Polymers maskiert werden aber sind unter den verwendeten Bedingungen etwas weniger effizient. Die Calciumionen können mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)-Lösung wieder aus der Pore entfernt werden. So wird in dieser Arbeit die Ladung des Phosphats mit dem Gegenion ausgeglichen. Gegenionen in Kombination mit starken Polyelektrolyten sind auf planaren Oberflächen auch bezüglich einer Änderung der Benetzungseigenschaften untersucht worden.⁹ Dabei konnten auf planaren Filmen aus PMETAC Bürsten je nach Gegenion (Chlorid, Perchlorat, Phosphat) Kontaktwinkel zwischen 19 und 79 ° beobachtet werden. Eine Untersuchung dieser Effekte auf porösen Beschichtungen ist bisher nicht bekannt.

Neben der Verwendung eines Triggers zur Schaltung der Polymere kann die ionische Permselectivität durch die Polymermenge beeinflusst werden.^{6,60} Damit kann nicht nur zwischen einer offenen und geschlossenen Pore geschaltet werden, sondern es kann die Durchflussmenge der Ionen beeinflusst werden. Eine der wenigen Studien, bei der mit der Polymermenge die ionische Permselectivität verändert wird ist von Soler-Illia und Mitarbeitern⁶ 2015 erschienen. Dabei wird mit [2-(Methacryloyloxy)ethyl]-trimethylammoniumchlorid (METAC) für vier unterschiedliche Belichtungszeiten in porösen Aminosilica polymerisiert, wobei der Porendurchmesser von anfänglich 7,8 nm (ohne Polymer) \rightarrow 4,5 nm (10 Minuten) \rightarrow 3,2 nm (30 Minuten) \rightarrow auf 0 nm nach 120 Minuten sinkt. So kann das Verhältnis der Polymermenge zu Aminogruppen bestimmt werden (Infrarot (IR) Messungen), dieses Verhältnis wird im Folgenden durch $n_{\text{METAC}}/n_{\text{NH}_2}$ beschrieben. Wobei bei $n_{\text{METAC}}/n_{\text{NH}_2} < 2$ sowohl das Material (Aminosilica) als auch das Polymer einen Einfluss auf die ionische Permselectivität hat. So kann nur das Aminosilica abhängig vom pH-Wert, die ionische Permselectivität beeinflussen. Bei $n_{\text{METAC}}/n_{\text{NH}_2} = 2-5$ ist die Gesamtladung der Pore neutral, damit können sowohl Kationen als auch Anionen die Pore passieren. Wird die Polymermenge auf $n_{\text{METAC}}/n_{\text{NH}_2} > 5$ erhöht hat nur noch die positive Ladung des Polymers einen Einfluss, was die Kationen ausschließt und die Anionen aufkonzentriert. Dabei kann das Polymer nicht durch Veränderung der pH-Wertes geschaltet werden, da es eine permanente Ladung trägt aber durch die Polymermenge kann die Durchflussmenge für die Ionen beeinflusst werden. In keiner der vorgestellten Studien wurde ein schaltbares Polymer verwendet, bei dem die Polymermenge variiert wurde, um die ionische Permselectivität gezielt zu beeinflussen.

Das in dieser Arbeit verwendete Monomer Carboxybetain Methacrylat **14** (CBMA **14**) ist noch nicht in anderen Studien auf die Transporteigenschaften in porösen Materialien untersucht worden. Weiterhin ist bekannt, dass CBMA **14** auf planaren Oberflächen Antifouling Eigenschaften^{29,61} hat, welches für

mögliche Anwendungen von Vorteil sein kann. Das CBMA 14 kann von einem Kation zu einem Zwitterion geschaltet werden, durch die Veränderung des pH-Wertes. Dabei entsteht durch die Schaltung des CBMA 14 eine interessante und komplexe Ladungssituation in der Pore.



3 Zielsetzung und Strategie

Das Ziel dieser Arbeit ist die kontrollierte Beeinflussung der ionischen Permselectivität in porösen Materialien. Dafür soll nicht nur zwischen einer offenen und geschlossenen Pore geschaltet werden sondern die Durchflussmenge der positiv oder negativ geladenen Moleküle möglichst genau und graduell kontrollierbar sein. Ein Ansatz die ionische Permselectivität zu beeinflussen ist die Verwendung von schaltbaren Polymeren bei einstellbarer Polymermenge (Kettendichte und Kettenlänge). In dieser Arbeit soll vorwiegend ein Polymer verwendet werden, welches eine zweifache Ladung trägt. Dafür wird poly(Carboxybetain Methacrylat) (PCBMA) gewählt, welches durch die Veränderung des pH-Wertes von einem Kation zum Zwitterion geschaltet wird (Abbildung 3.1). Im Säuren soll so eine positiv geladene Pore mit variierender Ladungsdichte erzeugt und auf ihre Porenzugänglichkeit untersucht werden. Zusätzlich sollte durch die Ladungsveränderung des PCBMA bei pH-Wert Änderung eine stufenweise Titration der negativen Ladung erfolgen. Die Situation bei einem sauren pH-Wert ist analog einer Studie⁶ zu starken Polyelektrolyten in Poren, die parallel zu dieser Dissertation durchgeführt wurde. Das Monomer CBMA 14 ist auch deshalb interessant, weil diese Polymerklasse für ihre Antifouling Eigenschaften bekannt ist und für zukünftige Anwendungen, z. B. in der Sensorik, von Nutzen sein könnte. Um die Polymermenge in den Poren exakt beeinflussen zu können, muss die Polymerisation kontrolliert verlaufen. Dafür wird ein Iniferter ausgewählt, welcher für die kontrollierte radikalische Polymerisation in Lösungen^{17,18} und auf planaren Oberflächen^{15,35,36} schon bekannt ist. Der Vorteil von Inifertern gegenüber anderen kontrollierten radikalischen Polymerisationen ist, dass nur ein Molekül für die Initiation, Übertragung und reversiblen Abbruch benötigt wird. Ein weiterer Vorteil gegenüber der ATRP ist, dass kein schädlicher Schwermetallkomplex benötigt wird. Der Iniferter soll an die Oberfläche angebunden werden, sodass das Polymer von der Oberfläche her wächst. Damit soll gewährleistet werden, dass Polymer in der Pore ist und mit der Polymerisationszeit zunimmt. Eine andere Möglichkeit wäre zuerst zu polymerisieren und danach das Polymer an die Oberfläche anzubinden, dabei ist nicht gewährleistet, dass das Polymer wegen der geringen Porengröße in die Pore gelangt.⁶²

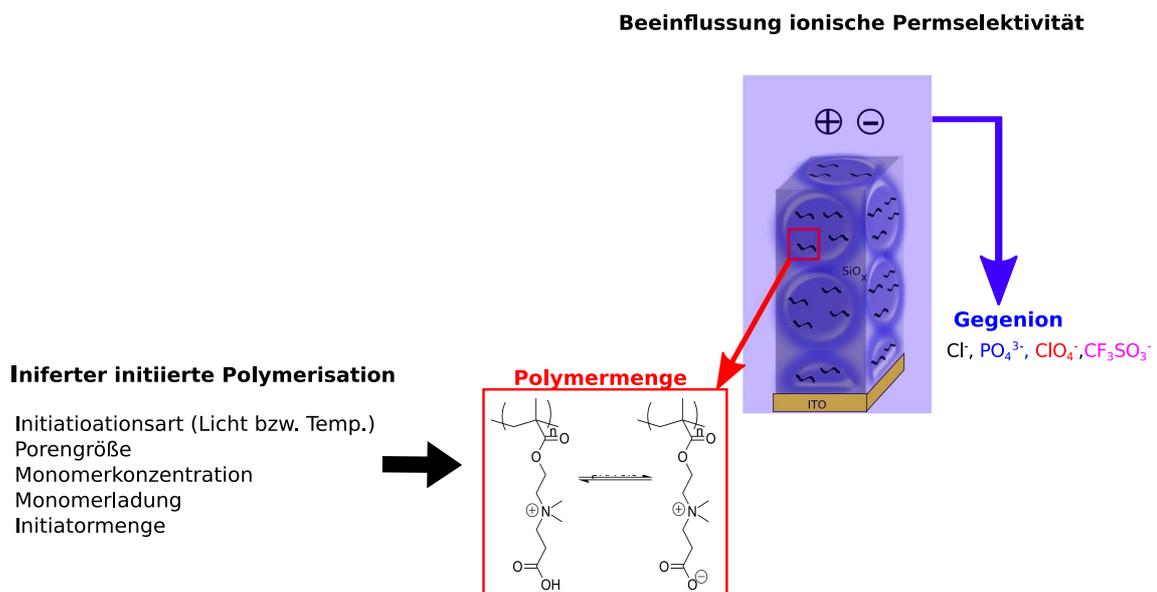


Abbildung 3.1.: Beeinflussung der ionischen Permselectivität bei Variation der Polymermenge und der Gegenionen.

Auf den Polymerisationsverlauf haben weitere Faktoren wie die Initiationsart, die Porengröße, die Monomerkonzentration, die Monomerladung und die Inifertermenge einen Einfluss (Abbildung 3.1). Der Einfluss dieser Faktoren soll untersucht, verstanden und auf dieser Basis so variiert werden, dass die Polymermenge in den Poren genau eingestellt werden kann. Durch die Variation der Polymermenge und des pH-Wertes soll der Einfluss der komplexen Ladungssituation (zwitterionische Polymere) untersucht werden. Hierzu sollen vor allem Cyclovoltammetrie aber auch Impedanzspektroskopie eingesetzt werden.

Ein weiterer Aspekt zur Beeinflussung der ionischen Permselectivität ist die Lösungszusammensetzung. Dieser Parameter ist vor allem in der Sensorik interessant. In der Literatur⁹ ist beschrieben, wie sich der Kontaktwinkel einer PMETAC funktionalisierten Oberfläche in Gegenwart unterschiedlicher Gegenionen signifikant ändert. Auf dieser Basis wird erwartet, dass auch die ionische Permselectivität durch die Gegenwart unterschiedlicher Ionen beeinflusst wird und eventuell gezielt gesteuert werden kann. Damit sollte auch die ionische Permselectivität durch die Veränderung der Gegenionen beeinflusst und eventuell gezielt gesteuert werden können. Da PMETAC dem permanent geladene Teil von PCBMA entspricht, kann für die ersten Messungen das weniger komplexe, pH-unabhängige Polymer verwendet werden. Die Durchflussmenge sollte mit den Gegenionen bei der gleichen Polymermenge unterschiedlich sein. Damit soll auf mindestens zwei Wegen die ionische Permselectivität gesteuert werden können.

4 Messmethoden und Experimentaltteil

Im Folgenden werden alle verwendeten Messmethoden und zur Datenauswertung verwendeten Beziehungen kurz eingeführt. Des Weiteren werden die Synthesen der verwendeten Moleküle, die Herstellung der porösen Silicafilme, die Anbindung an Oberflächen und die Polymerisation beschrieben.

4.1 Ellipsometrie

Mit der Ellipsometrie können Schichtdicken (d) und Brechungsindices (n) von Schichten, die aus unterschiedlichen Materialien bestehen, bestimmt werden. In dieser Arbeit wird die Ellipsometrie verwendet um die Schichtdicken und Brechungsindices von mesoporösen Silica vor und nach Funktionalisierung mit Polymer zu bestimmen.

4.1.1 Grundlagen

Die Ellipsometrie ist ein Messverfahren zur Bestimmung von Schichtdicken und Brechungsindices von dünnen Schichten auf reflektierenden Flächen. Dabei wird die Veränderung des Polarisationszustandes von Licht bei der Reflexion an der Probe gemessen. Dafür wird zuerst eine Lichtquelle benötigt, meistens ein Laser, der auf eine Wellenlänge festgesetzt ist. Das Licht wird am Polarisator linear polarisiert und trifft dann auf die zu messende Schicht. An dieser Schicht wird das Licht reflektiert und das Licht wird in der Regel elliptisch polarisiert (Abbildung 4.1). Der Analysator wird so gedreht, dass die Lichtintensität minimal wird. Aus der Polarisator und Analysatoreinstellung, bei minimaler Intensität, kann dann der Winkel der Phasenverschiebung Δ und die Amplitudenänderung Ψ berechnet werden. Bei der Reflexion

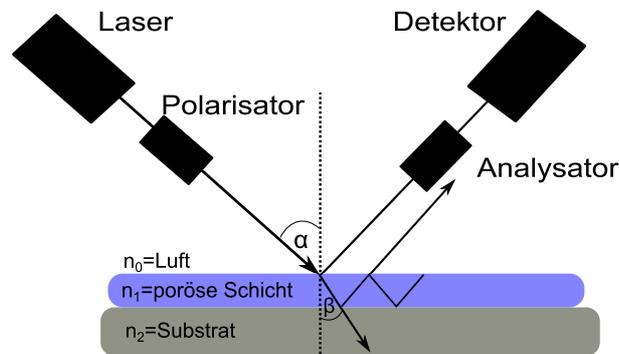


Abbildung 4.1.: Aufbau der Ellipsometrie und die Brechung des Lichtes an den Grenzschichten.

des Lichtes an der Oberfläche wird ein Teil des Lichtes gebrochen und durch das Snell Gesetz können die Reflexionskoeffizienten der senkrechten (r_s) und parallelen (r_p) Polarisation als:

$$r_{01p} = \frac{n_1 \cos(\alpha) - n_0 \cos(\beta)}{n_1 \cos(\alpha) + n_0 \cos(\beta)}, r_{01s} = \frac{n_0 \cos(\alpha) - n_1 \cos(\beta)}{n_0 \cos(\alpha) + n_1 \cos(\beta)} \quad (4.1)$$

ausgedrückt werden. Diese Gleichungen 4.1 gelten für jede Grenzschicht. Dabei wird in dieser Gleichung 4.1 nur die Grenzschicht zwischen Luft und poröser Schicht r_{01p} gezeigt. Für ein Einsichtmodell mit zwei Grenzschichten (Luft/poröse Schicht und poröse Schicht/Substrat, Abbildung 4.1) ergibt sich dann:

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{-i2\Delta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{-i2\Delta}}, R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{-i2\Delta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{-i2\Delta}} \text{ mit } \Delta = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} \sqrt{n_1^2 n_0^2 \sin^2 \alpha} \quad (4.2)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge und d_1 die Schichtdicke der ersten Schicht. Damit lässt sich der Reflexionskoeffizient ρ aufstellen, der eine Beziehung zwischen R_p , R_s und Δ , Ψ herstellt (Gleichung 4.3).

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}. \quad (4.3)$$

Für die Messungen wird der Einstrahlwinkel α des linear polarisierten Lichtes geändert und für jeden Winkel die Phasenverschiebung Δ und die Amplitudenänderung Ψ ermittelt. Dadurch entstehen Messpunkte, die mit dem Wissen des Schichtaufbaues und der Gleichung 4.2 gefittet werden kann. Aus dieser Fitkurve ergeben sich dann Werte für die Schichtdicke und den Brechungsindex. Weiterhin gibt die mittlere quadratische Abweichung (RMSE), die Abweichung der Fitkurve von den Messpunkten an. Je kleiner dieser Wert ist umso besser passt der Fit und die gemessene Kurve aufeinander.

4.1.2 Messbedingungen

Als Substrate für die Bestimmung der Schichtdicken und der Brechungsindices werden Siliziumwafer gemessen. Dabei wird das *Nanofilm Model EP 3 imaging* Ellipsometer verwendet. Die Schichtdicken und die Brechungsindices werden aus den gemessenen Winkeln Ψ und Δ mit der Software *EP4 analysis* berechnet. Es wird ein 658 nm Laser verwendet.

Messung mit wässrigen Lösungen

Die verwendete Messzelle wurde von Herr Dr. Klemme (AK Biesalski, FB Chemie, TU-Darmstadt) gebaut.⁶³ Dabei wird in einem Zwei Zonen Verfahren in 1 ° Schritten zwischen 40-74 ° gemessen. Bei dem Zwei Zonen Verfahren wird zweimal die minimale Intensität am Analysator bestimmt. Bei der zweifachen Bestimmung der minimalen Intensität können kleine Unebenheiten eliminiert werden. Der mit Polymer funktionalisierte Siliziumwafer wird zuerst an Luft vermessen, danach wird die wässrige Gegenionlösung (0,1 M) eingefüllt und wieder gemessen. Für jedes Gegenion wird ein neuer mit Polymer funktionalisierter Siliziumwafer verwendet. Auf dem Siliziumwafer kann mit dem gewählten Aufbau nur ein Punkt gemessen werden. Das Fitprogramm konnte die Schichtdicke zwischen 0-200 nm und der Brechungsindex zwischen 1,3-1,5 variieren. Die Beschränkungen sind so gewählt worden, da durch Profilometermessungen die Schichtdicke auf maximal 200 nm gemessen wurde und der Brechungsindex von Silica 1,5 und von Wasser 1,3 beträgt. Zum Fitten wird das Einschichtmodell verwendet.

Messung an Luft

Für das Ein Zonen Verfahren, erfolgt die Messung in 2 ° Schritten zwischen einem Einfallswinkel von 40-80 °. Die Schichtdicke der Siliziumdioxidschicht ($d_{\text{SiO}_x} = 2,8$ nm) auf dem Siliziumwafer wird einzeln gemessen und der Wert wird für die folgenden Messungen verwendet. Die erhaltenen Werte werden mit dem Einschichtmodell berechnet. Damit wird die mesoporöse Silicaschicht und die Polymerschicht als eine Schicht behandelt und nicht als zwei einzelne Schichten. Das Programm kann für die mesoporösen Filme die Schichtdicke zwischen 100-500 nm und den Brechungsindex zwischen 1,1-1,7 anpassen. Die Werte für den Brechungsindex werden so gewählt, dass der Wert etwas höher als Luft ($n = 1,0$) und etwas über PMMA ($n = 1,49$) und Quarz ($n = 1,54$) liegt. Die Startwerte wurden in den Grenzen variiert und die Werte für Schichtdicken und Brechungsindex mit dem geringsten RMSE wurden verwendet. Für Siliziumwafer wird der Brechungsindex auf 1,5 festgelegt, da der Brechungsindex von Siliciumdioxid 1,46 entspricht und die Schichtdicke kann zwischen 0-200 nm vom Fitalgorithmus variiert werden. Alle Filme werden an drei identischen Positionen vor und nach jeder Modifikation gemessen (ohne Veränderung-nach Iniferteranbindung-nach Polymerisation).

Die Differenzen der Schichtdicke zwischen der Iniferter-modifizierten und dem polymerfunktionalisierten Film werden von jedem einzelnen Punkt bestimmt. Dabei wird der Mittelwert und die Standardabweichung aus den Änderungen an den einzelnen Messpunkte ermittelt und in den Abbildungen dargestellt. Um die Porosität zu bestimmen wird der Brechungsindex der mesoporösen Silicafilme

bestimmt und mit der Bruggemann effektive Medium Theorie (Gleichung 4.4), die in^{54,64} im Detail diskutiert wird, berechnet. Auch wird der Füllgrad des Polymers, welcher die Porosität nicht überschreiten kann (Anteil der Porosität), mit der Bruggemann Approximation (Gleichung 4.4) berechnet, dabei wird der Brechungsindex vor und nach Polymerisation bestimmt. Die Fehlerbalken in den Abbildungen entsprechen den Standardabweichung des Brechungsindex. Dabei ist p die Porosität der Schicht, V_p das Polymervolumen und ϵ die Dielektrizitätskonstante von Silica (ϵ_{Si}), Luft (ϵ_{air}), Polymer (ϵ_p) und gemessener Probe (ϵ_s).

$$(p - V_p) \left[\frac{\epsilon_{air} - \epsilon_s}{\epsilon_{air} + 2\epsilon_s} \right] + (V_p) \left[\frac{\epsilon_p - \epsilon_s}{\epsilon_p + 2\epsilon_s} \right] + (1 - p) \left[\frac{\epsilon_{Si} - \epsilon_s}{\epsilon_{Si} + 2\epsilon_s} \right] = 0 \quad (4.4)$$

Wobei $V_p + V_{air} + V_{Si} = 1$ ist.

Um zu überprüfen, dass der Füllgrad nur das Polymer in der Pore bestimmt, werden CO₂-plasmabehandelte^{7,65} Filme (Abbildung 4.2 a, blaue Kreise), wobei kein Polymer an der äußeren Oberfläche ist (Abbildung 5.8) und nicht CO₂-plasmabehandelte Filme (Abbildung 4.2 a, rote Dreiecke), wobei die komplette Oberfläche polymerfunktionalisiert wird (Abbildung 5.8), miteinander verglichen (Abbildung 4.2 a). Dabei ist kein Unterschied in dem Füllgrad, bei der gleichen Polymerisationsreihen,

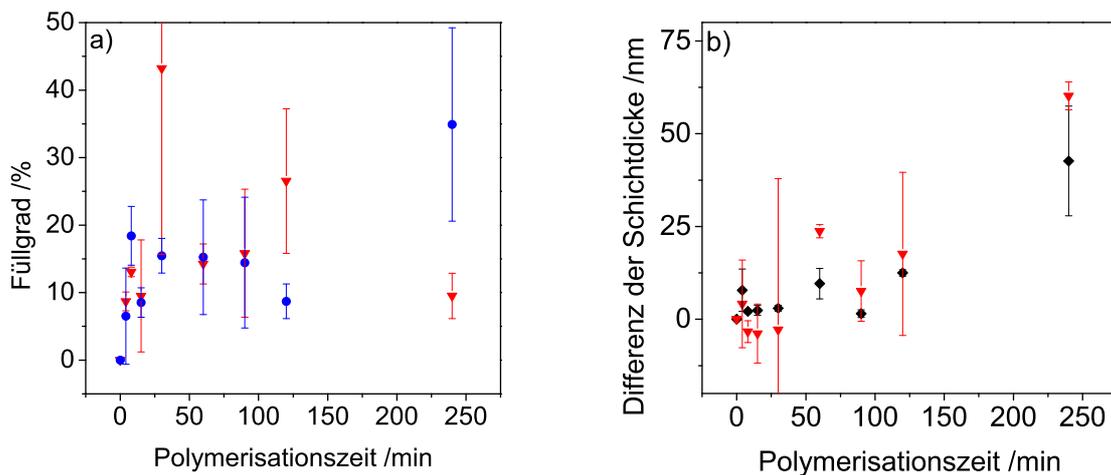


Abbildung 4.2.: a) Füllgrad und b) Schichtdickenänderung einer Ellipsometriemessung nach Auswertung mit dem im Text beschriebenen Einschichtmodell für Polymer-funktionalisierte nicht plasmabehandelte mesoporöse Silicafilme (rote Dreiecke), plasmabehandelte mesoporöse Silicafilme (blaue Kreise) und planare Siliziumwafer (schwarze Rauten). Dabei haben plasmabehandelte mesoporöse Filme kein Polymer auf der planaren äußeren Oberfläche (Kapitel 5.1.3). Die Original Ellipsometriedaten sind in Tabelle A.1, A.2 und A.3 dargestellt.

zu sehen. Somit beschreibt der Füllgrad den Polymergehalt in der Pore. Des weiteren sollte die Schichtdickenzunahme nur vom Polymer an der äußeren Oberfläche abhängen. Dafür wird die Differenz der Schichtdicke zwischen einer planaren Oberfläche (Abbildung 4.2 b, schwarze Rauten) und einem mesoporösen Film (Abbildung 4.2 b, rote Dreiecke) einer Polymerisationsreihe miteinander verglichen. Auch hier ist kein Unterschied (und wenn liegen die Werte in den Fehlerbalken) zwischen den Filmen zu beobachten. Damit beschreibt die Schichtdickenzunahme das Polymer an der äußeren Oberfläche.

4.2 Cyclovoltammetrie

Eine Übersicht zur Cyclovoltammetrie allgemein gibt Heinze.⁶⁶ Für die Cyclovoltammetrie in porösen Materialien gibt Walcarius⁵⁰ eine gute Übersicht. Im Folgenden werden die Messbedingungen für die in dieser Arbeit dargestellten Daten zusammengefasst.

4.2.1 Grundlagen

Die Cyclovoltammetrie ist eine elektrochemische Messmethode, bei der die Stromstärke an einer Elektrode, bei variierender Spannung gemessen wird (Abbildung 4.3 a). Für die Messungen wird ein Dreielektrodenaufbau verwendet. Dazu gehören die Arbeitselektrode, an der die chemischen Prozesse ablaufen, die Referenzelektrode zum Messen der wirklichen Spannung und die Gegenelektrode, die die Differenz zwischen gemessener Spannung und angelegter Spannung ausgleicht. Für die Messungen wird ein redox aktives Molekül, und ein Leitelektrolyt benötigt. Wird die Spannung an der Arbeitselektrode erhöht, kommt es zur Reduktion des Metalles im Komplex und die Stromstärke nimmt zu (Abbildung 4.3, Punkt b). Bei der Stromstärke am Punkt E_{pc} (Abbildung 4.3, Punkt c) sind alle Moleküle, die sich

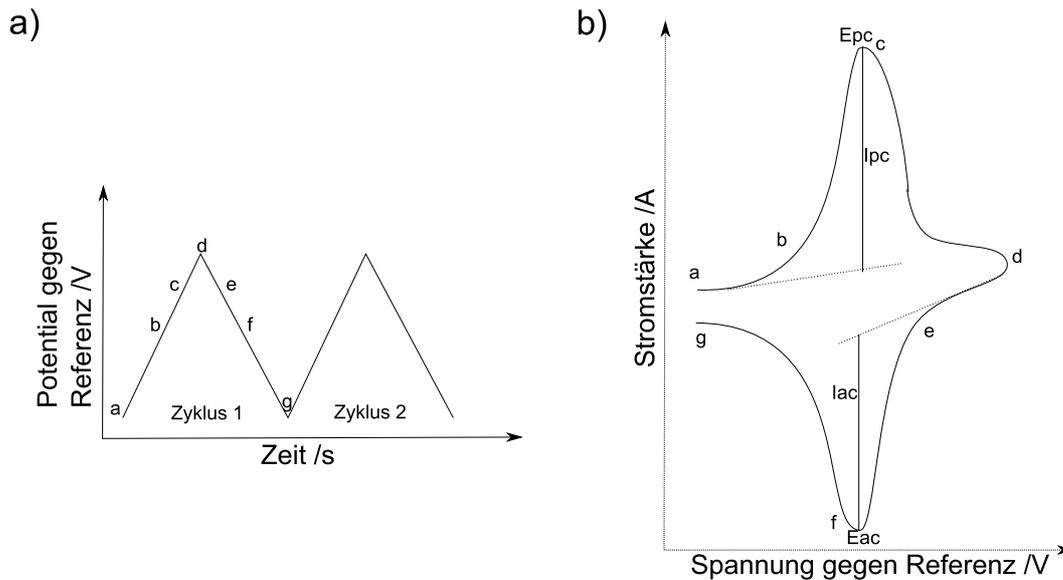


Abbildung 4.3.: a) Abbildung einer angelegten Dreiecksspannung an der Arbeitselektrode mit der Zeit und b) das resultierende Cyclovoltammogramm eines Einelektronen Transfers.⁶⁷

direkt an der Elektrode befinden reduziert, und es bildet sich eine Diffusionsschicht der reduzierten Moleküle vor der Elektrode aus. Dadurch können weniger Moleküle reduziert werden und die Stromstärke nimmt ab. Am Punkt d (Abbildung 4.3) wird nun das Potential an der Arbeitselektrode umgekehrt und es beginnt die Oxidation der Moleküle. Dabei wiederholen sich die Prozesse mit der Oxidation (Abbildung 4.3, Punkt d-g).

Die Cyclovoltammogramme können mit unterschiedlichen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ν gemessen werden, was Auskunft über die Art des Prozesses geben kann. Dafür muss zuerst das redoxaktive Molekül an die Elektrode gelangen, dies wird Massentransport genannt und dazu zählen Diffusion, Konvektion und Migration. An der Elektrode kann dann die Elektronenübertragung von dem redoxaktiven Molekül zur Elektrode stattfinden. Charakteristika im Cyclovoltammogramm können helfen aufzuklären welcher Prozess den größten Beitrag an der gemessenen Stromstärke hat. Dabei kann zwischen drei Fällen unterschieden werden: Dem reversiblen, den quasireversiblen und dem irreversiblen Fall. Beim reversiblen Fall ist die Elektronenübertragung so schnell, dass die Stromstärke von dem langsameren Massentransport abhängt und damit diffusionskontrolliert ist. Damit hängt die Oberflächenkonzentration nur noch vom Potential ab und es gilt die Nernst-Gleichung. Die wichtigsten Charakteristika im Cyclovoltammogramm des reversiblen Falles werden kurz zusammengefasst:

- Der Potentialabstand ist nicht größer als $\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}| = 59/n$ mV, n ist die Anzahl der übertragenden Elektronen
- Das Peakpotential (E_{ac} bzw. E_{pc}) ist unabhängig der Spannungsvorschubgeschwindigkeit ν

- Der Divident der Spitzenströme (I_{pc}/I_{pa}) ist 1
- Die Wurzel aus den Spannungsvorschubgeschwindigkeit $\sqrt{\nu}$ aufgetragen gegen die Spitzenströme (I_{pc} bzw. I_{pa}) nehmen linear zu und es gilt die Randles-Ševčík- Gleichung:

$$I_{pc} = 2,69 * 10^5 n^{1,5} AD^{0,5} c \nu^{0,5}$$

Mit der Randles-Ševčík- Gleichung kann, durch die Steigung der Geraden, der Diffusionskoeffizient (D) bestimmt werden. Die anderen Größen, wie die Konzentration der redox-aktiven Substanz (c), die Elektrodenoberfläche (A) und die Anzahl der übertragenden Elektronen (n), sind bekannt.

Bei dem irreversiblen Fall ist die Ladungsübertragung an der Elektrode sehr langsam und damit beeinflusst dies die Stromstärke. Wegen der langsamen Ladungsübertragung können Moleküle von der Elektrodenoberfläche weg diffundieren und stehen nicht mehr für die Ladungsübertragung zur Verfügung. Damit verbreitert sich der Abstand der Spitzenpotentiale (ΔE_p) und teilweise ist nur noch ein Spitzenpotential vorhanden. Die wichtigsten Charakteristika im Cyclovoltammogramm des irreversiblen Falles werden kurz zusammengefasst:

- $\Delta E_p > 59/n$ mV
- Die Differenz der Spitzenpotentiale ΔE_p ist abhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit ν
- Es kann der Peak der Rückreaktion fehlen
- Es gilt die erweiterte Randles-Ševčík- Gleichung: $I_{pc} = 301 n^{1,5} AD^{0,5} c \nu^{0,5} \alpha^{0,5}$

Dabei ist α der Durchtrittsfaktor. Bei dem quasireversiblen Fall ist die Geschwindigkeit von Massentransport und Ladungsübertragung in der gleichen Größenordnung. Damit ist die Stromstärke von beiden Prozessen abhängig. Bei kleinen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ähnelt die Kurve dem reversiblen Fall und geht mit hohen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten zum irreversiblen Kurvenverlauf über. Die wichtigsten Charakteristika im Cyclovoltammogramm des quasireversiblen Falles werden kurz zusammengefasst:

- Die Differenz der Spitzenpotentiale ΔE_p ist abhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit ν
- $\Delta E_p = 59/n$ mV (bei kleinen Spannungsvorschubgeschwindigkeit ν) und $\Delta E_p > 59/n$ mV (bei großen Spannungsvorschubgeschwindigkeit ν)

4.2.2 Messbedingungen

Für die Cyclovoltammetriemessungen wird in dieser Arbeit *Autolab PGSTAT302N (Metrohm)* verwendet. Für die Messungen wird das Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtetes Glassubstrat mit unterschiedlichen Sol-Gel Lösungen, die Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), Pluronic® F127 oder Polystyrol Nanopartikel (PS-NP) als porenformendes Templat enthalten, beschichtet (Kapitel 4.26). Die ITO-beschichteten Glassubstrate dienen als Arbeitselektrode. Des Weiteren werden noch zwei weitere Elektroden verwendet, eine Silber/Silberchlorid Elektrode (BASi RE-6) als Referenzelektrode und eine Graphitelektrode als Gegenelektrode. Die gemessene Fläche beträgt $0,21 \text{ cm}^2$. Für die Porenzugänglichkeit werden zwei unterschiedlich geladene Komplexe verwendet. Als negativ geladener Komplex wird Kaliumhexacyanoferrat ($K_3[Fe(CN)_6]$) und als positiv geladener Komplex Hexaaminrutheniumchlorid ($[Ru(NH_3)_6]Cl_2$) verwendet. Die Messungen werden mit unterschiedlichen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten durchgeführt in der Reihenfolge 200 mV/s, 100 mV/s, 25 mV/s, 300 mV/s, 1000 mV/s, 200 mV/s. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeiten von 200 mV/s wird am Anfang und am Ende gemessen und die Cyclovoltammogramme werden nur verwendet, wenn diese übereinstimmen. Für die Bestimmung der ionischen Permselectivität werden die I_p der 100 mV/s, wie in Abbildung

4.3, bestimmt. Nur für verbreiterte Kurven, welche besonders bei dem Hexaaminrutheniumchlorid für basische pH-Werte auftritt, wird die Differenz des maximalen Punktes der Kurve von der Gerade, vor dem starken Anstieg, gebildet.

Polymer-funktionalisierte poröse Silicafilme mit Carboxybetain Methacrylat oder 3,5-Dimethoxybenzoin geschützten Carboxybetain Methacrylat

Die ITO-Elektrode beschichtet mit einem mesoporösen Silicafilm wird mit CBMA 14 oder 3,5-Dimethoxy-2-Hydroxy-1,2-diphenylethanon (3,5-Dimethoxybenzoin) geschützten CBMA 19 (Kapitel 4.23) funktionalisiert. Bei den Filmen wird der Einfluss der Polymermenge auf die ionische Permselectivität untersucht. Die verwendeten Komplexe ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) werden in 0,1 M Kaliumchlorid Lösung gelöst und haben damit eine Konzentration von 2 mM. Der entsprechende pH-Wert wird mit Natriumhydroxid oder Salzsäure eingestellt und mit pH Teststäbchen (Merck) überprüft.

Polymer-funktionalisierte mesoporöse Filme mit METAC

Die Funktionalisierung mit METAC dient der Untersuchung des Effektes der Gegenionen auf die ionische Permselectivität. Die ITO-Elektrode beschichtet mit einem mesoporösen Silicafilm wird mit PMETAC funktionalisiert und in 0,1 M bzw. 0,01 M Lösung der unterschiedlichen Gegenionen (KCl , K_3PO_4 , KClO_4 , NaCF_3SO_3) gestellt. In den Gegenionlösungen werden die Komplexe $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ gelöst. Der pH-Wert wird mit den entsprechenden Säuren der Gegenionen (HCl , H_3PO_4 , HClO_4) oder mit Natriumhydroxid eingestellt.

4.3 Impedanz

Eine Übersicht zur Impedanz kann in Mac Donald⁶⁸ nachgelesen werden. Für die Untersuchung von mesoporösen Filmen mit Hilfe der Impedanz gibt die Veröffentlichung von Hillhouse et al.⁶⁹ einen guten Einstieg. Im Folgenden werden wichtige Beziehungen für in dieser Arbeit verwendete poröse Materialien zusammengefasst.

4.3.1 Grundlagen

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist geeignet um Diffusionsprozesse in porösen Materialien zu untersuchen. Dabei wird der Wechselstromwiderstand (Impedanz) als Funktion der Frequenz bei einer festgelegten Wechselspannung bestimmt. Die Stromantwort wird durch eine komplexe Funktion beschrieben (Gleichung 4.5), wobei der Imaginärteil auf der x-Achse liegt und der Realteil auf der y-Achse. Dabei ist j die imaginäre Zahl und ϕ der Phasenverschiebungswinkel.

$$Z' = |Z'|e^{j\phi} \quad (4.5)$$

Um die Vorgänge in der elektrochemischen Zelle darzustellen, wird ein Schaltkreis verwendet, der mit Hilfe von Kondensatoren, Spulen und Widerständen die Prozesse in einem elektrochemischen System darstellt. Die einfachste Möglichkeit zur Darstellung eines Elektrodenprozesses in der Flüssigelektrochemie ist der RC-Schaltkreis (Randles circuit) (Abbildung 4.4). Dabei ist beim RC-Schaltkreis Z_{dl} die Impedanz der Doppelschicht, R_s der Widerstand der Lösung, R_{CT} der Widerstand der Ladungsübertragungsreaktion und Z_{MT} die Impedanz des Massentransfers. R_{CT} beschreibt den kinetischen Teil der Reaktion. Der kinetische Teil kann mit folgender Gleichung (4.6) beschrieben werden, wenn für eine n Elektrodenreaktion der Transferkoeffizient 0,5 ist und damit die Konzentration von reduzierter und oxidierter Spezies gleich ist. Dabei ist R die Gaskonstante, T die Temperatur, F die Faraday'sche Konstante, c die Konzentration, A_g die Elektrodenfläche, k^0 die Standardgeschwindigkeitskonstante und θ die bedeckte Fläche der Elektrode.

$$R_{CT} = \frac{RT}{n^2 F^2 A_g c k^0 (1 - \theta)} \quad (4.6)$$

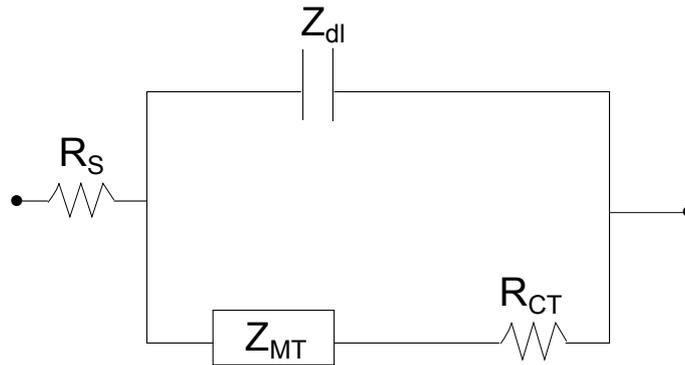


Abbildung 4.4.: Abbildung eines RC-Schaltkreises, wobei Z_{dl} die Doppelschichtimpedanz, R_S der Widerstand der Lösung und des Substrates, R_{CT} der Widerstand der Ladungsübertragungsreaktion und Z_{MT} die Warburgimpedanz ist.

Wird der Realteil auf die x-Achse und der Imaginärteil auf der y-Achse dargestellt wird diese Art von Diagramm Nyquist-Diagramm genannt. Mit der Impedanz des Massentransfers kann die Diffusionskomponente beschrieben werden. Diese hat einen hohen Beitrag bei niedrigen Frequenzen und zeigt sich im Nyquist-Diagramm als Linie mit einer Steigung von 45° ⁶⁸ (Abbildung 4.5). Der Diffusionskoeffizient D kann mit dem Warburg Koeffizient A_{MT} bestimmt werden, indem folgende Gleichung 4.7 gelöst wird. Dabei ist Θ das Verhältnis von oxidierte zur reduzierte Spezies.

$$A_{MT} = \frac{RT}{n^2 F^2 A_g c \sqrt{2D\Theta}} \quad (4.7)$$

Wird der RC-Schaltkreis in dem Nyquist-Diagramm dargestellt, kann sehr eindeutig zwischen dem ki-

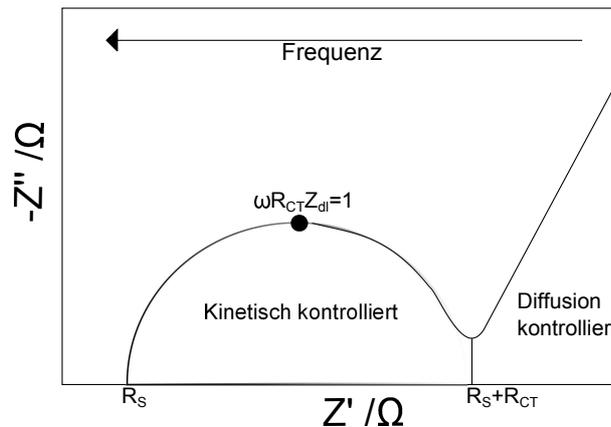


Abbildung 4.5.: Nyquist-Diagramm eines RC-Schaltkreises.⁷⁰

netischen und diffusionskontrollierten Bereich unterschieden werden, indem die Frequenz variiert wird (Abbildung 4.5). Der Halbkreis beschreibt den kinetischen kontrollierten Bereich, wobei der Schnittpunkt des Halbkreises mit der X-Achse zum einem bei hohen Frequenzen der Widerstand der Lösung (R_S) und zum anderen bei niedrigeren Frequenzen die Summe des Widerstandes der Lösung und der Ladungsübertragungsreaktion ($R_S + R_{CT}$) ist. Weiterhin kann durch Fitfunktionen die Warburgimpedanz bestimmt werden. So kann durch die Impedanzmessung bestimmt werden, ob die Reaktion sowohl einen kinetischen als auch einen Diffusionsbeitrag hat. Somit ist es eine wichtige Messmethode zur Aufklärung von elektrochemischen Prozessen.

4.3.2 Messbedingungen

Für die Impedanz Messungen wird Autolab PGSTAT302N (Metrohm) verwendet. Für die Messungen wird ein ITO beschichtetes Glassubstrat, ein ITO beschichtetes Glassubstrat mit mesoporösen Silicafilm

(Templat Pluronic[®] F127, Kapitel 4.26) und ein ITO beschichtetes Glassubstrat mit polymerfunktionalisiertem mesoporösen Silica (1,3 M CBMA 14 60 Minuten, Templat Pluronic[®] F127) gemessen. Die Iniferteranbindung erfolgt für diese Substrate bei 70 °C (Kapitel 4.27) und die Filme werden CO₂-plasmabehandelt^{7,65} (Kapitel 4.12), so dass das Polymer ausschließlich in den Mesoporen vorhanden sein sollte. Die ITO Schicht unterhalb der mesoporösen Filme dient als Arbeitselektrode. Des Weiteren werden noch zwei weitere Elektroden verwendet, eine Silber/Silberchlorid Elektrode (BASi RE-6) als Referenzelektrode und eine Graphitelektrode als Gegenelektrode. Die gemessene Fläche beträgt 0,21 cm². Für die Messungen wird ein positiv geladener Komplex (Hexaaminrutheniumchlorid, [Ru(NH₃)₆]Cl₂) verwendet. Der Komplex wird in 0,1 M KCl Lösung gelöst und die pH-Werte werden mit Natriumhydroxid oder Salzsäure eingestellt. Für die Impedanzmessung wird eine konstante Spannung angelegt und es wurde zwischen 0,1-10000 Hz gemessen. Für jeden Film werden mehrere Spannungen gemessen, die im Bereich zwischen -0,6-0,2 V liegen (Bereich der Redoxaktivität). Dabei sind die fünf verwendeten Spannungen so gewählt worden, dass diese unter den gleichen Bedingungen gemessenen Cyclovoltammogramme der Spannung vor dem Anstieg der Kurve, an I_p/2, an I_p (Abbildung 4.3 b) und zwei nach dem I_p entspricht. Vor und nach jeder Impedanzmessung werden Cyclovoltammogramme aufgenommen, um zu gewährleisten, dass die Impedanzmessung die mesoporöse Schicht und das Polymer nicht verändert. Die gemessenen Impedanzkurven wurden von Herrn Dr. Frömling (AK Prof. Rödel, FB Materialwissenschaften, TU-Darmstadt) ausgewertet.

4.4 Infrarot-Spektroskopie (IR)

IR-Spektroskopie erlaubt die unabhängige Bestimmung von Silica (Si-O-Si Valenzschwingung bei 1070 cm⁻¹) und Polymer (C=O Valenzschwingung bei 1728 cm⁻¹).⁷¹ Die IR-Spektroskopie wird am *Spektrum One* der Firma *Perkin-Elmer* mit abgeschwächter Totalreflektion durchgeführt. Die porösen Silicafilme werden für die Messung von beiden Seiten des Glassubstrates abgekratzt. Das Spektrum wird zwischen 4000-600 cm⁻¹ aufgenommen und nach der Messung automatisch Untergrund korrigiert. Es wird auf die Silicabande bei einer Valenzschwingung von ~1070 cm⁻¹ normiert, da an dieser Stelle die Silicabande sein Maximum erreicht und das Polymer nur ein sehr geringe Bande an dieser Stelle hat (Abbildung 4.6, blauer Kasten). Der Polymergehalt wird durch die Absorption der C=O Valenzschwingung der Estergruppe bei ~1728 cm⁻¹ bestimmt (Abbildung 4.6, roter Kasten). Die Carboxylatgruppe absorbiert bei einer C=O Valenzschwingung von 1630 cm⁻¹⁷² (Abbildung 4.6, grüner Kasten). Aus den zwei Messungen desselben Substrates wird ein Mittelwert und eine Standardabweichung berechnet.

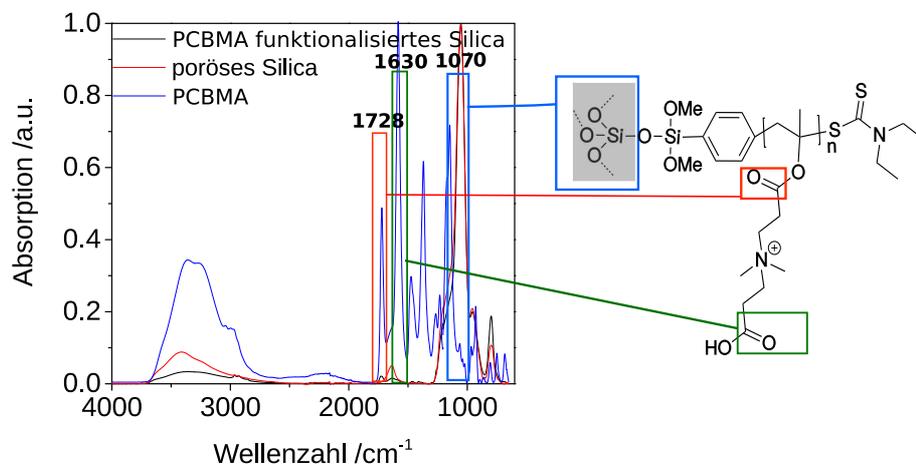


Abbildung 4.6.: IR Messung von mesoporösen Silica (rot), dem Polymer PCBMA (blau) und einem mit PCBMA funktionalisierten mesoporösen Silicafilm (schwarz). Dabei wird die Estergruppe mit einem roten, die Silicagruppe mit einem blauen und die Carbonsäure mit einem grünen Kasten markiert.

4.5 UV/VIS-Spektroskopie

UV/VIS-Messungen werden für die Bestimmung von Plasmonen bei der Verwendung von Gold beschichteten Monolagen (Kapitel 5.4) und von Absorptionsbanden für Photoschutzgruppen geschützte Polymere (Kapitel 5.2.3) verwendet. Die UV/VIS Messungen werden an dem Gerät *Cary 60* der Firma *Agilent Technologies* durchgeführt. Für die Messungen wird eine 1 cm² Quarzküvette verwendet. Bevor die eigentliche Messung gestartet wird, wird das in der Messung verwendete Lösungsmittel als Hintergrund gemessen und so die Baseline festgesetzt. Die Messungen werden für die Photoschutzgruppen (Benzoin, Kapitel 5.2.3) im Bereich von 500-200 nm und für die Monolagen (Kapitel 5.4) von 1100-350 nm gemessen.

4.6 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die ¹H-Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) wurde zur Bestimmung der Iniferter (N,N-(Diethylamino)-Dithiocarbonylbenzyl(trimethoxy)silan **3** (SBDC **3**), Benzyl-N,N-Diethyldithiocarbamat **5** (SBDC-Cl **5**), N,N-Diethyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-thiuramdisulfid **8** (DHTD **8**), dem 3,5-Dimethoxybenzoin **18**, dem 3,5-Dimethoxybenzoin geschützten CBMA **19**, der Benzophenon-4-liponsäureester **11** und dem Exonbonen-5-pentafluorphenylester **22** verwendet. Dafür wird mit dem Gerät *Avance II 300 MHz* der Firma *Bruker* bei 300 MHz aufgenommen. Das ¹H-NMR und ¹³C-NMR des Monomers CBMA **14** werden am 500MHz Gerät *DRX 500* der Firma *Bruker* aufgenommen.

4.7 Kontaktwinkel

Kontaktwinkelmessungen werden am Gerät *Modell TBU90E Dataphysics instruments GmbH* mit dem Programm *SCA-Software* gemessen. Dynamischen Kontaktwinkel werden mit einem Tropfenvolumen von 3 µl in 0,2 µl/s Schritten auf die Oberfläche aufgebracht und auch wieder abgezogen. Statischen Kontaktwinkelmessungen wird ein Tropfenvolumen von 3 µl verwendet. Für jeden Film werden mindestens 3 Positionen gemessen. Aus diesen Messungen wird ein Mittelwert und Standardabweichung berechnet.

4.8 Elektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Messungen werden am *FEI CM20 TEM Mikroskop* ausgestattet mit einer LAB-6 Kathode und einer CCD Kamera (Olympus) mit einer maximalen Auflösung von 2,3 Å durchgeführt. Die Beschleunigungsgeschwindigkeit beträgt 200 kV. Das mesoporöse Silica wird von der Oberfläche abgekratzt und in 1 ml Ethanol überführt. Die ethanolische Lösung wird für 5 Minuten ins Ultraschallbad gestellt. Anschließend wird ein Tropfen auf ein TEM Gitter aufgebracht. Die Messungen wurden von Frau Kunz (AK Prof. Kleebe, FB Materialwissenschaften, TU-Darmstadt) durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskop (REM) Bilder werden an einem *Philips XL30 FEG* mit hoher Auflösung (HR-SEM) (*SEMTECH Solutions, Inc.*) erhalten. Eine dünne Platin/ Palladium Schicht von 5 nm wird vor der Messung auf die Probe aufgetragen. Die Beschichtung wurde im Arbeitskreis von Prof. Schneider (FB Chemie, TU-Darmstadt) an *Cressington 208 HR* durchgeführt.

4.9 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) Messungen werden mit einem *Surface Science Laboratories SSX-100 X-ray photoelectron spectrometer*, ausgestattet mit einer Aluminium K α X-ray Quelle

(100 W), aufgenommen. Die Röntgenstrahlen Punktgröße beträgt 250-1000 μm . Die Bindungsenergieskala von dem System wurde auf die Gold $4f_{7/2} = 84,0 \text{ eV}$ und Kupfer $2p_{3/2} = 932,67 \text{ eV}$ Signale von Folienproben kalibriert. Aufladung der Pulverproben wurde in Betracht gezogen, deshalb wird der Peak des C 1s Signals auf 285,0 eV gesetzt. Ein Shirley Hintergrund wird von allen Spektren abgezogen. Peak Bestimmung wird mit *Casa XPS* unter Benutzung von 70/30 Gaussian-Lorentzian Produkt Funktionen durchgeführt. Atomprozente werden von der Integral Intensität der Signale bestimmt, welche durch empirisch erhaltene Sensitivitätsfaktoren korrigiert werden. Die Messungen und Auswertungen wurden von Herr Kopp (AK Prof. Hess, FB Chemie, TU-Darmstadt) durchgeführt.

4.10 Röntgenreflektometrie (XRR)

Röntgenreflektometrie misst die Intensität der Röntgenstrahlung, die von der planaren Oberfläche reflektiert wird. Für eine ideale flache Oberfläche von einem Grundmaterial würde man laut der Fresnel's Formel eine Intensität erhalten, die schnell mit steigendem Streuwinkel abklingt. Abweichungen von diesem Gesetz sind aufgrund von Variation in der Elektronendichte entlang der Oberfläche normal und dienen der Bestimmung der Schichtdicke und der internen Struktur von dünnen Filmen auf Substraten. Die reflektierte Intensität wird bei einem Winkel von 2θ oder dem zugehörigen Streuvektor $q_z = 4\pi/\lambda \cdot \sin\theta$ basierend auf dem Elektronendichteprofil $\rho(z)$ berechnet. Mit einer guten Annäherung, bei großen q , ist folgendes gegeben (Born Approximation):

$$I(q_z) \propto R_F \left| \int \frac{d\rho}{dz} e^{-iq_z z} dz \right|^2 \quad (4.8)$$

Hierbei ist R_F die Fresnel Reflektivität, welche angenähert wird als $R_F \propto 1/q_z^4$. Deswegen erlaubt das Experiment die Bestimmung von internen Strukturen von dünnen Filmen. Das Reflektometer basiert auf einem *Model D8 Avance Diffractometer* (Bruker AXS, Germany), welches ausgelegt ist Reflektionen in $\rho - \rho$ Geometrie zu messen. Röntgenstrahlquelle und Detektor befinden sich auf Goniometer Armen, welche unabhängig voneinander mit einer Präzession von $0,001^\circ$ bewegbar sind. Der Röntgenstrahl wird durch eine konventionelle Röntgenröhre mit einer Kupfer Anode erzeugt, dabei entsteht Kupfer $K\alpha$ Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Der generierte Röntgenstrahl hat eine lineare Fokussierung und wird monochromatisiert mit einem Goebel Spiegel (W/Si Mehrschicht Spiegel). Durch einen schmalen Spalt von $0,1 \text{ mm}$, passiert der Strahl einen Absorber (kalibrierter Kupfer Dämpfer), welcher verwendet wird für hohe Intensitäten nahe dem kritischen Winkel, um in dem linearen Resonanzbereich des Detektors zu bleiben. Ein zweiter $0,1 \text{ mm}$ breiter Spalt wird nach dem Absorber gestellt um die $K\beta$ Linie auszuschließen (welche auch von einem Monochromator reflektiert wird). Die Intensität wird von einem *Model Vantec-1 line* Detektor detektiert (Bruker AXS, Germany), dadurch wird die Möglichkeit geschaffen, die gespiegelte reflektierte Intensität und die diffuse reflektierte Intensität gleichzeitig in einem Winkelbereich von $\Delta\theta_f = 2^\circ$ für einen gegebenen einfallenden Winkel θ_i zu messen. Für jeden einfallenden Winkel enthält das Intensitätsprofile $I(\theta_i)$ den spiegelnden und nicht spiegelnden Anteil. Die Intensität des reflektierten Signals wird über das Integral des spiegelnden Signals (Hintergrund korrigiert) bestimmt. Die spiegelnden Reflektivität wird mit *Motofit Reflectometry Package, Rev. 409 for Igor Pro* analysiert. Die Messungen und Auswertungen wird von Herrn Didzoleit (AK Prof. Stühn, FB Physik, TU-Darmstadt) durchgeführt.

4.11 Gasadsorptions Messungen (BET)

Die Gasadsorptions Werte wurden von der Firma Quantachrome gemessen. Die Gasadsorption wird nach DINISO 9277 bei $77,4 \text{ K}$ mit Krypton als Analysegas durchgeführt. Der Hauptfehler für die Bestimmung der spezifischen Oberflächen ist die Silica Masse. Die Silica Masse wird mit der Porosität

und der Schichtdicke berechnet (Ergebnisse aus der Ellipsometrie). Für die Schichtdicke wird ein Wert von 200 nm und eine Porosität von 50 % für Pluronic[®] F127 und 20 % für CTAB templatierte Filme angenommen auf der Basis von zuvor durchgeführten Ellipsometriemessungen (Kapitel 4.1). Diese Annahmen resultieren von TEM bzw. REM Bildern. Weiterhin wird für die Bestimmung der Silicamasse ein Wafer mit und ohne mesoporöse Schicht (Pluronic[®] F127) mit einer Micro Waagen gemessen, dabei konnte eine Silicamasse von $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bestimmt werden. Die Micro Waagen Messungen wurden von Herrn Kühl (AK Prof. Hampe, FB Maschinenbau, TU-Darmstadt) durchgeführt.

4.12 Kohlenstoffdioxid-Plasmabehandlung

Die CO₂-Plasmabehandlung wird nach einem Protokoll von Herrn Babu (AK Prof. Schneider, FB Chemie, TU-Darmstadt) durchgeführt.⁶⁵ Die Plasmabehandlung wird mit Kohlenstoffdioxid mit einer *Diener Electronic Femto* Ausstattung, bei einem Druck von 0,4 mbar und einer Leistung von 20 % für 12 Sekunden durchgeführt.

4.13 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Messungen werden im *Peak Force QNM* Modus durchgeführt. Zur Bestimmung von Schichtdicken und Rauigkeiten (Kapitel 5.1.1) werden Rasterkraftmikroskop (AFM) Messungen in Milli-Q Wasser und mit einem *Scan Assist Fluid Cantilever* gemessen. Der *Set point Peak Force* beträgt 5 nN und die Scanrate 1,5 Hz. Es wird zweimal eine Fläche von $1 \mu\text{m}^2$ gemessen mit 512x512 Pixel. Die Kraftkonstante wird auf 1,08 N/M eingestellt. Die Messungen wurden von Herrn Dr. Dietz (AK Prof. Stark, FB Materialwissenschaften, TU-Darmstadt) aufgenommen.

4.14 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Messungen wurden von Frau Herbert (AK Prof. Biesalski, FB Chemie, TU-Darmstadt) durchgeführt.

Messung von PCBMA und PMETAC:

Für die Bestimmung der M_n , M_w und des PDI's werden die Messungen an einer *PROTEEMA* Säule der Firma *PSS* durchgeführt mit 0,1 M wässrige Natriumchloridlösung versetzt mit 0,1% Trifluoressigsäure (TFA). Der Detektor ist 1260 RID von Agilent und als Standard wird Ethylenglycol verwendet. Für die Messung werden 3 mg des Polymers in 1 ml der 0,1 M wässrige Natriumchloridlösung mit 0,1% TFA gelöst und davon wird 100 μl auf die Säule gegeben. Die Flussrate beträgt 1 ml/min. Die Kalibration findet mit Pullulan statt.

Messung von PMMA:

Für die Bestimmung der M_n , M_w und des PDI's werden die Messungen an einer *GRAM* Säule der Firma *PSS* mit DMF versetzt mit 3g/l Lithiumchlorid durchgeführt. Der Detektor ist 1260 RID von Agilent. Für die Messung werden 3 mg des Polymers in 1 ml der 1 mM Lithiumchloridlösung (in Dimethylformamid) gelöst und davon wird 100 μl auf die Säule gegeben. Die Flussrate beträgt 0,5 ml/min.

4.15 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA Messungen werden an der *TGA 1* von *Mettler-Toledo* ausgestattet mit einer Mikrowaage durchgeführt. Die Bindungsdichte des Iniferters wird durch den gemessenen Massenverlust der folgenden Gleichung (4.9) berechnet:⁴³

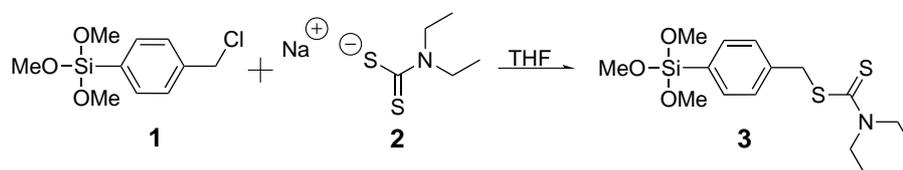
$$G_1(\text{Molekül}/\text{nm}^2) = \frac{\frac{w\%_{\text{silica+initiator}}}{100-w\%_{\text{silica+initiator}}} - \frac{w\%_{\text{silica}}}{100-w\%_{\text{silica}}}}{M_{\text{ini}}S_{\text{Sp}}} \quad (4.9)$$

Jede Probe wird von 25 °C auf 800 °C aufgeheizt und wieder auf 25 °C abgekühlt unter Stickstoffatmosphäre bei einer konstanten Heizrate von 10 °C/min. Der Verlust der Masse wird durch den Vergleich der Masse vor und nach dem Heizen der Probe gewonnen. Die Waage hat eine Genauigkeit von 0,1 µg. Es wurde immer 1 mg der Probe in die Waage gegeben. Der Fehler wird bestimmt durch das Aufheizen von unmodifizierten mesoporösen Silica und es kann ein Fehler von 1% bestimmt werden.

4.16 Massenspektroskopie (MS)

Die Massen für Polymere, die von der Silicaoberfläche abgetrennt wird (Kapitel 4.29), wird mit dem Gerät *Esquire LC* gemessen. Das Messgerät besitzt eine Ionenquelle (ESI) und ein Nanospray wird ionisiert. Der Analysator ist eine Quadropol-Ionenquelle. Der Messbereich beträgt 40-2200 u. Die Polarität des Analysators ist sehr stark bis mittel eingestellt.

4.17 Synthese von N,N-(Diethylamino)-Dithiocarbonyl-benzyl(trimethoxy)silan (SBDC)



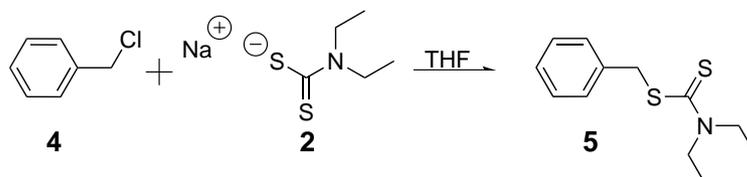
Analog zu Arbeiten von Hadziioannou et al.²⁶ wurde diese Synthese durchgeführt. Das Natriumdiethyldithiocarbamat trihydrat wurde in Methanol umkristallisiert. 1,46 g (8,59 mmol, 1 Äq) Natriumdiethyldithiocarbamat **2** wurde in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und zu einer Lösung, bestehend aus 1,89 ml (8,58 mmol, 1 Äq) p-(Chloromethyl)phenyltrimethoxysilan **1** gelöst in 10 ml trockenem THF, dazugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es entstand ein Gelbbräunliches Öl.

Ausbeute: 2,36 g (76 % der theoretischen Ausbeute)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.60 (d, J = 8.1 Hz, 2H, C₆H₄), 7.42 (d, J = 8.1 Hz, 2H, C₆H₄), 4.55 (s, 2H, CH₂S), 4.04 (q, J = 6 Hz, 2H, NCH₂), 3.73 (q, J = 6 Hz, 2H, NCH₂), 3.61 (s, 9H, Si(OCH₃)₃), 1.28 (t, J = 7.2 Hz, 6H, CH₃) (siehe Abbildung A.1).

UV/VIS: Absorption 260 nm, 287 nm

4.18 Synthese von Benzyl-N,N-Diethyldithiocarbamat

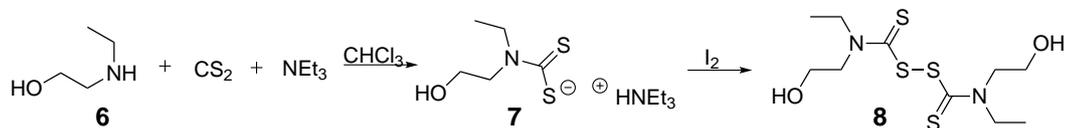


Analog zu Synthese von N,N-(Diethylamino)-Dithiocarbonylbenzyl(trimethoxy)silan **3** (SBDC **3**)²⁶ wurde diese Synthese durchgeführt. Das Natriumdiethyldithiocarbamat trihydrat wurde in Methanol umkristallisiert. 1,46 g (8,59 mmol, 1 Äq) Natriumdiethyldithiocarbamat **2** wurde in 10 ml trockenem THF gelöst und zu einer Lösung, bestehend aus 0,98 ml (8,52 mmol, 1 Äq) Benzylchlorid **4** und 10 ml trockenem THF, schnell dazugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1,98 g (96 % der theoretischen Ausbeute)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.30 (m, 2H, C_6H_5), 7.21 (m, 3H, C_6H_5), 4.46 (s, 2H, CH_2S), 3.95 (q, $J = 13.8, 6.8$ Hz, 2H, NCH_2), 3.64 (q, $J = 13.1, 4.0$ Hz, 2H, NCH_2), 1.19 (s, 6H, CH_3).

4.19 Synthese von N,N-Diethyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-thiuramdisulfid (DHTD)

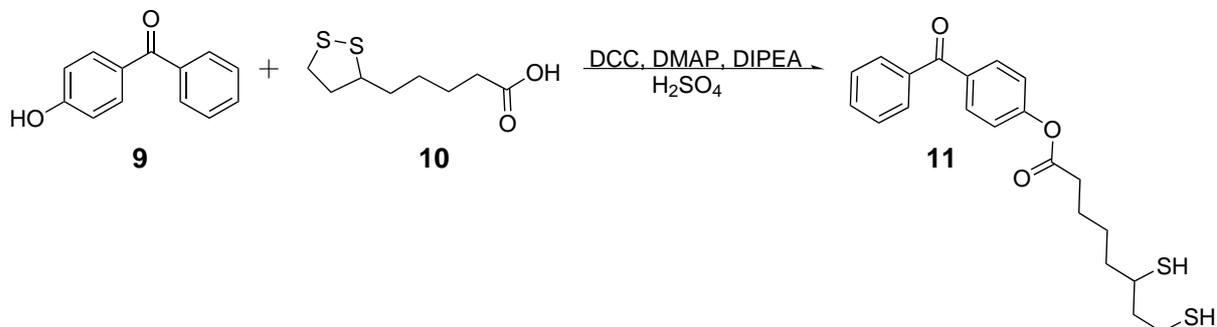


Analog zur Veröffentlichung⁷³ wurde diese Synthese durchgeführt. In einem 250 ml Schlenkcolben wurden 4 ml (0,03 mol, 1,5 Äq) Triethylamin und 1,95 ml (0,02 mol, 1 Äq) 2-Ethylaminoethanol **6** in 20 ml Chloroform gelöst und auf 10 °C mit Wasser gekühlt. Anschließend wurden langsam 1,21 ml (0,02 mol, 1 Äq) Kohlenstoffdisulfid dazugetropft. Die Lösung wurde bei 10 °C für 3 Stunden gerührt. 4,09 g (0,02 mol, 1 Äq) Iod gelöst in Chloroform wurden tropfenweise in die gelbe Reaktionslösung gegeben und danach wurde die Lösung mehrfach mit Eiswasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und es entstand ein braunes Öl.

Ausbeute: 6,2 g (90 % der theoretischen Ausbeute)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 4.45 (t, $J = 9$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.76 (t, $J = 9$ Hz, 4 H, N-CH_2), 3.65 (q, $J = 7.3$ Hz, 4 H, N-CH_2), 2.99 (s, 2 H, OH), 1.19 (t, $J = 7.3$ Hz, 6 H, CH_3) (siehe Abbildung A.2).

4.20 Synthese von Benzophenon-4-liponsäureester

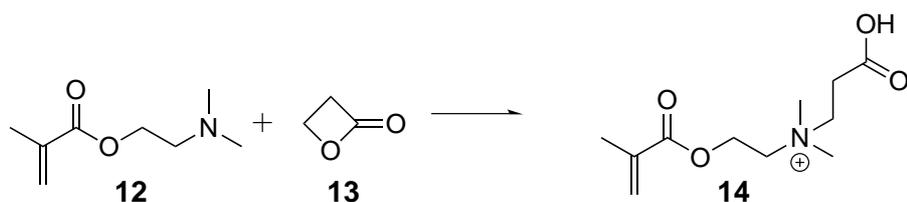


Die Synthese wurde, analog zu⁷⁴ durchgeführt. 2,89 g (15 mmol, 1,5 Äq) 4-Hydroxybenzophenon **9** und 0,15 g (1 mmol, 0,1 Äq) 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) wurden in 100 ml trockenem Dichlormethan gelöst. In einem zweiten Schlenkcolben wurden 2,05 g (10 mmol, 1 Äq) Liponsäure **10**, 2,84 g (14 mmol, 1,4 Äq) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 2,1 ml (12 mmol, 1,2 Äq) Diisopropylethylamin (DIPEA) in 25 ml Dimethylformamid gelöst. Die Lösung wurde zu der 4-Hydroxybenzophenonlösung dazugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und die Reaktionslösung wurde 3-mal mit 100 ml Schwefelsäure (2 mol/l) ausgeschüttelt. Im Anschluss wurde 3-mal mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 3-mal mit 100 ml destillierten Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde im Vakuum entfernt. Die verbleibende Lösung wurde über Kieselgel mit 4:1 Cyclohexan:Ethylacetat getrennt.

Ausbeute: 0,55 g (15 % der theoretischen Ausbeute)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (ddt, $J = 6.9, 3.6, 2.0$ Hz, 4H, C_6H_5), 7.63-7.55 (m, 1H, C_6H_5), 7.52-7.44 (m, 2H, C_6H_4), 7.24-7.18 (m, 2H, C_6H_4), 3.68-3.54 (m, 1H, CHSH), 3.27-3.05 (m, 2H, CH_2), 2.62 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_2), 2.54-2.42 (m, 1H, SH), 2.01-1.88 (m, 1H, SH), 1.86-1.69 (m, 4H, CH_2), 1.66-1.49 (m, 2H, CH_2).

4.21 Synthese von Carboxybetain Methacrylat (CBMA)



Analog zur Studie⁷⁵ wurde diese Synthese durchgeführt. Eine Lösung bestehend aus 130 ml trockenem Aceton und 30 ml (0,18 mol, 1 Äq) PDMAEMA wurde auf 0 °C abgekühlt. 10,87 ml β -Propiolacton **13** (0,18 mol, 1 Äq) wurden zur Lösung dazugegeben. Die Lösung wurde für 2 Stunden bei 0 °C gehalten und im Anschluss wurde der Feststoff abfiltriert.

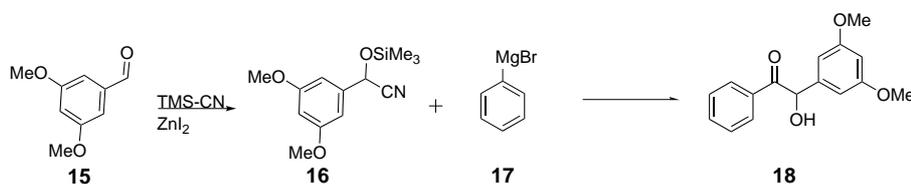
Ausbeute: 32,6 g (79 % der theoretischen Ausbeute)

¹H-NMR (500 MHz, D₂O) δ 6.22 (s, 1H, =CH₂), 5.85 (s, 1H, =CH₂), 4.71 (t, 2H, J = 5 Hz, CH₂), 3.86 (t, 2H, J = 5 Hz, CH₂), 3.75 (t, 2H, J = 5 Hz, CH₂), 3.26 (s, 6H, CH₃), 2.81 (t, 2H, J = 5 Hz, CH₂), 2.01 (s, 3H, CH₃) (siehe Abbildung A.3).

¹³C-NMR (126 MHz, D₂O) δ 176.1, 168.4, 135.2, 127.8, 62.5, 62.2, 58.5, 51.4, 30.6, 17.6.

MS (ES)⁺: m/z (%) = 1146.7 (45) [5M+H]⁺, 917.6 (100) [4M+H]⁺, 688.4 (35) [3M+H]⁺, 459.3 (30) [2M+H]⁺, 230.1 (40) [M+H]⁺ (siehe Abbildung A.4).

4.22 Synthese von 3,5-Dimethoxybenzoin

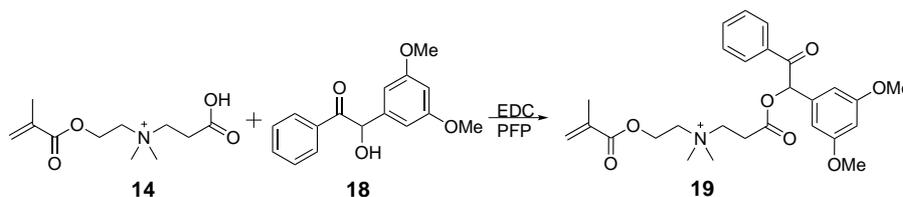


Die Synthese wurde, wie bei Fréchet et al.⁷⁶ durchgeführt. 3,73 g (0,02 mol, 1 Äq) 3,5-Dimethoxybenzaldehyd **15**, 2,8 ml (0,02 mol, 1 Äq) Trimethylsilylcyanid (TMS-CN) und 8 mg Zinkiodid wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre über Nacht gerührt. 20 ml trockenes THF wurde auf 0 °C gekühlt und 6,7 ml (3 mol/l in Diethylether; 0,02 mol, 1 Äq) Phenylmagnesiumumbromid **17** wurden dazugegeben. Das aus dem ersten Syntheseschritt gewonnene, geschützte 3,5-Dimethoxybenzaldehyd **16**, wurde zu der Lösung dazu getropft und für 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit einer Mischung aus 200 g Eis und 10 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Danach wurde die Lösung dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 25 ml 10 %-iger Salzsäure und einmal mit 25 ml gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Lösung wurde mit 50 ml Methanol und 20 ml 10 %-iger Salzsäure für 60 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das verbleibende braune Öl wird mit Ethanol umkristallisiert. Es entstand ein weißer Feststoff.

Ausbeute: 3,10 g (57 % der theoretischen Ausbeute)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (d, J = 7.1 Hz, 2H, C₆H₅), 7.54 (t, J = 7.5 Hz, 1H, C₆H₅), 7.41 (t, J = 7.6 Hz, 2H, C₆H₅), 6.47 (d, J = 2.3 Hz, 2H, C₆H₃), 6.35 (t, J = 3.4 Hz, 1H, C₆H₃), 5.85 (d, J = 6.1 Hz, 1H, CH), 3.74 (s, 6H, OCH₃).

4.23 Synthese von 3,5-Dimethoxybenzoin geschützten Carboxybetain Methacrylat

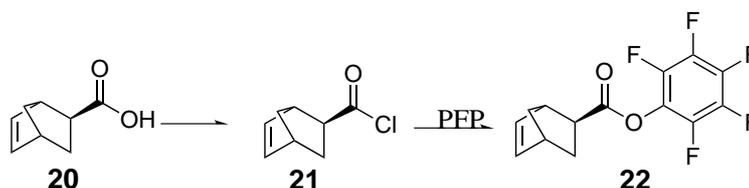


Analog zur Arbeit⁵⁶ wurde diese Synthese durchgeführt. 0,8 g (3 mmol, 0,75 Äq) CBMA 14 wurden in 10 ml trockenem Aceton gelöst. Es wurde ein Wasserbad auf 40 °C erhitzt um die Löslichkeit des CBMA 14's zu verbessern. Anschließend wurden 1,36 g (7 mmol, 1,75 Äq) Pentafluorphenol (PFP), 1,15 g (6 mmol, 1,5 Äq) 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid (EDC) und 1 g (4 mmol, 1 Äq) 3,5-Dimethoxybenzoin 18 gelöst. Die Reaktion wurde für 4 Stunden bei 40 °C gerührt. Es wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die verbleibende Lösung wurde über Kieselgel zuerst mit 20:1 Cyclohexan:Ethylacetat und später mit reinem Ethylacetat von der Säule gewaschen.

Ausbeute: 1,02 g (70 % der theoretischen Ausbeute)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.94 (d, J = 7.2 Hz, 2H, C₆H₅), 7.54 (t, J = 7.4 Hz, 1H, C₆H₅), 7.41 (t, J = 7.8 Hz, 2H, C₆H₅), 6.47 (d, J = 2.3 Hz, 2H, C₆H₃), 6.35 (t, J = 1.9 Hz, 1H, C₆H₃), 6.07 (s, 1H, =CH₂), 5.85 (s, 1H, CH), 5.57 (s, 1H, =CH₂), 4.45 (t, J = 6 Hz, 2H, CH₂), 3.81-3.68 (m, 10H, OCH₃, CH₂), 3.09 (t, J = 6 Hz, 2H, CH₂), 2.66 (s, 6H, NCH₃), 1.90 (s, 3H, CH₃).

4.24 Synthese von Exo-norbonen-5-pentafluorphenylester



Analog zur Veröffentlichung⁷⁷ wurde diese Synthese durchgeführt. 5 g Norbonen-5-carbonsäure (Herstellerangaben: überwiegend endo) wurden mit 20 ml 0,75 M Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und mit einer Spatelspitze Iod für 30 Minuten gerührt um endo Iodlactone herzustellen. Anschließend wurde die organische Phase von der wässrigen Phase getrennt. Die wässrige Phase wurde mit 5 % Schwefelsäure auf pH 2 angesäuert und mit 20 ml Diethylether ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1,04 g (21 % der theoretischen Ausbeute)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.74 (s, 1H, OH), 6.18 (dd, J = 5.7, 3.1 Hz, 1H, C=C), 5.97 (dd, J = 5.7, 2.8 Hz, 1H, C=C), 3.21 (s, 1H, CH), 2.97 (dt, J = 9.3, 3.9 Hz, 1H, CHO), 2.89 (s, 1H, CH), 1.96-1.83 (m, 1H, CH₂), 1.47-1.33 (m, 2H, CH₂), 1.27 (d, J = 8.2 Hz, 1H, CH₂).

1,04 g (7 mmol, 1 Äq) exo-Norbonensäure 20 wurde mit 30 ml trockenem Toluol versetzt und es wurde 0,7 ml (8 mmol, 1,1 Äq) Oxalylchlorid langsam dazugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 1 Stunde auf 80 °C geheizt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Danach wurden 20 ml trockenes Dichlormethan dazugegeben und auf 0 °C gekühlt. In einem separaten Kolben wurden 0,87 ml (7 mmol, 1 Äq) 2,6-Lutidine, 1,38 g (7 mmol, 1 Äq) PFP in 10 ml trockenem Dichlormethan gelöst und zu der Reaktionslösung dazugetropft. Nach der Zugabe wurde die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Feststoff durch eine Chromatographiesäule mit Diethylether gereinigt.

Ausbeute: 2,22 g (97 % der theoretischen Ausbeute)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 6.26 (dd, $J = 5.7, 3.1$ Hz, 1H, C=C), 6.04 (dd, $J = 5.7, 2.8$ Hz, 1H, C=C), 3.41 (s, 1H, CH), 3.30 (dt, $J = 9.2, 3.9$ Hz, 1H, CH), 2.99 (s, 1H, CH), 2.03 (ddd, $J = 12.5, 9.2, 3.6$ Hz, 1H, CH_2), 1.60-1.48 (m, 2H, CH_2), 1.37 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 170.8, 143.1, 141.1, 139.7, 139.5, 138.6, 137.7, 136.5, 134.5, 49.9, 46.5, 43.0, 42.7, 29.4.

4.25 Synthese der Polystyrol Nanopartikel (PS-NP)

Die Synthese der PS-NP erfolgte nach der Arbeit von Retsch.⁷⁸ In einem Schlenkkolben wurden 250 ml Wasser (Milli-Q) auf 80 °C erhitzt und dabei stark gerührt. Es werden 0,01 g Natrium-4-vinylbenzylsulfonsäure gelöst in 5 ml Wasser (Milli-Q) dazugegeben. Nach 5 Minuten wurden 3 ml entstabilisiertes Styrol dazugegeben und zuletzt eine Lösung bestehend aus 0,1 g Kaliumpersulfat und 5 ml Wasser (Milli-Q) dazugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 9 Stunden bei 80 °C refluxiert. Die Aufreinigung erfolgte über Dialyse (cut off 3500 g/mol) in destilliertem Wasser. Die erhaltenen Partikel wurden mittels REM, dynamische Lichtstreuung (DLS) charakterisiert und haben einen Durchmesser von 115 nm (± 1 nm).

4.26 Herstellen der porösen Silicafilme

Die in dieser Arbeit verwendeten mesoporösen Silicafilme (mit dem Templat CTAB und Pluronic[®] F127) wurden mit dem Prozess der Verdampfungs induzierte Selbstanordnung (EISA)⁷⁹ hergestellt. Die PS-NP templatierten porösen Silicafilme wurde an Anlegung an die Dissertation von Retsch⁷⁸ produziert. Die genaue Zusammensetzung der Sol-Gel Lösungen und die Ziehgeschwindigkeit wird im folgenden aufgelistet.

4.26.1 Polystyrolnanopartikel (PS-NP) templatiert

Zur Herstellung poröser Silicafilme mit 115 nm großen Poren wurde als Templat PS-NP verwendet. Das Silicagerüst baut sich aus kolloidalem Silica auf (LUDOX SM30, Sigma Aldrich, Partikelgröße $9-14 \pm 4$ nm⁸⁰). Aus einer Lösung bestehend aus 0,1 ml 30 wt % LUDOX, 8,94 ml (1,12 wt %) PS-NP und 0,96 ml Wasser (Milli-Q, 18 Ω) wurden die unterschiedlichen Substrate (Glas, ITO beschichtetes Glas) bei 50 % Luftfeuchtigkeit mit 600 nm/s aus der Lösung herausgezogen. Zur Stabilisierung wurden die Filme anschließend per 1 °C/min Schritte auf 500 °C erhitzt und anschließend bei 500 °C für 3 Stunden gehalten⁷⁸ und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

4.26.2 Pluronic[®]F127 templatiert

Mesoporöse Silicafilme wurden nach der Sol-Gel und EISA Methode hergestellt. Dabei besteht die Sol-Gel Lösung aus Tetraethylorthosilicat (TEOS) und dem Templat (Pluronic[®] F127). Die genaue molare Zusammensetzung der Lösung war 1 TEOS:0,0075 Pluronic[®] F127:40 EtOH:10 H₂O:0,2 HCl. Die Lösung wurde für 24 Stunden gerührt und danach direkt verwendet um mit dem EISA⁷⁹ Prozess die Filme auf den unterschiedlichen Substraten herzustellen (Siliziumwafer, ITO beschichtetes Glas, Glas).⁶⁴ Die Substrate wurden bei einer Geschwindigkeit von 2 mm/s aus der Lösung gezogen und anschließend für 1 Stunde bei 50 % Luftfeuchtigkeit gelagert. Es wurde ein stabilisierendes thermisches Verfahren verwendet, wobei die Filme für 1 Stunde bei 60 und anschließend bei 130 °C gehalten wurden. Im letzten Schritt wurde mit 1 °C/min auf 350 °C erhitzt und danach diese Temperatur danach für 2 Stunden konstant gehalten, um das Templat vollständig zu entfernen. Mit Hilfe der Ellipsometrie wurden Schichtdicken von 150-300 nm und eine Porosität von 40-50 % bei einer Luftfeuchtigkeit von 10-25 % bestimmt.

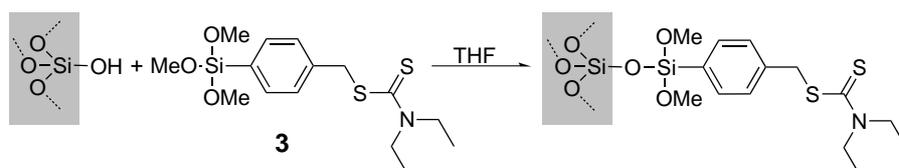
4.26.3 Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) templatiert

Mesoporöse Silicafilme wurden nach der Sol-Gel Methode hergestellt. Dabei besteht die Sol-Gel Lösung aus TEOS und dem Templat CTAB. Die genaue molare Zusammensetzung der Lösung war 1 TEOS:20 EtOH:0,15 HCl:5 H₂O:0,18 CTAB. Die Lösung wurde für 24 Stunden gerührt und direkt verwendet um mit dem EISA⁷⁹ Prozess die Filme auf den unterschiedlichen Substraten herzustellen (Siliziumwafer, ITO beschichtetes Glas, Glas).⁶⁴ Die Substrate wurden bei einer Geschwindigkeit von 2 mm/s aus der Lösung gezogen und anschließend für 24 Stunden bei 50 % Luftfeuchtigkeit gelagert. Es wurde ein stabilisierendes thermisches Verfahren verwendet dabei wurden die Filme für 24 Stunden bei 60 und 130 °C gehalten. Im letzten Schritt wurde mit 1 °C/min auf 350 °C erhitzt und danach diese Temperatur danach für 2 Stunden konstant gehalten, um das Templat vollständig zu entfernen. Mit Hilfe der Ellipsometrie wurden Schichtdicken von 150-250 nm und eine Porosität von ca. 15 % bei einer Luftfeuchtigkeit von 10-25 % bestimmt.

4.27 Anbinden von Molekülen an Oberflächen

Nach dem Herstellen der porösen Filme wurden die Initiatoren an die Oberfläche gebunden. Die genauen Anbindungsbedingungen werden im Folgenden beschrieben.

4.27.1 Anbinden von N,N-(Diethylamino)-Dithiocarbonylbenzyl-(trimethoxy)silan



In einen ausgeheizten Schlenk Kolben wurden die Substratgetragenen porösen Filme unter Vakuum möglichst gut getrocknet. Eine 1 mM SBDC **3**-Lösung (in THF) wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur oder für 4 Stunden bei 70 °C zu den Filmen gegeben, so dass diese vollständig bedeckt waren. Danach wurden die Filme für 30 Minuten in THF bei Raumtemperatur extrahiert.

Um die Funktion des Iniferters zu untersuchen und eine Autoinitiation auszuschließen, wird ein mesoporöser Film mit Iniferter SBDC **3** (Abbildung 4.7, schwarze Linie) und ein mesoporöser Film ohne Iniferter SBDC **3** (Abbildung 4.7, rote Linie) in einem Kolben im Gegenwart von CBMA **14** belichtet. Als Referenzexperiment wird ein mesoporöser Silicafilm in einem einzelnen Kolben in einer CBMA **14** Lösung belichtet (Abbildung 4.7, blaue Linie). Alle Filme wurden nach der Polymerisation für 24 Stunden in Wasser extrahiert um nicht gebundenes Polymer und Monomer abzutrennen (Abbildung 4.9). Dabei sollte nur auf dem Silicafilm an dem Iniferter angebinden wurde Polymer an der Oberfläche entstehen. Wie in Abbildung 4.7 zu sehen entsteht auch bei den mesoporösen Filmen ohne Iniferter in beiden Fällen (Abbildung 4.7, blaue bzw. rote Linie) Polymer, welches in der kleinen Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm⁻¹ von 0,04 sichtbar wird, die auch nicht durch Extraktion nicht verschwindet. Da auch bei dem Silicafilm, in dessen Kolben kein Iniferter vorhanden (Abbildung 4.7, blaue Linie) ist ein Polymersignal (C=O Valenzschwingung bei 1728 cm⁻¹) sichtbar ist, muss das Monomer autopolymerisieren. Diese Absorption ist allerdings deutlich kleiner als für den Film mit Iniferter (0,14). Damit ist sehr wahrscheinlich, dass ein wenig Polymer, welches in Lösung gebildet wird, in den Poren hängen bleibt. Denn Monomere können, wie in Kapitel 5.1.4 (Abbildung 5.19 b) gezeigt, aus den Poren gewaschen werden. In jedem Fall ist die Menge Polymer die in den Poren unspezifisch gebunden wird signifikant kleiner als die Polymermenge die nach 240 Minuten Polymerisation in Gegenwart des an die Porenwand gebundenen Iniferters erreicht wird.

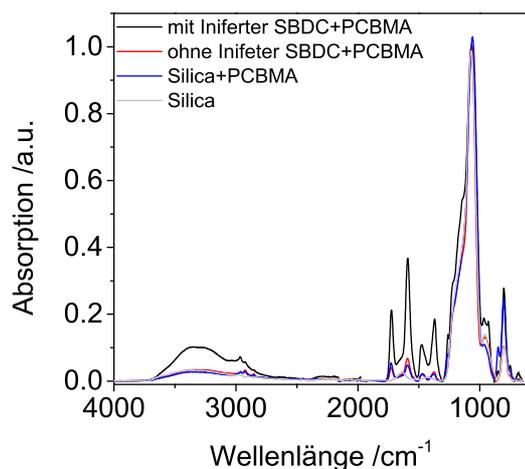
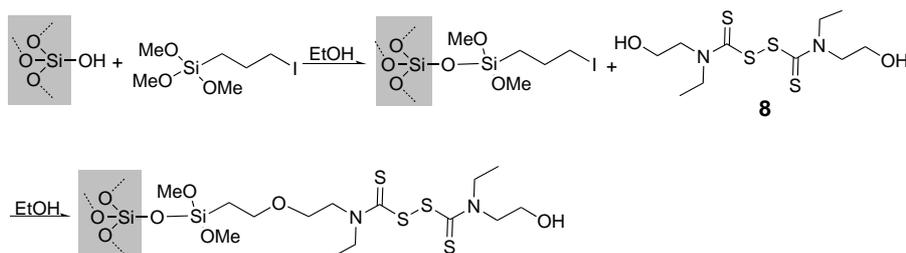


Abbildung 4.7.: IR Spektrum von mesoporösen Silica (Templat Pluronic[®] F127) nach der Belichtung in Gegenwart von CBMA **14** (0,3 M) bei 365 nm ($P = 2 \text{ mW/cm}^2$) für 240 Minuten. Bei einem Film wird vorher SBDC **3** (schwarz) angebunden und beim anderen Film handelt es sich um einen Film ohne Iniferter (rot) dabei sind beide Silicafilme in einem Kolben in einem einzelnen Kolben (blau) wird ein Silicafilm belichtet. Die graue Linie zeigt ein Spektrum eines Silicafilms. Das Absorptionssignal bei 1728 cm^{-1} zeigt die Polymermenge bzw. unspezifisch gebundenes Polymer nach Extraktion mit Wasser.

4.27.2 Anbinden von N,N-Diethyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-thiuramdisulfid (DHTD)



In einen ausgeheizten Schlenkkolben wurden die porösen Silicafilme eingelegt und Vakuum angelegt. Eine 20 mM (3-Iodpropyl)-trimethyloxysilanlösung in trockenem Ethanol wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur dazugegeben. Die Filme wurden für 30 Minuten in THF extrahiert anschließend wurde eine 0,6 mM N,N-Diethyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-thiuramdisulfid **8** (DHTD **8**)-Lösung in THF für 24 Stunden bei Raumtemperatur dazugegeben. Die Filme wurden für 30 Minuten in THF bei Raumtemperatur extrahiert. Die Anbindung wird durch Kontaktwinkelmessungen überprüft (Tabelle 5.2).

4.27.3 Anbinden von Benzophenon-4-liponsäureester und Cysteamin an Goldmodifizierten inverse Opalmonolagen

Die hier verwendeten inversen Opalmonolagen wurden von Herr Prof. Dr. Vogel (FB Grenzflächenverfahrenstechnik, Universität Erlangen, Kapitel 5.4) hergestellt. Dabei beträgt der Porendurchmesser 800 nm und auf dem Boden und der äußeren Oberfläche wurde das Silica mit einer dünnen Schicht Gold (Abbildung 4.8, gelbe Flächen) beschichtet.

Die verwendeten inversen Opalmonolagen wurden mit Exo-norbonen-5-pentafluorphenylester funktionalisiert (Kapitel 4.28.5). Es wurde die obere Goldoberfläche der inversen Opalmonolagen mit 0,1 M Cysteaminlösung in Wasser (3 ml) für 1 Stunde bei Raumtemperatur beschichtet und anschließend kurz mit Wasser gespült. Da der Kontaktwinkel bei 139° liegt, wird erwartet, dass die wässrige Cysteaminlösung nicht in die Pore eindringt. Danach wurde die untere Goldoberfläche (obere Goldoberfläche belegt

mit Cysteamin) mit 10 ml einer 5 mM Benzophenon-4-liponsäureesterlösung **11** in trockenem Ethanol für 3 Stunden bei Raumtemperatur beschichteten. Es wurde im Anschluss mit Ethanol gespült.

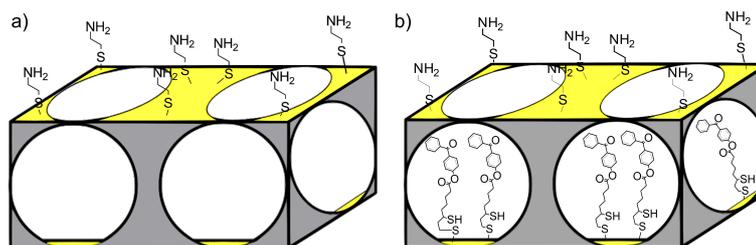


Abbildung 4.8.: a) Anbindung von Cysteamin und b) Benzophenon-4-liponsäureester an die Goldoberflächen der inversen Opalmonolagen.

4.28 Polymerfunktionalisierung poröser Silicafilme

Nach der Anbindung der Iniferter werden die porösen Silicafilme unter Belichtung oder Temperatur mit Methylmethacrylat basierenden Monomeren modifiziert.

4.28.1 Polymerfunktionalisierung mit Carboxybetain Methacrylat (CBMA)

Die Iniferter funktionalisierten porösen Silicafilme (Kapitel 4.27) wurden durch mehrfaches Vakuum-Stickstoff behandeln von Sauerstoff befreit und eine sauerstofffreie (1 Stunde mit Stickstoff durchströmt) wässrige CBMA **14** Lösung (0,3 oder 1,3 M) wurde im Stickstoffgegenstrom zu den Filmen dazugegeben. Um die Polymerisation zu initiieren wurden die SBDC **3** funktionalisierten Filme bei 365 nm ($P = 2 \text{ mW/cm}^2$) für die jeweils angegebene Zeit belichtet (Vilber Lourmat Bio-Link BLX cross-linker). Bei Verwenden des DHTD **8** Iniferter wurde die Polymerisation bei 60 °C durchgeführt. Nach der Polymerisation wurden die PCBMA funktionalisierten porösen Filme über Nacht bei Raumtemperatur in Wasser extrahiert.

Um zu Überprüfen ob die Extraktionszeit von 12 Stunden in Wasser ausreicht wurde ein mesoporöser Silicafilm mit Iniferter in Gegenwart von wässriger 1,3 M CBMA **14** Lösung für 240 Minuten belichtet und im Anschluss mittels IR charakterisiert (Abbildung 4.9, schwarze Linie). Danach wurde nach jeweils 2 Stunden im Wasserbad der Film durch Luft getrocknet und wiederum mittels IR vermessen. Dies

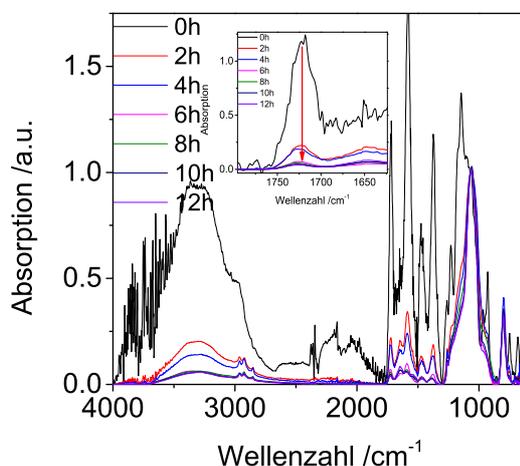


Abbildung 4.9.: IR Messung eines mit PCBMA funktionalisierten Film nach mehreren Extraktionszeiten.

wurde bis zu einer Extraktionszeit von insgesamt 12 Stunden wiederholt. Dabei ist zu erkennen (Abbildung 4.9), dass eine Extraktionszeit von 8 Stunden ausreicht und zu einer stabilen Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} des PCBMA führt.

4.28.2 Polymerfunktionalisierung mit 3,5-Dimethoxybenzoin geschützten Carboxybetain Methacrylat

Die SBDC 3 funktionalisierten Filme (Kapitel 4.27.1) wurden in einem Kolben unter abwechselnd mehrfach Vakuum Stickstoff gesetzt um Sauerstoff und Wasser zu entfernen. Dann wurde 2 g 3,5-Dimethoxybenzoin geschütztes CBMA 19 gelöst in 8 ml sauerstofffreien Ethanol, durch Durchleiten von Stickstoff für 1 Stunde. Diese Lösung wurde zu den porösen Silicafilmen dazugegeben. Die Filme wurden für 4 Stunden bei 365 nm ($P = 2\text{ mW/cm}^2$, Vilber Lourmat Bio-Link BLX cross-linker) belichtet. Die Filme werden in Aceton, als gutes Lösungsmittel für Benzoin, für 30 Minuten bei Raumtemperatur extrahiert.

4.28.3 Polymerfunktionalisierung mit [2-(Methacryloyloxy)ethyl]-trimethylammonium Chlorid (METAC)

Die SBDC 3 funktionalisierten porösen Silicafilme (Kapitel 4.27.1) wurden in einem Kolben unter abwechselnd mehrfach Vakuum Stickstoff gesetzt um Sauerstoff und Wasser zu entfernen. Zu dem Kolben wurde eine sauerstofffreie (1 Stunde mit Stickstoff durchströmt) wässrige Lösung von METAC (1,3 M oder 50 %) dazugegeben. Um die Polymerisation zu initiieren wurden die Filme bei 365 nm ($P = 2\text{ mW/cm}^2$) für die jeweils angegebene Zeit belichtet (Vilber Lourmat Bio-Link BLX cross-linker). Nach der Polymerisation wurden die Filme über Nacht bei Raumtemperatur in Wasser extrahiert, um die nicht kovalent angebotenen Polymere zu entfernen.

4.28.4 Polymerfunktionalisierung mit Methylmethacrylat (MMA)

Die SBDC 3 funktionalisierten mesoporöse Silicafilme (Kapitel 4.27.1) wurden in einem Kolben unter Vakuum-Stickstoff gesetzt um Sauerstoff und Wasser zu entfernen und eine 1,3 M MMA Lösung gelöst in Toluol wurde dazugegeben. Die Lösung wurde für 1 Stunde durch Stickstoffeinleiten, von Sauerstoff befreit, und anschließend bei 365 nm ($P = 2\text{ mW/cm}^2$, Vilber Lourmat Bio-Link BLX cross-linker) für die jeweils angegebene Zeit belichtet. Die Substrate wurden aus der Lösung entfernt und in Toluol für 3 Stunden bei Raumtemperatur extrahiert.

4.28.5 Polymerfunktionalisierung mit Exo-norbornen-5-pentafluorphenylester

Die zu funktionalisierenden inversen Opalmonolagen Herr Prof. Dr. Vogel (FB Grenzflächenverfahrenstechnik, Universität Erlangen, Kapitel 5.4) wurden unter leichten Unterdruck in 20 ml Dichlormethan und $15\text{ }\mu\text{l}$ Trichlorallylsilan eingefüllt, so dass die Filme vollständig bedeckt waren. Nach 10 Minuten wurde die Lösung entfernt und 10 ml Dichlormethan eingefüllt und 3-mal durch einen Zyklus von Vakuum-Stickstoff von Sauerstoff befreit. Anschließend wurden 17 mg des Grubbs 2 Katalysators (Tricyclohexylphosphyl[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene]ruthenium (IV)-dichloride) zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Am nächsten Tag wurde die Lösung abgezogen und der Film wurde mit 3 ml Dichlormethan versetzt und 3-mal durch einen Zyklus von Vakuum-Stickstoff von Sauerstoff befreit. Es wurden 0,4 ml Exo-norbornen-5-pentafluorphenylester 22 dazugegeben und über 3 Tage bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Der Film wurde für 30 Minuten in Dichlormethan extrahiert.

4.28.6 Polymerfunktionalisierung mit 2-Bromoethylmethacrylat

Die mit Benzophenon-4-liponsäureester **11** funktionalisierten Opalmonolagen (Kapitel 4.27.3) wurden in einem Kolben unter Vakuum-Stickstoff gesetzt um Sauerstoff und Wasser zu entfernen und anschließend mit 1 ml 2-Bromoethylmethacrylat gelöst in 3 ml Toluol befüllt und für 1 Stunde durch Stickstoffeinleiten von Sauerstoff befreit. Im Anschluss wurde bei 265 nm für 4 Stunden belichtet. Nicht kovalent gebundenes Polymer wurde durch Extraktion für 30 Minuten in Toluol entfernt.

4.29 Abspaltung der Polymere von den mesoporösen Silicafilmen

Zur Analyse der Polymermasse mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) wurden, die an porösen Filme gebundenen Polymere analog zu einem Protokoll von Genzer et al.⁸¹ von den Oberflächen abgespalten. Dazu wurden 20 Objektträger (jeweils 6,5*2,5 cm), mit Pluronic[®] F127 templatierten mesoporösen Silicafilmen mit SBDC **3** funktionalisiert. Dafür wurde die Silicafilme entweder bei 70 °C für 4 Stunden oder bei Raumtemperatur über Nacht mit 1 mM SBDC **3**-Lösung funktionalisiert (Kapitel 4.27.1). Die Filme wurden danach CO₂-plasmabehandelt^{7,65} (Kapitel 4.12). Die Polymerfunktionalisierung mit PCBMA wurde analog zu Kapitel 4.28.1 und für PMMA analog Kapitel 4.28.4 durchgeführt. Es wurde für die jeweils angegebene Zeit bei 365 nm polymerisiert und danach wie in Kapitel 4.28.1 angegeben extrahiert. Die Polymerabspaltung von den Silicafilmen erfolgte mittels 10 ml 0,04 M Tetra-butylammoniumfluoridlösung (in THF) bei 55 °C für 24 Stunden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Die so erhaltenen Polymere wurden mittels Massenspektroskopie analysiert (Kapitel 4.14).



5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur kontrollierten Polymerisation, der Beeinflussung der ionischen Permselectivität und der Modifizierung unterschiedlicher Monolagen gezeigt und im Detail diskutiert.

5.1 Ein Weg zur besseren Kontrolle der Polymerfunktionalisierung poröser Oberflächen

Um die Eigenschaften einer Pore, wie z.B. die ionische Permselectivität, kontrolliert mit Polymer zu verändern, ist vor allem die Polymermenge und der Ort an dem sich das Polymer im porösen System befindet wichtig. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel eine Variante der kontrollierten radikalischen Polymerisation verwendet, welche die besten Eigenschaften der freien radikalischen Polymerisation und der lebenden Polymerisation kombiniert. Die Vorteile der freien radikalischen Polymerisation sind: die Vielfältigkeit der zu verwendenden Monomere; die leichte Durchführung der Reaktion; und die Unempfindlichkeit der Reaktion gegenüber Verunreinigungen. Die geringe Kontrolle der Reaktion, welche in der lebenden Polymerisation durch die Abwesenheit von Abbruchreaktionen, wie z.B. bimolekulare Terminierung und Übertragung erreicht wird, ist ein großer Nachteil der freien radikalischen Polymerisation. Es gibt drei Arten der kontrollierten radikalischen Polymerisation: die durch Nitroxide vermittelte Polymerisation (NMP);⁸² die ATRP⁸³ und die RAFT.⁸⁴ Bei der NMP und der ATRP startet die Polymerisation zur gleichen Zeit. Dabei bildet sich ein aktives Radikal, welches weiter reagiert und ein stabiles Radikal (NMP, Nitroxidradikal) bzw. ein Deaktivator (ATRP), Kupferhalogenid). Ein anderer Fall ist die RAFT. Bei dieser Polymerisationsart starten die Polymerketten zu unterschiedlichen Zeitpunkten, die Kontrolle der Reaktion kann nur durch Kettenübertragungsreaktionen erreicht werden. Eine Art der Polymerisation, die der RAFT Polymerisation sehr ähnlich ist, ist die Verwendung von Inifertern, wobei diese Moleküle initiieren, übertragen und terminieren. Auch bei den Inifertern nimmt die Polymermolmasse linear mit der Polymerisationszeit zu.¹⁷ Iniferter haben den Vorteil, dass kein zusätzliches Molekül, außer dem Monomer, für die Polymerisation benötigt wird (wie z.B. Initiator), die im Fall poröser Materialien in die Poren gelangen müssten. Deswegen werden im Folgenden Iniferter-initiierte Polymerisationen auf Möglichkeiten und Grenzen einer Polymerisationskontrolle in porösen Filmen untersucht.

5.1.1 Thermische- und lichtinduzierte Polymerisation von CBMA in Poren durch Iniferter

Iniferter können in mehrere Gruppen eingeteilt werden: entweder nach der Initiationsart oder nach der Molekülstruktur. Bei den verwendeten Inifertern kann die Einteilung nach der Initiationsart in thermisch oder photochemisch initiiert erfolgen. Als thermisch initiiender Iniferter wird ein Iniferter mit Thiuramdisulfid-Gruppe (DHTD **8**) verwendet. Dieser Iniferter kann aber auch anhand seiner Struktur als sogenannter C-C Typ bezeichnet werden, da er in zwei identische Radikale zerfällt (Abbildung 5.1). Der Iniferter mit der Dithiocarbamat-Gruppe (SBDC **3**) wird durch Licht initiiert. Dieser Typ wird von Otsu¹⁴ als A-B Typ beschrieben, der in zwei unterschiedlich reaktive Radikale zerfällt. Das reaktive Radikal A auch als R-Gruppe bezeichnet ($\cdot\text{CH}_2$, Abbildung 2.3) initiiert die Reaktion und das weniger reaktive Radikal B auch als Z-Gruppe bezeichnet ($\cdot\text{SC}(\text{CH}_2)=\text{S}$, Abbildung 2.3) transferiert Radikale und bricht die Polymerisation reversibel ab (Abbildung 5.1). Der Photoiniferter (SBDC **3**) wird durch Postgrafting (Kapitel 4.27.1) an die vorher hergestellte poröse Silica Matrix mit der Trimethoxysilangruppe an der inneren- (Porenwand) und der äußeren Oberfläche (d.h. an der Grenzfläche zur Lösung) angebunden. Bei dem thermisch induzierten Iniferter wird noch ein Zwischenschritt benötigt, da der Iniferter keine

Ankergruppe trägt (Abbildung 5.1). Diese Anbindung wird *grafting onto* genannt, wobei das Polymer mit einem *grafting from* von der Oberfläche weg wächst. In dieser Arbeit wird mit die *grafting from* eingesetzt, um einen Zugang in die Poren zu gewährleisten (Größenausschluss zu verhindern) und somit eine möglichst homogene Polymerfunktionalisierung prinzipiell zu ermöglichen. Nach den Anbindun-

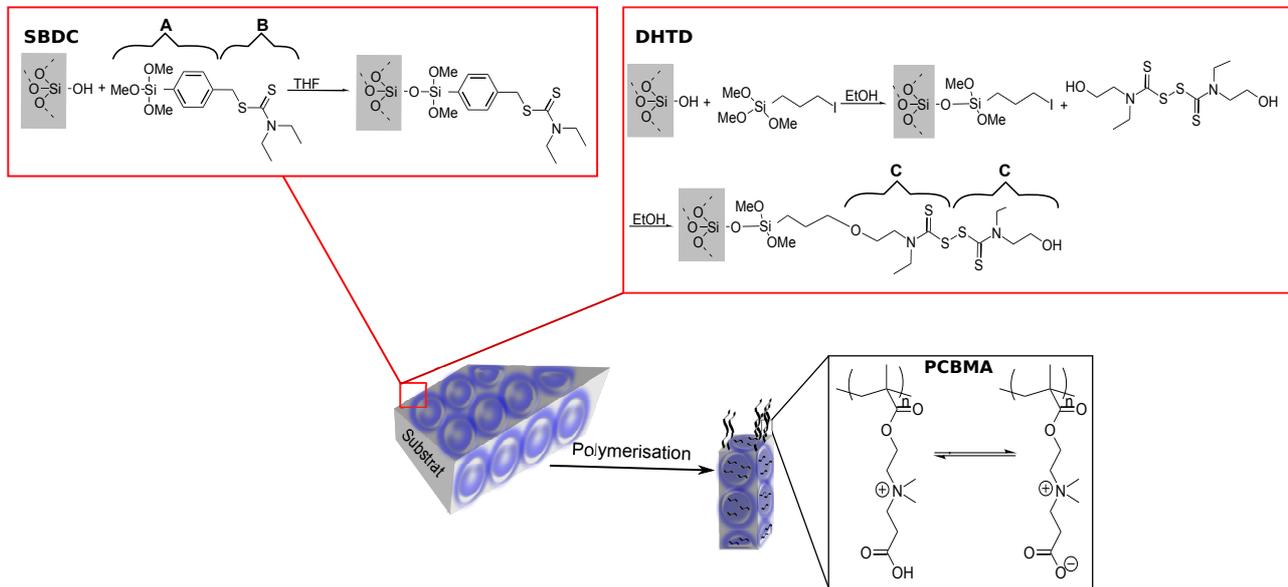


Abbildung 5.1.: Anbindung der Iniferter (SBDC 3, DHTD 8) an die poröse Silicawand mit anschließender Polymerisation von CBMA 14. Die Abbildung wurde teilweise der Publikation entnommen mit Erlaubnis von (Chem. Mater., 2015, 27, 1971) Copyright 2015 American Chemical Society.

gen der Iniferter an die poröse Matrix wird durch Belichtung (SBDC 3) oder durch Erhitzen (DHTD 8) die Polymerisation gestartet. Es wird hauptsächlich das Monomer CBMA 14 polymerisiert, welches von einem kationischen Ladungszustand, durch Veränderung des pH-Wertes ins basische, zu einem Zwitterion geschaltet werden kann. Die Schaltung der Ladung ist besonders interessant zur Steuerung der ionische Permselectivität in Mesoporen (Kapitel 5.2). Zudem sind zwitterionisch funktionalisierte Grenzflächen im Hinblick auf ihre Antifoulingeneigenschaften interessant.²⁹ Beides könnte langfristig, z.B. für Membrananwendungen, relevant sein.

Nachweis der Iniferterfunktionalisierung

Nach Anbindung der Iniferter DHTD 8 oder SBDC 3 an das mesoporöse Silica (Kapitel 4.27) werden von den Filmen XP-Spektren (Kapitel 4.9) aufgenommen, um die Elemente, die vom Iniferter stammen, nachzuweisen. Als Referenz wird ein unbehandelter mesoporöser Silicafilm (Templat Pluronic[®] F127) gemessen. Aus dem Spektrum ist ersichtlich, dass für mesoporöses Silica (Abbildung 5.2, schwarze Linie) die erwarteten Elemente Silizium (100, 150 eV) und Sauerstoff (530 eV) gemessen werden können. Die Elemente wie Stickstoff (400 eV), die nur vom Iniferter stammen können, sind wie erwartet nicht nachweisbar (Abbildung 5.2, schwarze Linie). Weiterhin konnte Kohlenstoff (280 eV) und Natrium (1070 eV) nachgewiesen werden. Natrium (1070 eV) ist ein Bestandteil der verwendeten Glaträger (Abbildung 5.2, schwarze Linie). Das Kohlenstoff (280 eV), stammt sehr wahrscheinlich von Verunreinigungen der Oberfläche mit Kohlenwasserstoffen. Diese vier Elemente werden auch in den gemessenen Spektren, den mit Inifertern modifizierte mesoporöse Silicafilme nachgewiesen, wobei der Kohlenstoff (280 eV) in diesen Fällen auch von den Inifertern (SBDC 3 bzw. DHTD 8) stammen kann. Für den Photoiniferter SBDC 3 (Abbildung 5.2, orange und rote Linie) wird weiterhin eine Detektion von Schwefel (168 eV) und Stickstoff (400 eV) erwartet. Jedoch konnte nur eine geringe Menge Stickstoff (400 eV, Tabelle 5.1), bei einer

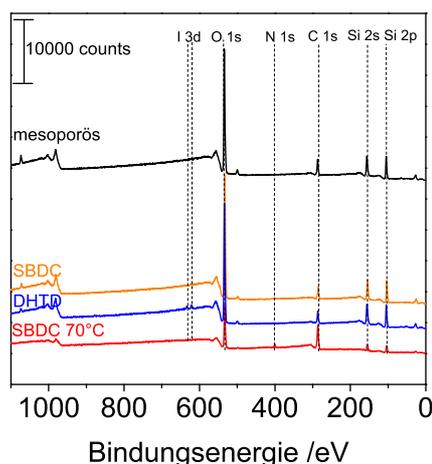


Abbildung 5.2.: XP-Spektren von mesoporöser Silica (schwarz) und mesoporöser Silica, welches mit SBDC **3** bei Raumtemperatur (orange) oder 70 °C (rot) und DHTD **8**, gebunden bei Raumtemperatur (blau), funktionalisiert wird. Die Messungen wurden von Herr Kopp (AK Prof. Hess, FB Chemie, TU-Darmstadt) durchgeführt. Die Abbildung wurde ebenfalls in (Chem. Mater., 2015, 27, 1971) Copyright 2015 American Chemical Society publiziert.

Anbindung bei Raumtemperatur, nachgewiesen werden, sodass das Signal in Abbildung 5.2 (orange Linie) nicht zu erkennen ist. Erst bei einer Erhöhung der Anbindungstemperatur von Raumtemperatur auf 70 °C (Abbildung 5.2, rote Linie) kann ein deutliches Signal des Stickstoffs (400 eV) gemessen werden. Allerdings kann Schwefel (168 eV) kaum detektiert werden (Tabelle 5.1). Dies stimmt mit Beobachtungen in der Literatur²⁶ zu Anbindung von SBDC **3** an Oberflächen überein. In der Literatur wird das nicht detektieren des Schwefels (168 eV) damit begründet, dass der Siliziumpeak (150 eV) den Schwefelpeak bei 168 eV überdeckt. In Tabelle 5.1 sind die bestimmten Elementverhältnisse zusammengefasst. Es ist zu erkennen (Tabelle 5.1, SBDC **3** 70 °C), dass Schwefel (168 eV) nicht im erwarteten (Iniferterstruktur, Abbildung 5.1) Elementverhältnis von 1:2 zu dem Element Stickstoff (400 eV) vorliegt. Dies könnte mit der Überdeckung des Schwefelsignals (168 eV) begründet werden, damit wäre die bestimmte Inifertermenge nur abhängig vom Stickstoff (400 eV). Jedoch passt das Verhältnis von Stickstoff (400 eV) zu Kohlenstoff (280 eV) sehr gut zur Molekülstruktur des Iniferters (1 N : 11,8 C, Tabelle 5.1, SBDC **3**). Nach der Molekülstruktur (Abbildung 5.1) sollte das Verhältnis 1 N : 12 C sein. Um eine Abschätzung der Anbindungsichte (*grafting density*) des Iniferters an das Silizium zu bekommen, wird trotz der möglichen Signalüberlappung von Schwefel (168 eV) in das Silizium (150 eV) das Verhältnis von Stickstoff (400 eV) zu Silizium (100, 150 eV) betrachtet, da das Silizium (100, 150 eV) nur von der Matrix und der Stickstoff (400 eV) nur von dem Iniferter stammen kann. Nach Anbindung von SBDC **3** bei Raumtemperatur ist das Verhältnis 1 N: 29,5 Si und nach der Anbindung bei 70 °C ist das Verhältnis 1 N: 3,3 Si (Tabelle 5.1). Aus diesen Verhältnissen kann keine Anbindungsichte berechnet werden, da die bestimmte Siliziummenge, die Gesamtmenge und nicht nur das an der Oberfläche befindliche Silizium beinhaltet. Aber dadurch, dass die Si-O Bindungslänge 0,162 nm beträgt, kann ein Abstand zwischen den Inifertergruppen berechnet werden, der bei Anbindung bei Raumtemperatur bei 5,4 nm und bei Anbindung bei 70 °C bei 0,56 nm liegt. Hinzufügend kann gezeigt werden, dass die Anbindungsichte mit Erhöhung der Anbindungstemperatur zunimmt.

Im Vergleich dazu, wird eine Anbindungsichte von $0,22 \pm 0,04$ Moleküle/nm² für SBDC **3** (Anbindungstemperatur 70 °C) mittels TGA bestimmt. Dabei beträgt der Abstand zwischen den Inifertergruppen 2,13 nm und ist liegt zwischen den berechneten Abständen die mittels XPS (0,56 nm bzw. 5,4 nm) bestimmt werden konnten. Dabei wird eine Gleichung aus der Literatur⁴³ verwendet, bei der mit Hilfe des Massenverlustes und der spezifischen Oberfläche (Gleichung 4.9) die Anbindungsichte berechnet werden kann. Die spezifische Oberfläche wird mittels Gasadsorption (Kr-Brunauer-Emmett-Teller (BET), 87 °C) gemessen. Die genauen Werte werden in Kapitel 5.1.2 beschrieben. Die TGA Messungen zeigen

einen Massenverlust von 5 ± 1 % für die SBDC 3 funktionalisierten Silicafilme (Anbindungstemperatur 70 °C), welches wie bei XPS eine relativ geringe Anbindungsichte des Iniferters zeigt.

Tabelle 5.1.: Ergebnisse der XPS-Messungen. Die Messungen wurden von Herr Kopp (AK Prof. Hess, FB Chemie, TU-Darmstadt) durchgeführt.

	C 1s 280 eV /at%	O 1s 530 eV /at%	N 1s 400 eV /at%	S 2p 168 eV /at%	I 3d 620 eV /at%	Si 2p 150 eV /at%	Na 1s 1070 eV /at%	Cl 2s 260 eV /at%	Si:N	Si:I
meso- porös	18,3	53,7				25,0	2,9			
SBDC	16,1	54,5	0,9			26,6	1,9		29,5:1	
DHTD	14,4	54,9			0,5	28,5	1,7			57:1
SBDC 70 °C	48,3	30,6	4,1	1,2		13,7	1,0	1,2	3,3:1	

Bei der Anbindung des thermisch induzierenden Iniferters DHTD 8 wäre auch eine Detektion von Schwefel und Stickstoff zu erwarten (Abbildung 5.1). Beide Elemente konnten bei der Messung nicht nachgewiesen werden (Abbildung 5.2, blaue Kurve, Tabelle 5.1). Allerdings wird das Element Iod (630 eV) nachgewiesen (Tabelle 5.1), was darauf hindeutet, dass nach der Anbindung des Iodpropyltrimethoxysilanes (Abbildung 5.1) die Umsetzung mit dem DHTD 8 nicht komplett abgelaufen ist. Mithilfe der TGA konnte analog zu SBDC 3 für DHTD 8 eine Anbindungsichte von $0,14 \pm 0,03$ Moleküle/nm² berechnet werden. In der Literatur sind Anbindungsichten von $0,2^8$ - $0,9^6$ Moleküle/nm² für Polymerketten an mesoporöses Silica angegeben. Somit passen die gemessenen Werte für SBDC 3 und DHTD 8 mit den Literaturwerten überein. Nach erfolgreicher Modifizierung der Oberfläche wird der Kontaktwinkel gemessen, dabei sollte die Oberfläche durch Anbindung des Iniferters hydrophober werden. Bei jeder Anbindung stieg der Kontaktwinkel deutlich an (Tabelle 5.2). Wenn die unterschiedlichen Kontaktwinkel für SBDC 3 beobachtet werden, wird ein Anstieg des Kontaktwinkels bei Anbindung des Iniferters bei erhöhter Temperatur beobachtet und ein deutlich niedriger Kontaktwinkel bei Entfernung des Iniferters an der äußeren Oberfläche durch eine CO₂-Plasmabehandlung (Abbildung 5.8). Durch die Messung des Kontaktwinkels sind keine detaillierten Aussagen möglich, da bei der Anbindung nicht nur die Funktion sondern auch die Struktur verändert werden kann.

Tabelle 5.2.: Ergebnisse der dynamischen Kontaktwinkelmessung bevor (mesoporös) und nach (SBDC 3 bw. DHTD 8) der Funktionalisierung mit Iniferters.

	Adv /°	Rec /°
mesoporös	26± 1	20± 1
SBDC	76± 7	46± 1
SBDC 70 °C	94± 6	51± 5
SBDC plasma 70 °C	52± 4	23 ± 2
DHTD	81± 1	55± 1

Um den Einfluss der Anbindungsichte des Photoiniferters SBDC 3 und damit auch die Rauigkeit der Oberfläche zu untersuchen wurden AFM-Messungen, zum einem von einem unmodifizierten mesoporösen Film templatiert mit Pluronic® F127 (Abbildung 5.3 a) und zum anderen von PCBMA (1,3 M) funktionalisierten mesoporösen Silicafilm, durchgeführt. Dabei wird SBDC 3 bei Raumtemperatur (Abbildung 5.3 b) und bei einer erhöhten Temperatur von 70 °C (Abbildung 5.3 c) angebunden. Zu erwarten ist, dass die unmodifizierte Oberfläche sehr gleichmäßig und hart sein sollte und mit der Polymerfunktionalisierung die Oberfläche rauer und weicher wird, da die Polymerketten nicht alle die gleiche Länge und gleichmäßige Abstände haben. Des Weiteren sollte mit geringerer Anbindungsichte (Anbindung bei Raumtemperatur) die Oberfläche weniger gleichmäßig sein, da zwischen den Polymerketten größere

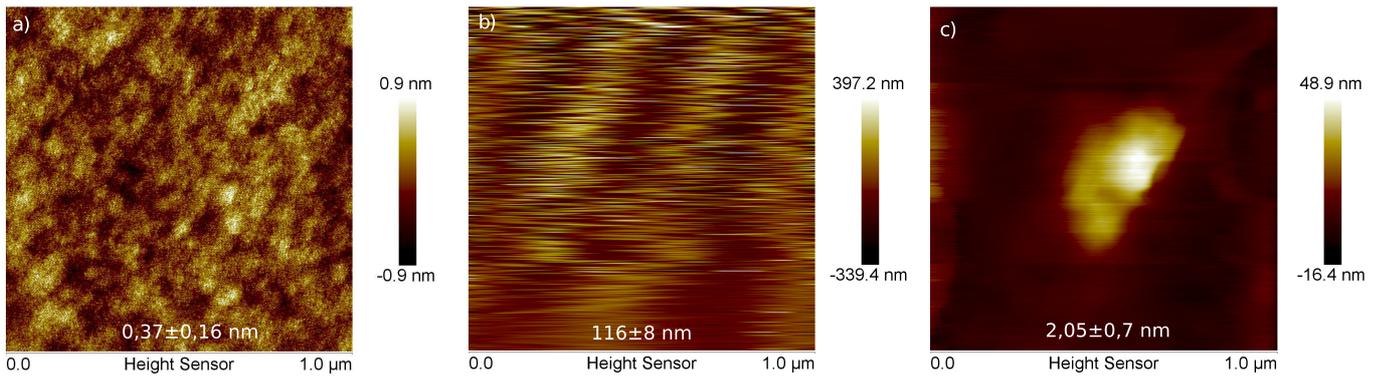


Abbildung 5.3.: a) AFM Bilder von mesoporösen Silica templatiert mit Pluronic® F127, welches mit SBDC **3** b) bei Raumtemperatur oder c) bei 70 °C funktionalisiert und mit CBMA **14** (1,3 M) funktionalisiert wird. a) Die Messungen werden in Wasser durchgeführt. Dabei haben die Oberflächen eine Rauigkeit von $0,37 \pm 0,16$ nm und c) $2,05 \pm 0,7$ nm. Die Messungen wurden von Herrn Dr. Dietz (AK Prof. Stark, FB Materialwissenschaften, TU-Darmstadt) durchgeführt.

Abstände zu erwarten sind. Der unveränderte mesoporöse Film hat eine Rauigkeit von $0,37 \pm 0,16$ nm auf einer gemessenen Fläche von $1 \mu\text{m}^2$ (Abbildung 5.3 a). Damit ist die Oberfläche sehr gleichmäßig und passt mit dem Literaturwert⁵ von 0,24 nm gut überein. Weiterhin konnte nur von diesem Film ein DMT Modulus von 300 MPa bestimmt werden, da bei den anderen Filmen das Polymer in Wasser sehr stark aufquillt und dadurch zu weich für eine Bestimmung mit dem DMT Modulus wird. Nach den XPS Messungen (Tabelle 5.1) sollte bei 70 °C mehr Iniferter angebunden werden und damit nach vollständiger Polymerfunktionalisierung die Rauigkeit geringer sein als bei Anbindung bei Raumtemperatur. Diese Erwartung spiegelt sich in den erhaltenen Messergebnissen wider, in denen eine Rauigkeit von $2,05 \pm 0,7$ nm nach SBDC **3** Anbindung bei 70 °C (Abbildung 5.3 c) und von 116 ± 8 nm nach Anbindung von SBDC **3** bei Raumtemperatur (Abbildung 5.3 b) bestimmt werden.

Vergleich zwischen thermisch (DHTD) und lichtinduzierter (SBDC) Polymerisation

Im folgenden dienen SBDC **3** und DHTD **8** funktionalisierte poröse Silicafilme zur Untersuchung der Polymerfunktionalisierung von porösen Silicafilmen in der räumlichen Beschränkung von Poren. Dazu wird die Polymermenge gegen die Polymerisationszeit ausgewertet. Dies könnte mit der Bestimmung des Massenverlustes per TGA geschehen, da aber mindestens 10 Filme für die Bestimmung des Massenverlustes für eine Polymerisationszeit benötigt werden, ist diese Art der Bestimmung der Polymermenge nicht praktikabel. Aus diesem Grund wird die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} (Abbildung 5.4) im IR bestimmt, da diese mit der Polymermenge korreliert. Hierbei wird pro Messung 1 Substrat benötigt. Der Film wird dabei abgekratzt und mittels IR gemessen. Dabei wird die Si-O-Si Valenzschwingung bei 1070 cm^{-1} von der mesoporösen Matrix (Abbildung 5.4, schwarze Linie) auf eine Absorption von 1 normiert, damit die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} , die vom Polymer PCBMA stammen, verglichen werden kann. Wie in Abbildung 5.4 zu sehen ist, nimmt die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} vom PCBMA mit fortschreitender Polymerisationszeit zunächst zu. Mit den Inifertern sollte die Polymerisation im Idealfall kontrolliert verlaufen, was einen linearen Anstieg der Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} mit der Polymerisationszeit zur Folge haben sollte. Nach den Messungen (Abbildung 5.4, blau) kommt es für DHTD **8** funktionalisierte mesoporöse Silicafilme, bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C, schon nach 40 Minuten zu einer konstanten Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} von 0,06 (Abbildung 5.4, blaue Rauten), was auf einen Abbruch der Polymerisation hindeutet. Im Fall der Funktionalisierung mit SBDC **3** (Iniferteranbindung Raumtemperatur) und Polymerisation unter Belichtung bei 365 nm nimmt die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} auf 0,25 zu. Nach 120 Minuten stagniert auch hier die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} , was einen Abbruch der Polymerisation in-

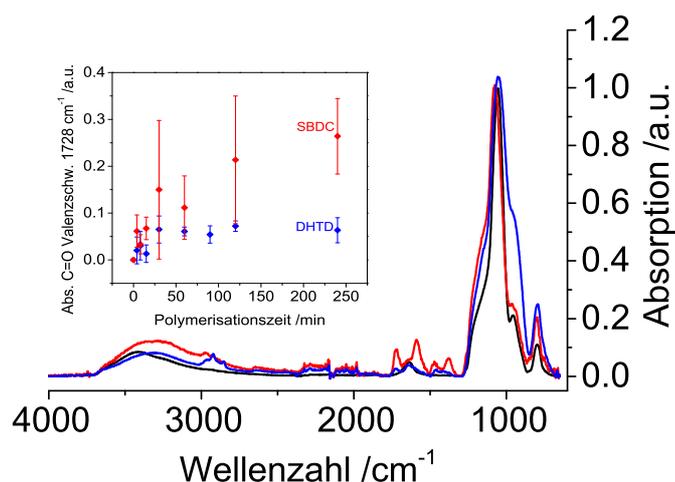


Abbildung 5.4.: IR Spektrum von nicht Plasma behandelten mesoporösen Silica (Templat Pluronic® F127) bevor (schwarze Linie) und nach Polymerisation von CBMA **14** (0,3 M) mit DHTD **8** (blau) bei 60 °C und SBDC **3** (rot) bei 365 nm. Eingerückt: die zeitabhängige Polymerisation, die Polymermenge wird über die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm⁻¹, für DHTD **8** (blaue Rauten) und SBDC **3** (rote Rauten) bestimmt. Die Fehlerbalken resultieren von mehreren IR Messungen. Abbildung wurde von der eigenen Publikation entnommen mit Erlaubnis von (Chem. Mater., 2015, 27, 1971) Copyright 2015 American Chemical Society. Die Original IR-Daten werden in Abbildung A.5 dargestellt.

diziert. In der Literatur⁷⁵ konnte auch schon beobachtet werden, dass vor allem bei Iniferter-initiierten Polymerisationen an planaren Oberflächen es nach einer gewissen Zeit zu Abbruchreaktionen kommt. Außerdem nimmt die Standardabweichung, die aus 2-3 Messwerten pro Substrat bestimmt wird, mit der Polymerisationszeit zu, was auf eine ungleichmäßige Verteilung der Polymerketten hindeutet. Zudem zeigen die Ergebnisse im Vergleich zwischen DHTD **8** (Abbildung 5.4, blaue Rauten) und SBDC **3** (Abbildung 5.4, rote Rauten) (beide angebunden bei Raumtemperatur) initiierte Polymerisation, dass bei SBDC **3** mehr Polymer (Absorption der C=O Valenzschwingung 0,25, Abbildung 5.4, rot Rauten) entsteht. Dies deutet entweder auf eine unterschiedliche Energiezufuhr oder auf unterschiedliche Anbindungsichten (Tabelle 5.1) der Iniferter hin. Da bei der thermischen Polymerisation mit DHTD **8** weniger Polymer entsteht (Absorption der C=O Valenzschwingung 0,05) und die Polymerisation schon nach 40 Minuten abbricht wird für die folgenden Polymerisationen nur noch der Photoiniferter SBDC **3** verwendet.

Somit lässt sich das Kapitel mit folgenden Kernaussagen zusammenfassen:

- Die Iniferter können erfolgreich an die Silicaoberfläche angebunden und mittels XPS und Kontaktwinkel nachgewiesen werden.
- Mit TGA-Messungen kann eine Anbindungsichte von $0,22 \pm 0,04$ Moleküle/nm² für SBDC **3** und $0,14 \pm 0,03$ Moleküle/nm² für DHTD **8** bestimmt werden. Mit Hilfe der XPS konnte ein Verhältnis von 1 N : 3,3 Si bei der Anbindung des Iniferters SBDC **3** bei 70 °C oder von 1 N : 29,5 Si bei Anbindung bei Raumtemperatur bestimmt werden.
- Bei der Polymerisation von CBMA **14** mit SBDC **3** bzw. DHTD **8** (Anbindung bei Raumtemperatur) funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen entsteht mehr PCBMA unter Verwendung von SBDC **3** als Iniferter.
- Die Polymerisation bricht für beide Polymerisationen bei 40 (DHTD **8**) bzw. 120 Minuten (SBDC **3**) ab und die Polymermenge nimmt danach nicht mehr weiter zu.

5.1.2 Einfluss der Porengrößen

Um den Einfluss der Porengröße bzw. Porosität und Porenkonnektivität auf die Polymerisationskinetik zu untersuchen werden in dem nächsten Kapitel drei unterschiedliche Template verwendet, welche die Porengröße beeinflussen. Die unterschiedliche Template^{39,85} bilden Mizellen, welche unterschiedliche Größen haben. Mit den entstehenden Mizellen wird sowohl die Porengröße, Porenstruktur, Porosität als auch die räumliche Beschränkung der Pore vorgegeben. Dabei sollte bei kleinen Porengrößen die räumliche Beschränkung stark sein und so sollte der Platz in der Pore für das entstehende Polymer sehr gering sein. Mit der Vergrößerung des Porendurchmessers wird die räumliche Beschränkung geringer, was bei Verwendung von Inifertern, einen linearen Anstieg der Polymerisation erwarten lässt. Weiterhin hat nicht nur die Porengröße sondern auch die Porosität, die Porenkonnektivität, die Schichtdicke und die Raumgruppe der porösen Silicafilme Einfluss auf die gesamte Polymermenge. Diese Parameter können bei der Herstellung der porösen Silicafilme durch Veränderung der Luftfeuchtigkeit; der Temperatur;⁸⁶ der Ziehgeschwindigkeit;⁸⁷ des Verhältnis zwischen Templat und Metalloxid⁸⁶ beeinflusst werden. In dieser Arbeit werden diese Parameter nicht verändert. Lediglich das Templat selber wird variiert. Dabei werden CTAB (Porendurchmesser < 3 nm), Pluronic[®] F127 (Porendurchmesser < 8 nm) und PS-NP (Durchmesser 115 nm) eingesetzt.

Untersuchung der unterschiedlich porösen Silicafilme

Die verwendeten porösen Filme werden zuerst mit Hilfe von Krypton Gasadsorption (BET)-, Ellipsometrie- und Elektronenmikroskopiemessungen untersucht. Es werden, wie oben erwähnt, drei unterschiedliche Template verwendet. Bei dem ersten Templat handelt es sich um PS-NP (Kapitel 4.25, Abbildung 5.5 a), die eine Größe von 115 nm haben. Die Schichtdicke der so templatierten Filme ist wesentlich höher als bei den mesoporösen Filme und beträgt ca. 1 μm , welche mit einem Profilometer bestimmt werden konnten. Die PS-NP werden umlagert mit Silica-Nanopartikel, welche gut in der Abbildung 5.5 a sichtbar sind. Anschließend werden die PS-NP bei 500 °C (Kapitel 4.26) entfernt. Die gesamte innere Oberfläche ist wesentlich kleiner als bei den mesoporösen Silica (Templat Pluronic[®] F127, Abbildung 5.5 b) und wird auf Basis von REM Bildern auf 132-265 m^2/g berechnet. Das zweite verwendete Templat ist Pluronic[®] F127 (Abbildung 5.5 b), welches ein kommerziell erhältliches, nichtionisches Blockcopolymer bestehend aus Ethylenoxid und Propylenoxid ist.

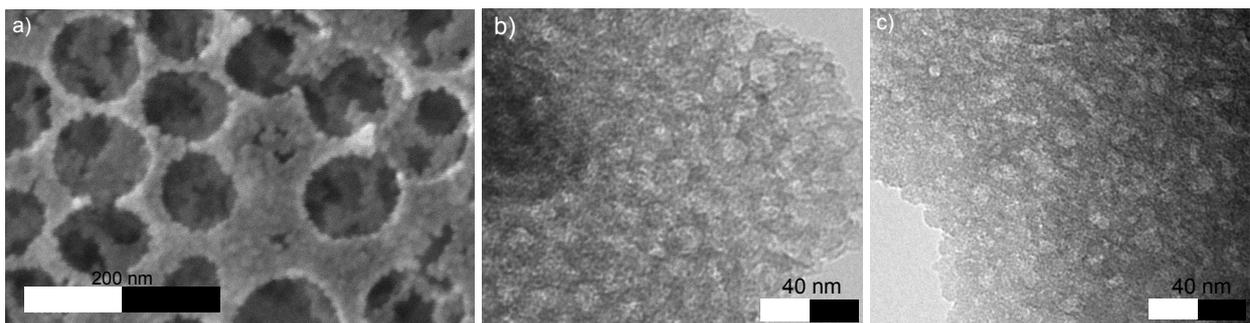


Abbildung 5.5.: a) REM Bild von einem Polystyrol templatierten porösen Silicafilm. b) TEM Bild von Pluronic[®] F127 und c) CTAB templatierten mesoporösen Silicafilme.

Bei diesen Template liegt die Porengröße in Bereich von 7-3 nm. Die Poren haben dabei eine elliptische Form, welche mit Hilfe der Röntgenreflektometrie (XRR) (Kapitel 5.1.3) bestimmt werden konnten. Mit Hilfe der Ellipsometrie konnte eine Schichtdicke von 150-250 nm und eine Porosität von 40-50 vol% (Literaturwert 45 vol%⁶²) bestimmt werden. Darüber hinaus konnte durch Gasadsorption (BET) (Messungen wurden von der Firma Quantachrome durchgeführt) Adsorptionskurven mit Krypton bei 78 K (Kapitel 4.11) eine Fläche von 36 m^2 pro 1 m^2 Substratoberfläche bestimmt werden, da diese Messun-

gen aber mit mesoporösen Silica auf Substraten durchgeführt wird mussten noch das genaue Gewicht des mesoporösen Silicas bestimmt werden. Durch Messungen mit einer Mikrowaage konnte ein Substratgewicht von $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bestimmt werden, was dann eine Oberfläche von $440 \text{ m}^2/\text{g}$ entspricht. Für das dritte Templat CTAB (Abbildung 5.5 c), welches ein kommerziell erhältliches, kationisches Tensid ist, konnte eine Porengröße von 3 nm in der Porenmitte und 1 nm bei den Übergängen der Poren bestimmt werden.⁸⁸ Es wird eine Schichtdicke von 150-250 nm, eine Porosität von 15-20 vol% (Literaturwert 15 vol%⁸⁹) und mittels Gasadsorption (Firma Quantachrome) eine Oberfläche von $690 \text{ m}^2/\text{g}$ gemessen. Die Filme, die mit CTAB als Templat hergestellt werden, besitzen eine Mikroporosität von 30 vol%, die mittels Gasadsorption bei 87 K mit Krypton als Analysegas gemessen werden.

Polymerfunktionalisierung bei unterschiedlichen Porengrößen

In Arbeiten von Matyjaszewski et al.⁸ wird für ATRP in porösen Silicapulvern nach Degrafting und Analyse mittels GPC ein kontrolliertes Polymerkettenwachstum für Poren $> 10 \text{ nm}$ beobachtet. Somit wird erwartet, dass die Iniferter-initiierte Polymerisation in PS-NP templatierten 100 nm Poren kontrolliert verlaufen kann. Für die beiden porösen Filme mit Porengrößen von 3 und 8 nm muss dies nicht der Fall sein. Nichtsdestotrotz sollte zumindest für Pluronic[®] F127 templatierte Mesoporen die Polymermenge in gewissen Grenzen einstellbar sein. Zur Untersuchung des Porengrößeneinflusses wird die Polymerisation von CBMA 14 in Abhängigkeit der Porengröße und der Reaktionszeit untersucht. Dazu wird die Polymermenge auf Basis der C=O Valenzschwingungsbande bei 1728 cm^{-1} mittels IR Messungen in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die unterschiedlichen porösen Filme untersucht. Um alle Parameter abgesehen von der Porengröße und -struktur gleich zu halten wird die gleiche Monomerkonzentration, das gleiche Monomer und die gleiche Anbindung des Iniferters für alle Polymerisationen gewählt. Dafür wird der Iniferter SBDC 3 bei Raumtemperatur angebunden (Kapitel 4.27.1, Abbildung 5.2) und mit dem Monomer CBMA 14 (0,3 M in Wasser) polymerisiert. Dabei kann für die drei Porengrößen (Abbildung

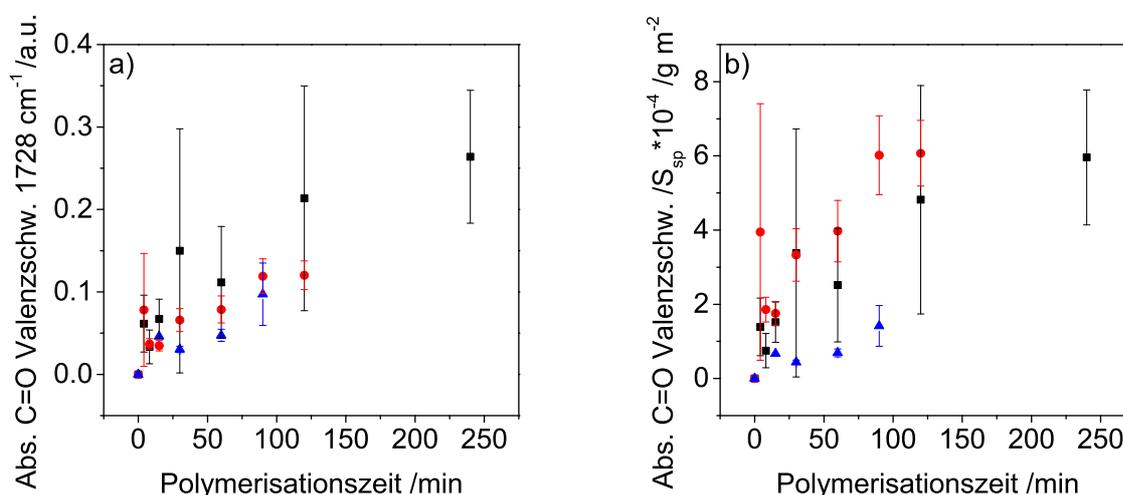


Abbildung 5.6.: a) Gemessene Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} des PCBMA für SBDC 3 lichtinduzierte Polymerisation von CBMA 14 (0,3 M). b) Die gemessene Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} von a) geteilt durch die bestimmte Oberfläche (Kapitel 5.1.2). [Legende: CTAB (blaue Dreiecke), Pluronic[®] F127 (schwarze Quadrate) und Polystyrol Nanopartikel (rote Kreise) templatierte poröse Silicafilme]. Alle IR Spektren wurden auf die Absorption der Si-O-Si Valenzschwingung bei 1070 cm^{-1} normiert. Die Fehlerbalken resultieren aus Mehrfachmessungen. Die Messungen wurden, unter meiner Betreuung, in der Hilfswissenschaftlichen Arbeit von Frau Herzog erstellt. Abbildung wurde von der eigenen Publikation entnommen mit Erlaubnis von (Chem. Mater., 2015, 27, 1971) Copyright 2015 American Chemical Society. Die Original IR-Daten werden in Abbildung A.6 dargestellt.

5.6 a) die im Rahmen des Fehlers vergleichbare Polymermenge (Absorption der C=O Valenzschwingung

0,1) gemessen werden. Weiterhin bricht die Polymerisation für alle drei Porengrößen nach ca. 120 Minuten ab, was an der nicht weiter zunehmenden Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} zu erkennen ist. Wenn nun die innere Gesamtoberfläche (S_{sp}) aus BET Messungen mit berücksichtigt wird (PS-NP $265\text{ m}^2/\text{g}$, Pluronic[®] F127 $440\text{ m}^2/\text{g}$, CTAB $690\text{ m}^2/\text{g}$) und die gemessenen Absorptionen der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} dadurch dividiert werden (Abbildung 5.6 b), hat das mesoporöse Silica mit Porengrößen von $< 3\text{ nm}$ (CTAB) die geringste Absorption der C=O Valenzschwingung pro spezifischer Oberfläche von $1,2 \cdot 10^{-4}\text{ g}/\text{m}^2$ (Abbildung 5.6 b, blaue Dreiecke) von den drei verwendeten Porengrößen. Die Silicafilme templatiert mit Pluronic[®] F127 und Polystyrol Nanopartikeln haben eine höhere Absorption der C=O Valenzschwingung pro Gesamtoberfläche von $6 \cdot 10^{-4}\text{ g}/\text{m}^2$ nach 120 Minuten aber mit großen Fehlerbalken (Abbildung 5.6 b, schwarze Quadrate und rote Kreise). Nach dem vorhandenen Platz in der Pore sollte PS-NP eine wesentlich höheren Absorption der C=O Valenzschwingung als Pluronic[®] F127 haben, aber Pluronic[®] F127 besitzt die größere innere Oberfläche. Somit scheinen diese beiden Parameter so zu sein, dass für beide templatierten Silicafilme, die gleiche Menge Polymer pro Fläche erreicht wird. Obwohl CTAB die größte innere Oberfläche von den drei Templaten hat ist die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} (Abbildung 5.6 b) wesentlich geringer. Somit zeigt sich, dass die Porengröße nicht der einzige Parameter ist, der die Polymerisation beeinflusst sondern das Porenzugänglichkeit, Porenverknüpfung und Porosität, die für CTAB sehr gering ist, die gesamte Polymermenge stark beeinflusst.

Allerdings kann bei IR-Messungen nur die Gesamtmenge des Polymers im Vergleich zu Silicamenge gezeigt werden. Eine Unterscheidung zwischen Polymer, welches in den Poren bzw. Polymer, welches auf der planaren äußeren Oberfläche gebunden ist, kann nicht erfolgen. Genauere Informationen zu dem Polymerwachstum in der Pore als auch an der äußeren Oberfläche wäre sehr hilfreich für das Verständnis des Polymerisationsverlaufs. Mit Hilfe von Ellipsometriemessungen (Kapitel 4.1) kann die Schichtdickenzunahme durch Polymerisation (Abbildung 5.7 b) sowie die Änderung des Brechungsindex, die mit dem Füllgrad (Abbildung 5.7 a) korreliert, bestimmt werden, wobei die Parameter voneinander abhängig sind. Um die Polymermenge eines mesoporösen Silicafilm mit einer planaren Oberfläche vergleichen zu können, wird jeder Polymerisationsreihen für jede Polymerisationszeit ein planarer Wafer (Kapitel 4.27.1) in demselben Reaktionskolben, wie die mesoporösen Silicafilme mit Polymer funktionalisiert (Abbildung 5.7 c). Dabei sind die Bedingungen der Iniferteranbindung identisch zu den mesoporösen Filmen. Damit die Messungen mit den IR Messungen verglichen werden können, sind die porösen Silicafilme (Substrat Wafer) in den gleichem Kolben (gleichen Polymerisationszeit), wie die verwendeten Substraten (Glas) für die IR Messungen, belichtet worden.

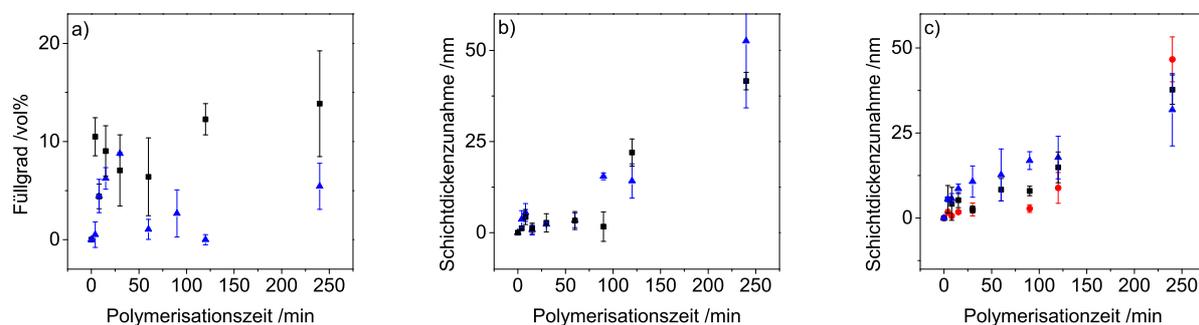


Abbildung 5.7.: a) Zunahme des Füllgrades, b) der Schichtdicke für einen PCBMA (0,3 M) funktionalisierten mesoporösen Silicafilm für unterschiedlichen Zeiten. c) Zunahme der Schichtdicke für einen planaren Siliziumwafer zeitabhängig polymerisiert mit CBMA 14 (0,3 M). [Legende: CTAB (blaue Dreiecke), Pluronic[®] F127 (schwarze Quadrate) und Polystyrol Nanopartikel (rote Kreise) templatierte poröse Silicafilme]. Die Messungen wurden, unter meiner Betreuung, in Frau Herzog's Hilfswissenschaftlichen Arbeit erstellt. Abbildung wurde von der eigenen Publikation entnommen mit Erlaubnis von (Chem. Mater. 2015, 27, 1971) Copyright 2015 American Chemical Society. Die Original Ellipsometriedaten sind in Tabelle A.4, A.5, A.6, A.7 und A.8 zu finden.

In Abbildung 5.7 a wird der zunehmende Füllgrad mit der Polymerisationszeit aufgezeichnet, dabei werden die beiden unterschiedlichen Porengrößen, die durch die Template Pluronic[®] F127 (schwarz) und CTAB (blau) vorgegeben sind, dargestellt. Für Pluronic[®] F127 beträgt der maximale Füllgrad 15 vol% und für CTAB 7 vol%, welche relativ gering sind und schon nach 15 Minuten erreicht wird (Abbildung 5.7 a). In beiden Fällen nimmt nach 15 Minuten der Füllgrad mit zunehmender Polymerisationszeit nicht mehr weiter zu, was auf den Abbruch der Polymerisation hindeutet. Obwohl bei den mit CTAB templatierten Silicafilmen der Füllgrad für 60-120 Minuten nur bei 1-3 vol% liegen und damit nicht zu den restlichen Werten passen, die bei 5-7 vol% liegen. Dies ist unterschiedlich zu den IR Messungen, die auf einen Abbruch ab 120 Minuten hindeuten (Abbildung 5.6 a). Wobei zu berücksichtigen ist, dass hier Polymer innen und außen detektiert wird. In Abbildung 5.7 b wird die Schichtdickenzunahme mit der Polymerisationszeit, von den gleichen Silicafilmen, die für den Füllgrad gemessen werden, gezeigt. Dabei besteht kein großer Unterschied zwischen Pluronic[®] F127 und CTAB (Abbildung 5.7 b). Interessant ist, dass die Schichtdicke bis 60 Minuten kaum zunimmt und danach bis auf 50 nm in 240 Minuten Reaktionszeit zunimmt (Abbildung 5.7 b). Als Referenz werden planare Siliziumwafer in die Kolben der in Abbildung 5.7 a, und b gezeigten Filme dazugelegt (Abbildung 5.7 c). Bei diese planaren Oberflächen gibt es keinen signifikanten Unterschied in der Schichtdickenzunahme zwischen den beiden Polymerfunktionalisierung in Gegenwart von mesoporösen CTAB templatierten oder mesoporösen Pluronic[®] F127 templatierten Filmen (Abbildung 5.7 c, blau und schwarz). In beiden Fällen (Abbildung 5.7 b, blau und schwarz) nimmt die Schichtdicke linear mit Zeit auf 50 nm zu, was im Rahmen des Fehlers der Beobachtung auf porösen Filmen (Abbildung 5.7 b) entspricht. Damit zeigt sich ein Unterschied zum mesoporösen Silica, bei denen erst nach 90 Minuten die Polymermenge stark zunimmt (Abbildung 5.7 b). Aus dem Unterschied zwischen Füllgrad und Schichtdickenzunahme auf der äußeren Oberfläche bei vergleichbarer Schichtdickenzunahme auf planaren Oberflächen lässt sich schlussfolgern, dass die Polymerisation in den Poren nach wenigen Minuten abbricht (Abbildung 5.7 a) und im Anschluss die Polymerisation nur noch an der äußeren Oberfläche stattfindet (Abbildung 5.7 b). Das deutet stark auf eine Verhinderung der Polymerisation in den Mesoporen hin. Ein Grund dafür kann der eingeschränkte Platz in der Pore und damit die Nähe der Radikale zueinander sein oder der gehinderte Einlass der Monomerlösung in die Pore. Der letzte Punkt wird genauer in Kapitel 5.1.3 untersucht.

In der folgenden Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse aus dem Kapitel zusammengefasst. Die Werte wurden nach einer Polymerisation von 240 Minuten abgelesen. Weiterhin wird, von den Polymeren gebildet in Lösung, noch die Masse mittels GPC gemessen. Die Massen in der Lösung nach 240 Minuten Reaktionszeit sind in allen drei Fällen gleich und die PDI sind geringer als die PDI bei der klassischen freien radikalischen Polymerisation ($PDI > 1,5$) und liegen bei Werten, die für die kontrollierter radikalische Polymerisation gemessen werden.⁹⁰

Tabelle 5.3.: Zusammenfassung der Ergebnisse von Ellipsometrie, IR und GPC zur Polymerisation von PCBMA (0.3 M) mittels SBDC 3 nach 240 Minuten Polymerisationszeit in Abhängigkeit der porösen Matrix.

Polymerisation	IR _{max} C=O Absorption (1728 cm ⁻¹) /a.u.	Ellipsometrie Schichtdickenzunahme /nm	Ellipsometrie Brechungsindexzunahme /a.u.	GPC Masse Lösungspolymer M _n -M _w /gmol ⁻¹	GPC PDI	Berechnung Füllgrad ⁹¹
PS-NP	0,13	48 Wafer (lin)		10-12*10 ⁵	1,1-1,5	
Pluronic[®] F127	0,25	40 mes (exp) 38 Wafer (lin)	0,07	10-12*10 ⁵	1,2	15 vol%
CTAB	0,1	52 mes (exp) 35 Wafer (lin)	0,04-0,05	10-12*10 ⁵	1,3	7 vol%

lin=linearer Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionszeit, exp=exponentieller Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionszeit, mes=mesoporöser Silicafilm.

Damit lassen sich folgende Kernpunkte festhalten:

- Durch Gasadsorption, Ellipsometrie und Elektronenmikroskopiebilder kann:
 - Für PS-NP templatierte Silicafilme, ein Porendurchmesser von 115 nm, eine Schichtdicke von 1 μm und eine innere Oberfläche von 132-265 m^2/g bestimmt werden.
 - Für Pluronic[®] F127 templatierte Silicafilme, ein Porendurchmesser von 8 nm, eine Schichtdicke von 150-250 nm, eine Porosität von 40-50 vol% und eine innere Oberfläche von 440 m^2/g bestimmt werden.
 - Für CTAB templatierte Silicafilme, ein Porendurchmesser von 3 nm, eine Schichtdicke von 150-250 nm, eine Porosität von 15-20 vol% und eine innere Oberfläche von 690 m^2/g bestimmt werden
- Die gesamte Polymermenge ist für die drei Porengrößen vergleichbar. Erst unter Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche zeigen sich deutliche Unterschiede und vor allem eine deutlich geringere Polymermenge pro Oberfläche für die geringste Porengröße (CTAB).
- Es scheint, dass bei der Polymerisation die Pore nach wenigen Minuten gefüllt sind und die Polymermenge danach besonders an der äußeren Oberfläche zunimmt, was auf einen polymerisationshindernden Effekt in kleinen Poren (< 10 nm) hindeutet.

5.1.3 Einfluss der Monomerkonzentrationen auf die Polymerfunktionalisierung in Poren

In den in Kapitel 5.1.2 vorgestellten Ergebnissen ist die Polymermenge in den Poren nach 4 Stunden Polymerisationszeit noch sehr gering (Füllgrad 15 vol%). Dies führte nur zu einer relativ geringen Beeinflussung der ionischen Permselectivität (Kapitel 5.2.1). Um den Füllgrad zu erhöhen und damit die ionische Permselectivität stärker zu beeinflussen, wird in diesem Kapitel die Polymerisation bei einer Monomerkonzentration von 1,3 M und 0,3 M (Kapitel 5.1.2) miteinander verglichen. Weiterhin kann nach Metters et al.³⁴ mit zwei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen die vorrangige Abbruchreaktion bestimmt werden (Kapitel 5.1.3). Da die Anbindung des Iniferters bei beiden Monomerkonzentrationen unter denselben Bedingungen und die Inifertermenge somit konstant sein sollte, sollte der Polymerisationsgrad bei höherer Monomerkonzentration zunehmen. Da es wichtig ist, die Polymerisationskinetik zwischen der inneren und der äußeren Oberfläche der porösen Filme unterscheiden zu können wird im folgenden das Vorgehen dafür beschrieben.

Polymerisation an der inneren und äußeren Oberfläche

Um zwischen der Polymerisation an der inneren und äußeren Oberfläche zu unterscheiden, muss vermieden werden, dass der Initiator an alle Silicaflächen anbindet. Dies wurde in der Literatur⁹² schon erfolgreich durchgeführt, indem der Initiator angebunden als das Templat noch nicht entfernt wurde und so die Poren blockiert war. Dieses Vorgehen erlaubt eine Polymerisation ausschließlich an der äußeren Oberfläche. Des Weiteren erlaubt diese Methode nicht das Entfernen der Polystyrol Nanopartikel, da diese nur bei Temperaturen über 400 °C zerstört werden, welche aber auch das Polymer zerstören. Da mit der Polymerisation die ionische Permselectivität beeinflusst werden soll, ist Polymer in der Pore entscheidend. Deswegen wird ein anderer Weg gewählt. Der Iniferters wird an alle Silicaflächen angebunden (Kapitel 4.27) und durch eine kurze Behandlung mit Kohlenstoffdioxidplasma⁶⁵ an der äußeren Oberfläche zerstört (Abbildung 5.8, unterer Pfeil). Nach dieser Behandlung wird die Polymerisation durchgeführt und es entsteht nur Polymer in der Pore. Diese Filme werden im Folgenden als Plasma behandelte Filme bezeichnet. Zum Vergleich werden Filme ohne diese CO₂-Plasmabehandlung funktionalisiert, so dass die Polymerisation sowohl in den Poren als auch auf der planaren äußeren Oberfläche der Filme stattfindet (Abbildung 5.8, oberer Pfeil). Um die erfolgreiche CO₂-Plasmabehandlung

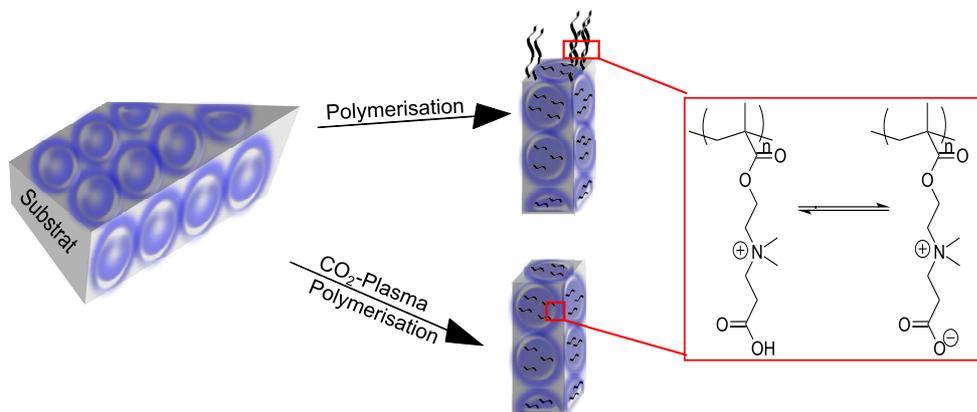


Abbildung 5.8.: Darstellung der Polymerisation ausschließlich in der Pore, indem nach dem Anbinden des Iniferterers eine Plasma Behandlung und im Anschluss die Polymerisation mit CBMA 14 (bei 0,3 M bzw. 1,3 M) durchgeführt wird.

zu untersuchen wird der Iniferter (SBDC 3) an mesoporöses Silica angebunden und im Anschluss eine CO₂-Plasmabehandlung durchgeführt. Nach der CO₂-Plasmabehandlung werden diese Filme mittels Ellipsometrie charakterisiert. Danach werden die Filme für vier unterschiedliche Zeiten mit PCBMA funktionalisiert und anschließend an den identischen Positionen mittels Ellipsometrie charakterisiert. Die Differenz der Schichtdicke und Brechungsindex wird analysiert (Tabelle 5.4). Die Schichtdicken sollten bei einer erfolgreichen Zerstörung des Iniferterers auf der äußeren Filmoberfläche, ohne dass der poröse Silicafilm selbst angegriffen wird, gleich bleiben. Wie in der folgenden Tabelle 5.4 zu sehen nimmt die Schichtdicke nicht zu sondern um ca. 20 nm ab, was darauf hindeutet, dass die CO₂-Plasmabehandlung

Tabelle 5.4.: Ellipsometriemessungen der Schichtdicke von mesoporösen Silica templatiert mit Pluronic[®] F127 vor und nach der Polymerisation mit CBMA 14 (0,3 M) mit dem Iniferter SBDC 3 bei 365 nm. Bei den Filmen ist der Iniferter an der äußeren Oberfläche durch Plasma Behandlung zerstört worden.

Polymerisationszeit /min	Schichtdicke vor der Polymerisation /nm	Schichtdicke nach der Polymerisation /nm	Schichtdickenänderung /nm
15	250	229	-21
45	226	224	-2
90	235	219	-16
240	251	224	-27

nicht nur den Iniferter sondern auch ein Teil des mesoporösen Silicas zerstört. Des Weiteren wird die CO₂-plasmabehandelten mesoporösen Filme werden mit AFM untersucht. Bei diesen Messung wird einmal ein Film der CO₂-plasmabehandelt (Abbildung 5.9 a) und ein nicht CO₂-plasmabehandelte Film (Abbildung 5.9 b) mit PCBMA funktionalisiert. Dabei sollte die Rauigkeit des CO₂-plasmabehandelten Filmes den des mesoporösen Films ähneln und geringer sein als bei dem nicht CO₂-plasmabehandelten Film. Die Rauigkeit des nicht CO₂-plasmabehandelten Films entspricht 116 ± 8 nm (Abbildung 5.3 b) und des CO₂-plasmabehandelten Films $3,5 \pm 1,35$ nm (Abbildung 5.3 a). Damit ist die Rauigkeit für den CO₂-plasmabehandelten Film wesentlich geringer als die des nicht CO₂-plasmabehandelten Filmes. Wird der Wert mit einem mesoporösen Film (Rauigkeit $0,37 \pm 0,16$ nm, Abbildung 5.3 a) verglichen ist die Rauigkeit des plasmabehandelten Films höher. Somit lässt sich der Iniferter erfolgreich von der äußeren Oberfläche mit der CO₂-Plasmabehandlung entfernen auch wenn die ersten Nanometer der Silicaschicht zerstört wird.

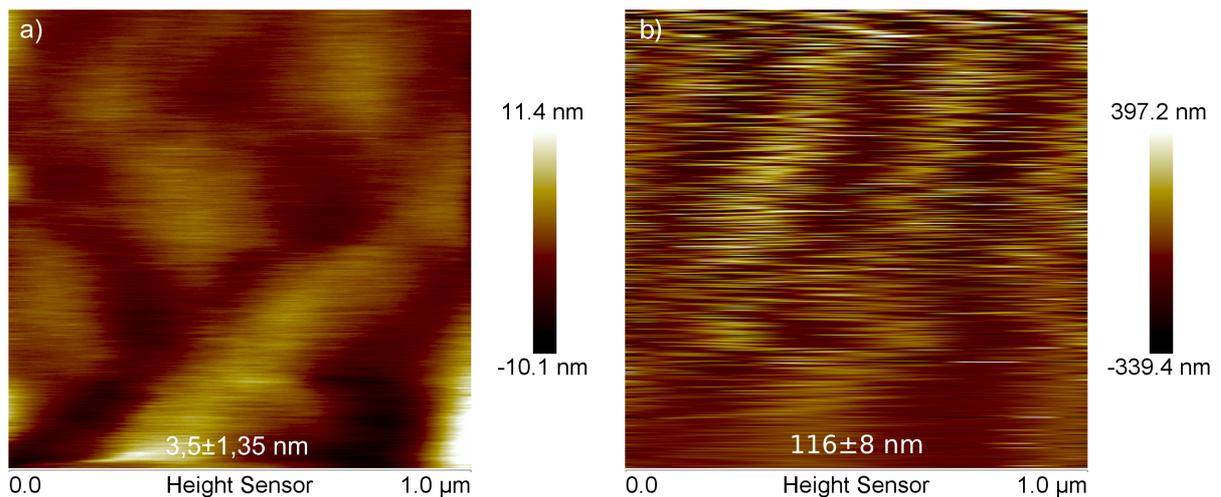


Abbildung 5.9.: a) AFM Bilder eines Iniferter funktionalisierten mesoporösen Silicafilms funktionalisiert mit PCBMA mit CO₂-Plasmabehandlung (Rauigkeit 3,5±1,35 nm) und b) ohne CO₂-Plasmabehandlung (Rauigkeit 116±8 nm). Die AFM Aufnahmen wurden von Herrn Dr. Dietz (AK Prof. Stark, FB Materialwissenschaften, TU-Darmstadt) durchgeführt.

Polymerisation bei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen

In Kapitel 5.1.2 wird bei einer Konzentration von 0,3 M CBMA **14** sowohl innerhalb der Poren als auch auf der äußeren Filmoberfläche ein Abbruch der Polymerisation nach spätestens 120 Minuten beobachtet. Es gibt mehrere Möglichkeiten die zu einem Reaktionsabbruch führen können: Zu einem kann es zu Abbruchreaktionen, wie Disproportionierung und Rekombination kommen, zum anderen kann die Monomermenge in der Pore zu gering sein (Kapitel 5.1.2). Um die zu geringe Monomermenge in der Pore für den Abbruch auszuschließen zu können, wird mit einem Experiment die Monomermenge an einem unmodifizierten mesoporösen Silicafilm vor der Polymerisation bestimmt. Die gemessene Monomermenge vor der Polymerisation kann mit der entstandenen Polymermenge verglichen werden. Dazu werden unmodifizierte mesoporösen Silicafilme in die Monomerlösung mit der entsprechenden Konzentration (0,3 M bzw. 1,3 M CBMA **14**) eingetaucht, abgetropft und an Luft getrocknet. Von diesen Filmen werden dann IR-Spektren aufgenommen und die Monomermenge adsorbiert an die Oberflächen wird bestimmt, indem die Absorption der Si-O-Si Valenzschwingung bei 1070 cm⁻¹ auf eine Absorption von 1 normiert wird (Abbildung 5.10). Die Monomerabsorption (C=O Valenzschwingung bei 1728 cm⁻¹) ist bei einer Konzentration von 0,3 M CBMA **14** (Abbildung 5.10, schwarze Linie) 1 und für 1,3 M (Abbildung 5.10, graue Linie) 2,8. Da die Polymerabsorptionen leicht mit der Silicaabsorption (Si-O-Si) bei einer Valenzschwingung von 1070 cm⁻¹ überlappen (Abbildung 4.6) wäre die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm⁻¹ noch ein wenig höher.

Da die Monomermenge adsorbiert an die Silicaoberfläche für die höhere Monomerkonzentration größer ist, sollte auch die Polymermenge an den Oberflächen zunehmen. Dafür wird für beide CBMA **14**-Konzentrationen die Polymermenge an der inneren (CO₂-plasmabehandelt, Abbildung 5.11 b) und der gesamten Oberflächen (nicht CO₂-plasmabehandelt, Abbildung 5.11 a) bei unterschiedlichen Polymerisationszeiten bestimmt. Die Polymerisationsreihen für beide Monomerkonzentrationen wird sowohl in Pluronic[®] F127 (Abbildung 5.11, Porengröße 3-7 nm, schwarze Symbole) als auch in PS-NP templatierten Silicafilmen (Abbildung 5.11, Porengröße 115 nm, rote Symbole) durchgeführt. Die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm⁻¹ kann mit Abbildung 5.10 verglichen werden, da auch für diese Messungen die Absorption der Si-O-Si Valenzschwingung bei 1070 cm⁻¹ auf 1 normiert wird. Für beide Porengrößen nimmt bei 240 Minuten Polymerisationszeit die Polymermenge der gesamten Oberfläche (Abbildung 5.11 a, Raute und Dreieck links) bei der höheren Konzentration von 1,3 M CBMA **14** im Vergleich zu einer Monomerkonzentration von 0,3 M CBMA **14** (Abbildung 5.11 a, Quadrate und Kreise) deutlich zu. Die gesamte Polymermenge (Abbildung 5.11 a), die mittels Absorption der C=O Valenz-

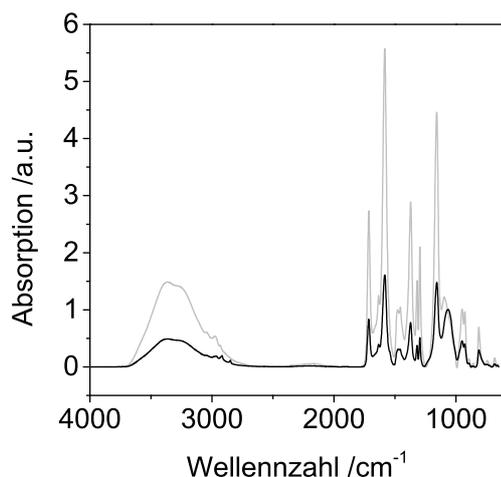


Abbildung 5.10.: Gemessenes IR Spektrum von einem mesoporösen Pluronic[®] F127 templatierte Silicafilm eingetaucht in eine Monomerlösung von 0,3 M CBMA **14** (schwarze Linie) und 1,3 M CBMA **14** (graue Linie).

schwingung bei 1728 cm^{-1} bestimmt wird, wird nach 240 Minuten bei den PS-NP templatierten Filmen in Gegenwart von 0,3 M CBMA **14** eine Absorption der C=O Valenzschwingung von 0,13 (Abbildung 5.11 a, rote Kreise) erreicht. Diese Absorption ist in Gegenwart von 1,3 M CBMA **14** nach 240 Minuten Reaktionszeit um Faktor 3 (C=O Absorption 0,4, Abbildung 5.11 a, rote Dreiecke) höher. Dabei bricht die Polymerisation in Gegenwart von 0,3 M CBMA **14** nach 30 Minuten und in Gegenwart von 1,3 M CBMA **14** nach 45 Minuten (Abbildung 5.11, rote Symbole) ab. Dieser Anstieg der Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} ist weniger ausgeprägt, als der für die Pluronic[®] F127 templatierten Filme. In Gegenwart von 0,3 M CBMA **14** wird nach 240 Minuten Reaktionszeit eine Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} von 0,25 (Abbildung 5.11 a, schwarze Quadrate) erreicht. Für den Polystyrol templatierten Film nimmt die Polymermenge ab ca. 50 Minuten nicht weiter zu (Abbildung 5.11 a, rote Dreiecke).

Bei der Polymerisation in den Poren in Gegenwart einer Monomerkonzentration von 1,3 M CBMA **14** (Abbildung 5.11 b, rote Dreiecke bzw. schwarze Raute) bleibt die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} nach 15 Minuten konstant, was darauf hindeutet, dass die Polymerisation abbricht. Nach dieser Zeit wird für PS-NP templatierte Filme eine maximale Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} von 0,4 (Abbildung 5.11 b, rote Dreiecke) und für Pluronic[®] F127 templatierten Filmen von 0,25 (Abbildung 5.11 b, schwarze Raute) erreicht. Bei den PS-NP templatierten Silicafilmen besteht kein Unterschied in der maximalen Polymermenge die über IR für die CO₂-plasmabehandelten (Abbildung 5.11 b, rote Dreiecke) und nicht CO₂-plasmabehandelten Silicafilme (Abbildung 5.11 a, rote Dreiecke) detektiert wird nach 15 Minuten Reaktionszeit. Da die Polymermenge vergleichbar ist, in den PS-NP templatierten Silicafilmen scheint, dass das Polymer hauptsächlich in der Pore entsteht und das bei den größeren Poren die Polymerisation in den Poren später im Vergleich zu Pluronic[®] F127 abbricht. Bei den kleineren Poren, die mit Pluronic[®] F127 templatiert werden, kann in den Poren (Abbildung 5.11 b) nur eine C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} von 0,25 gemessen werden und die Polymerisation bricht schon nach 8 Minuten ab (Abbildung 5.11 b, schwarze leere Rauten). Die maximale Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} für die gesamten Oberflächen (Abbildung 5.11 a) beträgt aber 1 und scheint nicht in den 4 Stunden Polymerisationszeit abzurechnen. Dieser Unterschied in der Polymermenge zwischen CO₂-plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen (Abbildung 5.11 b, schwarze Raute) und nicht CO₂-plasmabehandelte Silicafilmen (Abbildung 5.11 a, schwarze Raute) zeigt, dass die gesamte Polymermenge für lange Reaktionszeiten (> 10 Minuten), im Fall der mesoporösen Silicafilme mit Porengrößen <10 nm (Pluronic[®] F127), hauptsächlich von der äußeren Oberfläche abhängig ist. Neben der Ursache, dass bei den räumlich kleinen Poren durch die Radikalnähe es zu Abbruchreak-

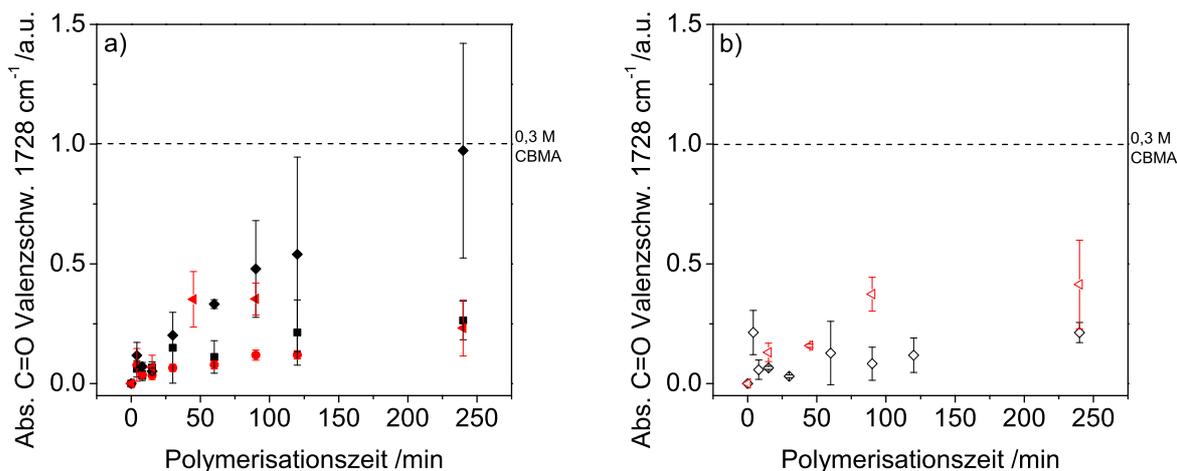


Abbildung 5.11.: a) SBDC 3 lichtinduzierte Polymerisation von CBMA 14 auf mesoporösem Silica Pluronic® F127 (schwarz) und PS-NP templatierten porösen Filmen (rot) für verschiedene CBMA 14 Monomerkonzentrationen von 0,3 M (Quadrate Pluronic® F127, Kreise PS-NP) und 1,3 M (Raute F127, Dreieck links PS-NP) ohne Plasmabehandlung. b) SBDC 3 lichtinduzierte Polymerisation von CBMA 14 auf mesoporösem Silica Pluronic® F127 (schwarz, leere Rauten) und PS-NP templatierten porösen Filmen (rot, leere Dreiecke nach links) für CBMA 14 Monomerkonzentrationen von 1,3 M nach Plasmabehandlung und somit Zerstörung des Initiators auf der äußeren planaren Oberfläche. Die gestrichelte Linie zeigt die Monomermenge am Anfang der Polymerisation für eine Monomerkonzentration von 0,3 M CBMA 14 an. Die Original IR Daten sind in Abbildung A.6 und A.7 dargestellt.

tionen kommen kann, könnte auch die Porenzugänglichkeit eine Ursache für den schnellen Abbruch der Polymerisation in den kleinen Mesoporen sein. Bei beiden Porengrößen und Monomerkonzentrationen wird die Monomermenge die an die Oberfläche adsorbiert ist (Abbildung 5.10) nicht komplett in Polymer (Abbildung 5.11) umgesetzt. Somit ist die Diffusion des Monomers in die Pore limitiert aber nicht für den Abbruch der Polymerisation bzw. die maximal erzielte Polymermenge entscheidend. Die Abbruchreaktionen können theoretisch durch Erhöhung der Kettenübertragungsagenzien vermindert werden,¹⁵ auf diese Art der Kontrolle der Polymerisation wird in Kapitel 5.1.5 näher eingegangen.

Um die Ergebnisse der IR Messung zu überprüfen wird von diesen Polymerisationsreihen Ellipsometrie gemessen. Dabei wird nach den IR Messungen (Abbildung 5.11) erwartet, dass wie zuvor bei 0,3 M, auch bei 1,3 M der Füllgrad nach wenigen Minuten nicht weiter zunimmt. Weiterhin wird erwartet, dass der Füllgrad mit zunehmender Monomerkonzentration zunimmt, da die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm⁻¹ in der Pore 1,3 M CBMA 14 (Abbildung 5.11 b, schwarze Rauten) höher ist als die Gesamtmenge bei 0,3 M CBMA 14 (Abbildung 5.11 a, schwarze Quadrate). Des Weiteren sollte nach den vorherigen Messungen die Schichtdicke nach den ersten Minuten stark ansteigen und höher sein als die Schichtdickenzunahme bei 0,3 M CBMA 14.

Die auf Basis eines Einschichtmodells erhaltenen Ergebnisse für Schichtdickenzunahme und Brechungsindexänderung sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Wie erwartet nimmt der Füllgrad von 15 vol% in Gegenwart von 0,3 M CBMA 14 (Abbildung 5.12 a, gefüllte Quadrate) auf ca. 35 vol% in Gegenwart von 1,3 M CBMA 14 (Abbildung 5.12 a, gefüllte Rauten) zu. Auch für PS-NP templatierte Silicafilme konnte mit REM Bildern (Kapitel 5.2.1, Abbildung 5.33) ein maximaler Füllgrad von ca. 30-40 vol% bestimmt werden. In Gegenwart von 0,3 M CBMA 14 (Abbildung 5.12 a, gefüllte Quadrate) hört die Polymerisation in den Poren nach nur 8 Minuten auf wohingegen die Polymerisation in Gegenwart von 1,3 M CBMA 14 (Abbildung 5.12 a, gefüllte Rauten) erst nach 60 Minuten abbricht, also keine weitere Zunahme der Polymermenge mehr zeigt. Dies ist konsistent zu den Ergebnissen der IR Messungen (Abbildung 5.11). So kann mit mehr Monomer am Anfang der Polymerisation die Polymerisation in den Poren länger fortgesetzt werden, und unter der Annahme das die gleiche Anzahl von Ketten starten, der Polymerisationsgrad erhöht werden. Weiterhin zeigt sich, dass für den Füllgrad, die gleichen Fül-

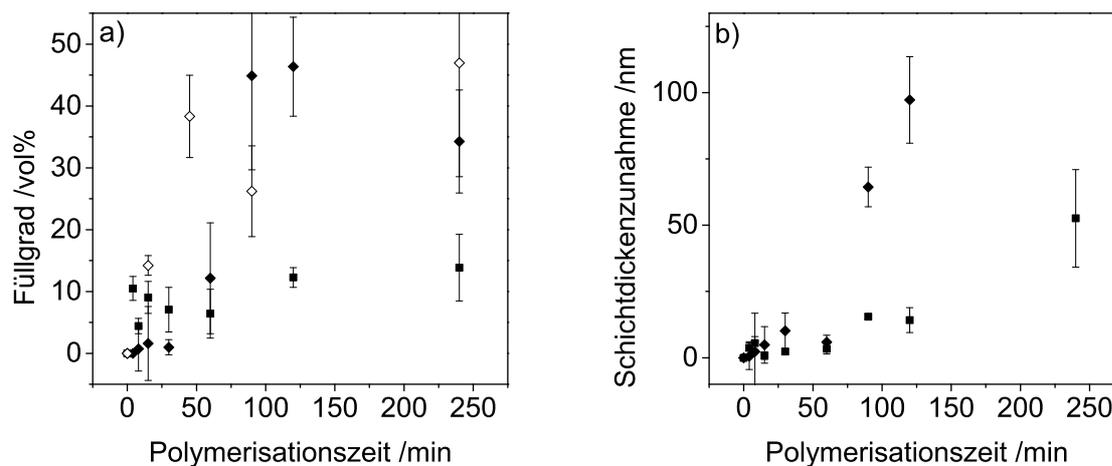


Abbildung 5.12.: a) Zunahme des Füllgrades und b) der Schichtdicke für mesoporöse Pluronic[®] F127 templatierte Silicafilme funktionalisiert mit PCBMA bei 0,3 M (gefüllte Quadrate) und 1,3 M (gefüllte Rauten nicht CO₂-plasmabehandelt und leere Rauten CO₂-plasmabehandelt) für unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Die Original Ellipsometriedaten sind in Tabelle A.4, A.9 und A.10 zu finden.

lungsgrade bei der Polymerisation von plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen (Abbildung 5.12 a, leere schwarze Rauten) und nicht plasmabehandelten mesoporösen Silicafilme (Abbildung 5.12 a, volle schwarze Rauten) erreicht wird. Dies zeigt, dass die Zerstörung der ersten Nanometer der mesoporösen Silica Schicht (Tabelle 5.4) den Füllgrad nicht stark beeinflusst. Auch bei der Schichtdickenzunahme (Abbildung 5.12 b) kann eine Erhöhung des Polymerisationsgrades für höhere CBMA 14 Konzentrationen beobachtet werden, wenn die Iniferteranbindungsichte identisch ist und gleich viele Polymerisationsketten entstehen. Auch nimmt bei der höheren Monomerkonzentration die Schichtdicke erst nach 60 Minuten stark zu und die Schichtdicke erreicht einen Wert von 75 nm (Abbildung 5.12 b, schwarze Rauten), wo zuvor bei 0,3 M CBMA 14 nur eine Zunahme von 40 nm (Abbildung 5.12 b schwarze Quadrate) erreicht werden konnte. Die Ellipsometrie Ergebnisse sind konsistent zu den IR-Ergebnissen (Abbildung 5.11). Es zeigt sich, dass für Pluronic[®] F127 templatierte Silicafilme, in den Poren nach wenigen Minuten endet, wobei bei höheren Monomerkonzentrationen ein höherer Füllgrad erreicht werden kann. An der äußeren Oberfläche nimmt die Schichtdicke erst nach 60 Minuten stark zu.

Zusätzlich werden die mit PCBMA funktionalisierten mesoporösen Silicafilme, die initiiert werden mit SBDC 3 in Kooperation mit Prof. Stühn (Dr. Didzoleit, FB Physik, TU-Darmstadt), mittels XRR-Spektroskopie charakterisiert (Kapitel 4.10). Bei der XRR Spektroskopie wird ein Röntgenstrahl an einer Oberfläche reflektiert und dieser Strahl wird dann mit einem Detektor gemessen. Durch die Reflektivitätsdaten bei kleinen Winkeln kann der Yoneda Peak bestimmt werden, in dem Fall das θ_i oder θ_f gleich dem kritischen Winkel der Totalreflektion ist. Mit diesem Peak bei $\theta_y = 0,255^\circ$ kann dann die Elektronendichte bestimmt werden, welche der Elektronendichte von Silizium ähnlich ist. Dieses Material (Silizium) wurde als Substrat verwendet. Durch die unterschiedlichen Elektronendichte von den Materialien kommt es zu Interferenzmustern, welche Kiessig Oszillationen genannt werden. Mit diesen kann die komplette Schichtdicke bestimmt werden. Die wichtigsten Informationen in den Reflektivitätskurven (Abbildung 5.13 a) sind die zwei Peaks, bei dem Abfall von q_z . Diese beiden Peaks resultieren von Interferenzen von der internen Multischicht Struktur. Mit dem ersten Peak der Kurve kann die Schichtdicke der Wiederholungseinheit D (Abbildung 5.13 b) bestimmt werden. Für eine komplette Auswertung können die gewonnenen Daten in ein Multischichtmodel Funktion angewendet werden. Dadurch können Daten für ein Modell bestimmt werden, bei dem die Wiederholungseinheit D aus zwei Schichten besteht. Die erste Schicht d_1 ist der vertikale Durchmesser der Pore und d_2 ist eine Schicht mit einer anderen Elektronendichte (ρ) und interner Rauigkeit, welche mesoporöses Material oder dicht gepacktes Silica

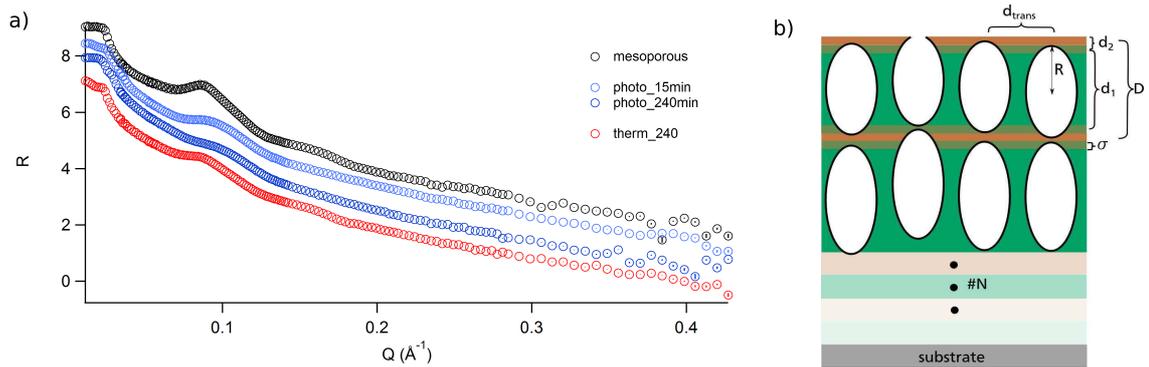


Abbildung 5.13.: a) Vergleich der Reflektivitätskurven für alle gemessenen Proben. Die Kurven sind Anpassungen an das Multischicht Modell. Die Kurven wurden vertikal versetzt um eine bessere Sicht zu gewährleisten. b) Die Darstellung zeigt die Querschnitt von dem Strukturmodell für die analysierten mesoporösen Silicafilme templatiert mit Pluronic[®] F127. Die Messungen wurden von Herr Dr. Didzoleit (AK Prof. Stühn, FB Physik, TU-Darmstadt) durchgeführt.

sein kann (Abbildung 5.13 b). Die Ergebnisse von der Multischicht Struktur sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Dabei ist der gesamte Porendurchmesser 6,5 nm, welcher den Literaturwerten von 5,3 nm⁵⁴ ähnlich ist. Auch kann in dieser Tabelle die Schichtdickenzunahme der oberen Schicht abgelesen werden.

Tabelle 5.5.: Parameter die von dem Model gewonnen werden konnten für alle gemessenen Filme. Die Messungen wurden von Herr Didzoleit (AK Prof. Stühn, FB Physik, TU-Darmstadt) durchgeführt.

Name	Struktur Parameter		Multischicht Struktur						Obere Schicht		
	d_{total} /nm	d_{Bragg} /Å	$\rho / \frac{e}{nm^3}$		Schichtdicke /Å		Rauigkeit /Å		Schichtdicke /Å	$\rho / \frac{e}{nm^3}$	Rauigkeit /Å
					d_1	d_2					
Mesoporös	178	72	260	545	65	11	15	10			
SBDC 3 15 min		70	314	489	65	12	8	21	14	337	3
SBDC 3 240 min	175	70	314	489	65	12	12	10	42	344	8,8

Dabei nimmt die Schichtdicke in den ersten 15 Minuten der Polymerisation auf 1,4 nm und bei weiterer Polymerisation (240 Minuten) auf 4,2 nm zu. Dabei konnte mit der Ellipsometrie (Abbildung 5.11 b, schwarze Quadrate) für 15 Minuten eine Schichtdickenzunahme von 1,2 nm und für 240 Minuten von 41 nm gemessen werden. Wobei eine Schichtdicke von 4,2 nm nach 240 Minuten sehr gering erscheint, besonders da die Polymerisation einen sichtbaren Farbwechsel herbeiführt (Abbildung 5.14, schwarze Linie). Weiterhin ändert sich die Elektronendichte in den Poren vom unmodifizierten Film (260 e/nm³)

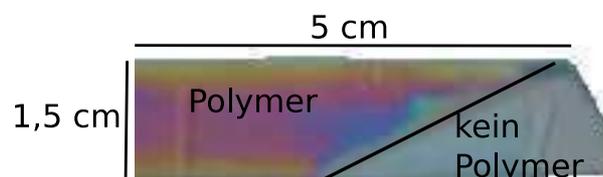


Abbildung 5.14.: Foto eines mesoporöse Silicafilms templatiert mit Pluronic[®] F127, der für 4 Stunden mit CBMA 14 funktionalisiert wird. Dieser Film wird für die XRR Messung genutzt.

zum polymerfunktionalisierten Film (314 e/nm³) aber mit der Zunahme der Polymerisationszeit ändert sich die Elektronendichte nicht mehr. Dies passt zu den Ergebnissen, die von dem Füllgraden (Abbildung 5.12 a) und IR Messungen (Abbildung 5.11 b) der CO₂-plasmabehandelten Filme gewonnen werden konnten, da dort nach wenigen Minuten die Füllgrade bzw. Polymermenge nicht mehr zunahm.

Die gewonnenen Ergebnisse aus diesem Kapitel werden noch mal in der folgenden Tabelle 5.6 aufgelistet. Zusätzlich werden die Massen von den Lösungspolymeren, mit Hilfe der GPC, bestimmt. Dabei steigen die Masse der Lösungspolymere für einer Monomerkonzentration von 1,3 M CBMA **14** ein wenig an. Da die gesamte Polymermenge bei Pluronic[®] F127 templatierten mesoporösen Silicafilmen hauptsächlich von der äußeren Oberflächen abhängig ist, sollte der Unterschied in den Polymermassen nicht sehr groß sein. Des Weiteren gibt es keine Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Porengrößen in der Lösung (Tabelle 5.6). Hinzukommend, sind die PDI Werte im Bereich der Werte für die kontrollierte radikalische Polymerisation und unterscheiden sich kaum zwischen den Monomerkonzentrationen und Porengrößen.

Durch die Wahl des Iniferters, der Reaktionszeit und der Monomerkonzentration lässt sich zwar die Polymermenge in gewissen Grenzen einstellen, allerdings verläuft das Kettenwachstum in Abhängigkeit der Zeit bisher nicht kontrolliert. Aus diesem Grund wird im folgenden untersucht welche Abbruchreaktion dafür verantwortlich ist.

Tabelle 5.6.: Zusammenfassung der Ergebnisse von Ellipsometrie, IR und GPC zur Polymerisation von PCBMA (0,3 M bzw. 1,3 M CBMA **14**) mittels SBDC **3** nach 240 Minuten Polymerisationszeit in Abhängigkeit der porösen Matrix (PS-NP rot bzw. Pluronic[®] F127 schwarz) und der Monomerkonzentration.

Polymerisation	IR _{max} C=O Absorption (1728 cm ⁻¹) /a.u.	IR _{max} Plasma C=O Absorption (1728 cm ⁻¹) /a.u.	Ellipsometrie Schichtdickenzunahme /nm	Ellipsometrie Brechungsindexzunahme /a.u.	GPC Masse Lösungspolymer M _n -M _w /g mol ⁻¹	GPC PDI	Berechnung Füllgrad ⁹¹
0,3 M PS-NP	0,13 (exp)		48 Wafer (lin)		10-12*10 ⁵	1,1-1,3	
0,3 M Pluronic[®] F127	0,25 (exp)		40 mes (exp) 38 Wafer (lin)	0,07	10-12*10 ⁵	1,2	15 vol%
1,3 M PS-NP	0,4 (exp)	0,4 (exp)			12-15*10 ⁵	1,1-1,3	30-40 vol% (REM)
1,3 M Pluronic[®] F127	1 (lin)	0,25 (exp)	75 mes (exp)	0,15-0,2	12-14*10 ⁵	1,1-1,3	35 vol%

lin=linearer Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionszeit, exp=exponentieller Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionszeit, mes=mesoporöser Silicafilm.

Untersuchung potentieller Abbruchreaktionen

Im Jahr 2005 hat die Gruppe von Metters et al.³⁴ die Kinetik der Polymerisation von MMA mit SBDC **3** untersucht. Dabei beobachten sie für die Funktionalisierung eines Siliziumwafers mit MMA bei der Auftragung der Polymerisationszeit gegen die Schichtdicke einen Abbruch der Polymerisation abhängig von der Monomerkonzentration nach 2-4 Stunden. Bei der oberflächeninitiierten Polymerisation sollte, wegen der geringen Konzentration der DTC· Radikale (Radikal B, Kapitel 5.1.1, Abbildung 5.1), nur noch die Rekombination oder die Kettenübertragungsreaktion zum Abbruch der Polymerisation führen (Kapitel 2.1). Wenn nun davon ausgegangen wird, dass der Anstieg des Molekulargewichts des Polymers mit dem Anstieg der Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm⁻¹ gleichgesetzt werden kann, können die folgenden Gleichungen für die Abbruchreaktionen auf die IR Ergebnisse (Abbildung 5.11) angewendet werden.

Für die Rekombination wird die Gleichung:

$$\frac{d(Mw)}{dt} = \frac{k}{k_{bt}}[M] \ln(1 + k_{bt}[STR\bullet_0]t), A = \frac{k}{k_{bt}} \text{ und } B = k_{bt}[STR\bullet_0] \quad (5.1)$$

berechnet, wobei t die Zeit, k die Geschwindigkeitskonstante, k_{bt} die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination, $[M]$ die Monomerkonzentration und $[STR\bullet_0]$ die Konzentration der an der Oberfläche angebonden Radikale am Anfang der Polymerisation ist (Radikal A, Kapitel 5.1.1). Für die Kettenübertragungsreaktion kann für den Anstieg des Molekulargewichts mit der Polymerisationszeit folgende Gleichung aufgestellt werden,

$$\frac{d(Mw)}{dt} = \frac{k}{k_{ct}}[STR\bullet_0](1 - \exp(-k_{ct}[M]t)), A = \frac{k}{k_{ct}}[STR\bullet_0] \text{ und } B = k_{ct} \quad (5.2)$$

dabei werden die gleichen Konstanten wie in der vorherigen Gleichung verwendet und k_{ct} ist die Geschwindigkeitskonstante der Kettenübertragungsreaktion. Die beiden Gleichungen werden verwendet

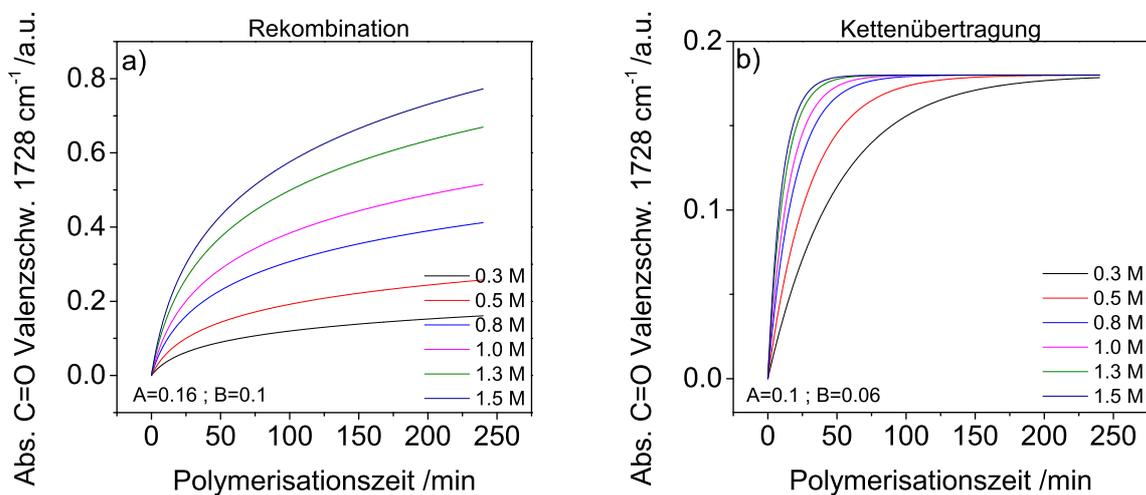


Abbildung 5.15.: Werte werden mit den Gleichungen von Metters et. al.³⁴ auf die gemessenen Werte der Polymerisation bei 0,3 M CBMA 14 angepasst und dann ausgehend von diesen Werten für die weiteren Konzentrationen die Kurven berechnet. Abbildung wurde von der eigenen Publikation entnommen mit Erlaubnis von (Chem. Mater. 2015, 27, 1971) Copyright 2015 American Chemical Society.

um Werte für die beiden Konstanten (A und B) für eine Monomerkonzentration zu gewinnen, um dann diese Werte zu verwenden um Fitkurven für andere Monomerkonzentrationen auszurechnen (Abbildung 5.15). Der Unterschied zwischen den unterschiedlichen Konzentrationen ist klar zu erkennen, besonders bei den Vergleich von 0,3 M CBMA 14 und 1,3 M CBMA 14 für die beiden Abbruchreaktionen. Deswegen werden diese beiden Konzentrationen gewählt um die Abbruchreaktion zu untersuchen. Zuerst werden die Konstanten A und B für die 0,3 M CBMA 14 Monomerkonzentration bestimmt (Abbildung 5.16, gestrichelte Linie) und danach verwendet um die Fitkurven für die 1,3 M CBMA 14 Monomerkonzentration (Abbildung 5.16, durchgezogene Linie) zu bestimmen. Dabei passt die gefittete Kurve besser zu den experimentell gemessenen Werten bei einer Konzentration von 1,3 M CBMA 14 für die Rekombination (Abbildung 5.16 a, gefüllte Rauten) im Vergleich zu Kettenübertragung (Abbildung 5.16 b, gefüllte Rauten). So käme man zum Ergebnis, dass die Rekombination die dominierende Abbruchreaktion sei. Um diese Ergebnisse zu überprüfen werden zusätzlich die Konstanten A und B für die Monomerkonzentration von 1,3 M CBMA 14 bestimmt (Abbildung 5.17, gestrichelte Linie) und diese Konstanten für die Berechnung der Fitkurve der 0,3 M CBMA 14 Ergebnisse (Abbildung 5.17, durchgezogene Linie) verwendet. Dabei sind kaum Unterschiede in den beiden Fitkurven für die Monomerkonzentrationen

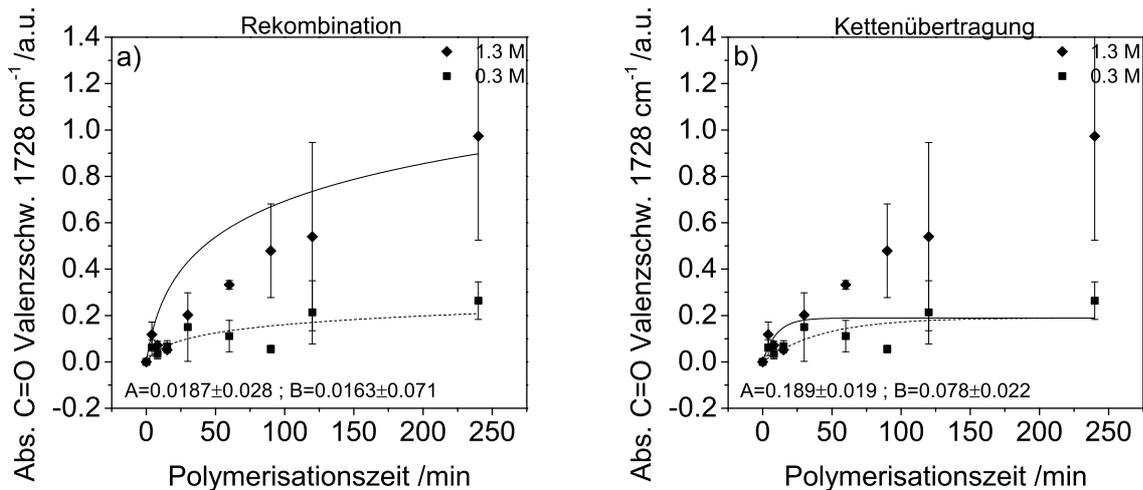


Abbildung 5.16.: Die Werte für A und B werden für 0,3 M CBMA 14 angepasst und diese Werte werden für die Berechnung für die Kurve von 1,3 M CBMA 14 verwendet.

von 0,3 M CBMA 14 zu sehen, besonders wenn die Fehlerbalken mit betrachtet werden. So kann nicht genau bestimmt werden, welche Abbruchreaktion dominierend ist. Somit ist es für die hier erhaltenen Daten auch nicht möglich, die Konstanten für die Geschwindigkeitskonstanten der Abbruchreaktion zu bestimmen. Weiterhin können in porösen Material andere Prozesse eine Bedeutung haben, da durch den geringen Platz eine weitere Komponente dazukommt.

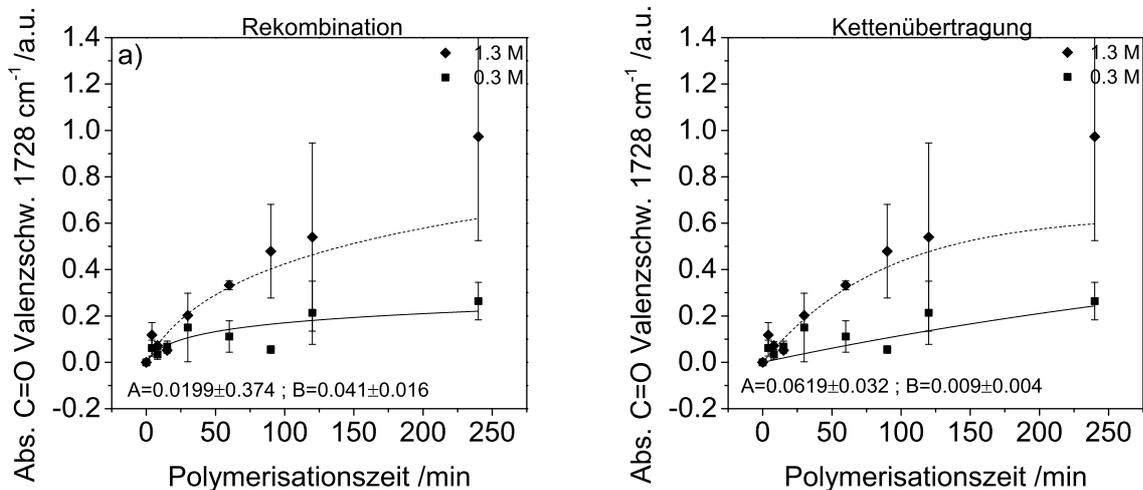


Abbildung 5.17.: Die Werte für A und B werden für 1,3 M CBMA 14 angepasst und diese Werte für die Berechnung der Kurve von 0,3 M CBMA 14 verwendet. Abbildung wurde von der eigenen Publikation entnommen mit Erlaubnis von (Chem. Mater. 2015, 27, 1971) Copyright 2015 American Chemical Society.

Die Ergebnisse zum Einfluss der Monomerkonzentration auf die PCBMA Funktionalisierung poröser Filme lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Die maximal erzielbare Polymermenge nimmt mit Erhöhung der Monomerkonzentration zu.
- Für PS-NP templatierte Silicafilme scheint bei einer Monomerkonzentration von 1,3 M CBMA 14, die äußere Oberfläche keinen signifikanten Anteil an der gesamten Polymermenge zu haben.

- Für Pluronic[®] F127 templatierte Silicafilme ist bei einer Monomerkonzentration von 1,3 M CBMA 14, die gesamte Polymermenge für Reaktionszeiten von mehr als 8 Minuten hauptsächlich abhängig von der äußeren Oberfläche.
- Auch die Füllgrade und Schichtdicke nehmen mit zunehmenden Monomerkonzentration zu. Es werden Füllgrade von 15 vol% bzw. 35 vol% für mesoporöse Silicafilme in Gegenwart von 0,3 bzw. 1,3 M CBMA 14 erreicht.
- Die Polymerisation in den Mesoporen (Pluronic[®] F127) bricht in Gegenwart von 1,3 M CBMA 14 nach 60 Minuten ab, wo zuvor bei 0,3 M CBMA 14 der Füllgrad nach 8 Minuten nicht mehr zunahm.
- Wie zuvor für 0,3 M CBMA 14 beobachtet, nimmt die Schichtdicke erst nach 60 Minuten stark zu, wobei bei 0,3 M CBMA 14 eine Schichtdicke von 40 nm und bei 1,3 M CBMA 14 eine Schichtdicke von 75 nm erreicht wird.
- Mittels XRR konnte bestimmt werden, dass neben einer mesoporösen Silicaschicht auch noch eine weitere Schicht mit einer anderen Elektronendichte besteht. Dies deutet auf ein Mehrschichtsystem mit Schichten mesoporösen Silica und dicht gepackten Silica hin.
- Die Abbruchreaktion der Polymerisation kann nicht analog zu Arbeiten von Metters et al.³⁴ eindeutig einer Rekombination oder Übertragung zugeordnet werden.

5.1.4 Einfluss der Monomerladung auf die angebundene Polymermenge

Für die Polymerisation, vor allem in den Poren, spielt neben der räumlichen Einengung auch der Massentransfer, und damit die Migration und die Diffusion der Monomere in die Poren, eine entscheidende Rolle. Dabei kann die Ladung des Monomers wichtig sein, da z.B. die positiv geladenen Monomere mit der negativ geladenen Silicawand wechselwirken können. Aus diesem Grund werden Monomere mit ei-

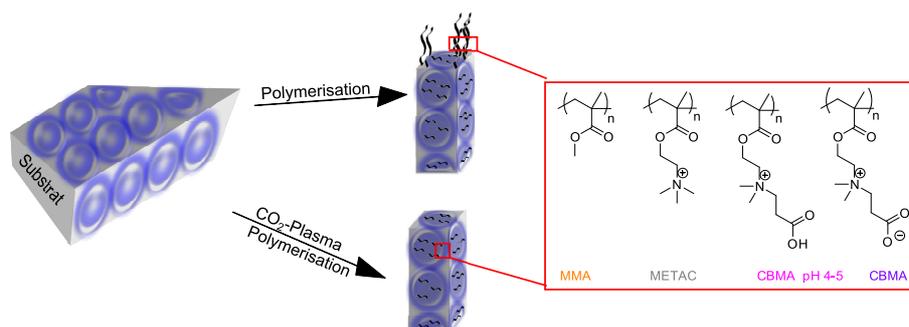


Abbildung 5.18.: SBDC 3 induzierte Polymerisation in der Pore (CO₂-Plasma, unten) und an der gesamten Oberfläche (oben) mit verschiedenen geladenen Monomeren.

nem Methacrylatstruktur gewählt die unterschiedliche Ladungen tragen (Abbildung 5.18). Zum Einen das ungeladene MMA, das positiv geladene METAC und das schon zuvor verwendete CBMA 14. Dabei ist das CBMA 14 bei einem pH-Wert von 4-5 nur positiv geladen und bei einem pH-Wert von 8-9 trägt das Monomer sowohl eine positive als auch eine negative Ladung⁹³ (Abbildung 5.18) und ist somit zwitterionisch. Somit kann unterschieden werden zwischen nicht geladenen, positiv und zwitterionisch geladenen Monomer um den Einfluss der Monomerladung auf die entstehende Polymermenge an der Silicawand zu untersuchen.

Um zu überprüfen, ob die Monomere mit Ladung besser an die geladene Silicaoberfläche adsorbieren wird die Monomermenge zu Beginn der Polymerisation bestimmt. Wie in Kapitel 5.1.3 wird ein mesoporöser Silicafilm in die unterschiedlichen Monomerlösungen, bei einer Konzentration von 1,3 M, getaucht, abgetropft und nach dem trocknen IR gemessen (Abbildung 5.19 a). Für die Monomermenge wird die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} betrachtet, da jedes Monomer basieren auf Methylmethacrylat eine C=O Bindung in dem Bereich hat. Bei CBMA **14** ist die C=O Bande der Carboxylatgruppe (COOH) bei 1630 cm^{-1} .⁷² Leider lässt sich mit diesem Versuch nur die gesamte Monomermenge, die an die Oberfläche adsorbiert, bestimmen. Es kann nicht zwischen den unterschiedlichen Oberflächen differenziert werden. Die Reihenfolge für die Abnahme der Monomermenge adsorbiert an die Silicaoberfläche ist CBMA **14** bei pH 8-9, CBMA **14** pH 4-5, METAC und MMA (Abbildung 5.19 a). Aufgrund der Ladung der überwiegend negativ geladenen Silanolgruppen der Silicawand wird erwartet, dass die ausschließlich positiv geladenen Monomere mit der Silicawand wechselwirken und es dadurch zur Aufkonzentration der Monomere an der Silicaoberfläche kommt. Die positiv geladenen Monomere haben aber nicht die höchste C=O Absorption sondern das zwitterionische geladene Monomer mit einer Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} von 2,8 (Abbildung 5.19 a, blau). Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass das zwitterionische Monomer durch die zwei gegengesetzten Ladungen gut mit sich selbst wechselwirken kann. Ein Hinweis darauf bietet die gemessene Masse von CBMA **14**, da immer ein Vielfaches der Monomermasse detektiert wird (Kapitel 4.21). Wahrscheinlich kann durch die Wechselwirkung mit sich selbst, das Monomer agglomerieren und damit die Oberflächen mit einer dicken Schicht Monomer belegen. Nach dem zwitterionischen Monomer folgen die positiv geladenen Monomere, wobei die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} für CBMA **14** bei pH 4-5 bei 2 (Abbildung 5.19 a, pink) und für METAC nur bei 0,7 (Abbildung 5.19 a, grau) liegt. Ein Grund dafür könnte sein, dass CBMA **14** bei pH 4-5 noch teilweise zwitterionisch geladen ist, da der pK_S -Wert 3,5 ist (Abbildung 5.27). Wird ein niedrigerer pH-Wert verwendet um die zwitterionische Monomerladung auszuschließen, kann der Ester gespalten werden und auch das mesoporöse Silica wird bei diesen pH-Wert über längere Zeit zerstört, deshalb wird ein pH-Wert von 4-5 gewählt. MMA hat eine Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} von 0,5 (Abbildung 5.19 a, orange). Damit wird das nicht geladene Monomer am schlechtesten an die Oberfläche adsorbiert.

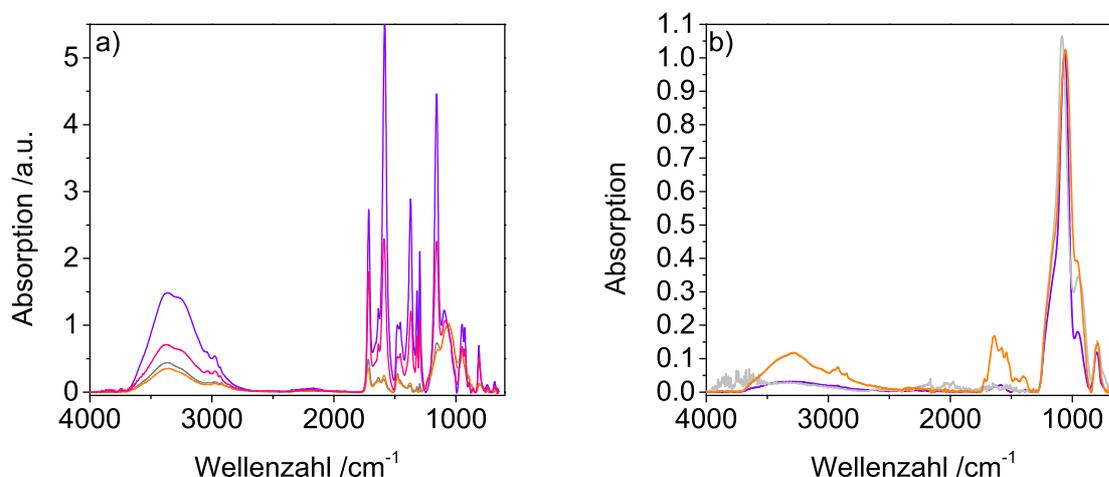


Abbildung 5.19.: a) Die gemessenen IR Spektren von einem mesoporösen Silicafilm Pluronic[®] F127 eingetaucht in eine 1,3 M Lösung von CBMA **14** pH 8-9 (blau), CBMA **14** pH 4-5 (pink), METAC (grau) und MMA (orange). b) Die in a) gezeigten Filme werden danach mit Wasser gewaschen und erneut gemessen.

Um zu testen, ob die Monomere sich aus den Poren wieder entfernen lassen werden die Filme kurz mit Wasser abgespült, getrocknet und wieder IR gemessen (Abbildung 5.19 b). Es ist kaum noch eine Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} für alle Monomere zu detektieren. Das bedeutet, dass das Monomer nur an die Oberfläche adsorbiert und vollständig aus den Poren wieder entfernt werden kann. Damit stammen die detektierten Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} von den polymerfunktionalisierten Silicafilmen von Polymer.

Vergleich der Polymermenge bei unterschiedlich geladenen Monomeren

Um die Polymermenge für die einzelnen Monomere zu bestimmen wird nach den Polymerisationszeiten die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} der gesamten Oberfläche (Abbildung 5.20 a) und in der Pore, nach Entfernen des SBDC 3 auf der planaren äußeren Oberfläche durch eine CO_2 -Plasmabehandlung, (Abbildung 5.20 b) gemessen. Nach der absorbierten Monomermenge an der Silicaoberfläche (Abbildung 5.19 a) wird angenommen, dass die Reihenfolge der Polymermenge CBMA 14 bei pH 8-9, CBMA 14 bei pH 4-5, METAC und MMA sein sollte. Da die Monomerkonzentration linear in die Wachstumsrate eingeht sollte die Polymermenge abhängig von der Monomermenge sein.⁹⁴ Das bedeutete, dass die maximal, angebundene Polymermenge abhängig davon ist, wie viel Monomer für die Polymerisation zur Verfügung steht. Ist die Monomermenge am Anfang der Polymerisation an der Oberfläche groß kann auch mehr Monomer verbraucht werden, weiterhin können Monomere aber auch zum Ort der Polymerisation durch Diffusion und Migration gelangen. Wie in Abbildung 5.20 a zu sehen, ist die Reihenfolge der Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} und der somit generierte Polymermenge in Abhängigkeit der verwendeten Monomere nach identischer Reaktionszeit wie erwartet analog zu der Monomeradsorption: Für das Monomer CBMA 14 bei pH 8-9 wird eine Absorption der C=O Valenzschwingung von 1 (Abbildung 5.20 a, blau), für CBMA 14 bei pH 4-5 von 0,4 (Abbildung 5.20 a, pink) und für METAC bzw. MMA von 0,25 (Abbildung 5.20 a, grau bzw. orange) erreicht. Weiterhin ist nur für CBMA 14 bei pH 8-9 ein linearer Anstieg der Polymermenge mit der Polymerisationszeit zu beobachten (Abbildung 5.20 a, blau). Für CBMA 14 bei pH 4-5 und METAC bricht die Polymerisation

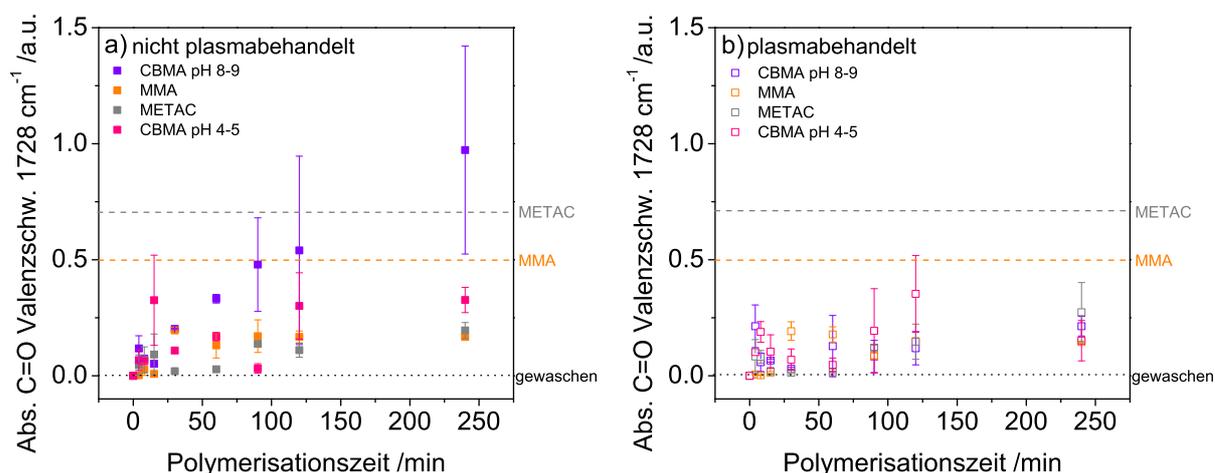


Abbildung 5.20.: SBDC 3 lichtinduzierte Polymerisation verschiedener Monomere (1,3 M) in mesoporösen Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilmen in Abhängigkeit der Monomerladung [CBMA 14 pH 8-9 (blau), CBMA 14 pH 4-5 (pink), METAC (grau) und MMA (orange)]. a) Gefüllte Symbole zeigen die erhaltenen Ergebnisse ohne CO_2 -Plasmabehandlung und somit mit Iniferter auf der äußeren Oberfläche und b) nach CO_2 -Plasmabehandlung und somit nach der Zerstörung des Iniferters auf der planaren äußeren Oberfläche des mesoporösen Silicafilms. Die gestrichelten Linien zeigen die Monomermenge am Anfang der Polymerisation an. Die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} wird von normalisierten IR Spektrum extrahiert. Die Fehlerbalken resultieren aus Mehrfachmessungen. Die Original IR-Daten sind in Abbildung A.8 dargestellt.

schon nach 60 Minuten ab und im Fall von MMA nimmt die Absorption der C=O Valenzschwingung

bei 1728 cm^{-1} erst nach 15 Minuten exponentiell zu. Dieser späte Anstieg für MMA wird auch schon in der Literatur³⁴ beschrieben, dabei wird die exponentielle Zunahme der Schichtdicke mit dem Übergang von *mushroom* (Polymer liegt als Knäuel auf der Oberfläche) zu *brush* (Polymer ist gestreckt auf der Oberfläche) Konformation begründet, obwohl dieses keinen Einfluss auf die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} haben sollte. Für CBMA 14 konnte dieses Verhalten in der Literatur⁷⁵ nicht beobachtet werden, dort wuchs die Schichtdicke direkt bei Belichtung an. In keinem Fall wird die vorhandene Monomermenge am Anfang der Polymerisation (Abbildung 5.19 a) für die Polymerisation verbraucht. Die maximale Absorption der C=O Valenzschwingung für die Monomermenge am Anfang der Polymerisation ist für CBMA 14 pH 8-9 bei 2,8, für CBMA 14 pH 4-5 bei 2, für METAC bei 0,7 und für MMA bei 0,5 (Abbildung 5.19 a) und damit liegen die Werte über der maximalen Absorption der C=O Valenzschwingung der erhaltenen Polymermenge nach 240 Minuten Reaktionszeit (Abbildung 5.20 a). Das bedeutet, dass die Monomermenge kein limitierender Faktor für die gesamte Polymermenge ist. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass die Polymermenge stark von der Monomermenge am Anfang der Polymerisation und vor allem im Fall kleinen Poren mit Porendurchmesser $<10\text{ nm}$ von der Monomerladung und Porenwandladung abhängig ist.

Bei der Polymerisation in den Poren (Abbildung 5.20 b), hat die Monomermenge bzw. Ladung keinen so großen Einfluss. Für alle Monomere ist die maximale Absorption der C=O Valenzschwingung bei ca. 0,25. Durch die Größe der Fehlerbalken könnten geringe Unterschiede in der Polymermenge für die unterschiedlich geladenen Monomere nicht detektiert werden. Die Polymermenge in den Poren ist vergleichbar und die Polymerisation bricht nach 30 Minuten ab. Für MMA startet auch in den Poren die Polymerisation erst nach 15 Minuten. Wird die Polymermenge in den Poren (Abbildung 5.20 b) mit der maximal erhaltenen Polymermengen nach 240 Minuten Reaktionszeit (Abbildung 5.20 a) verglichen ist diese für MMA, METAC und CBMA 14 pH 4-5 gleich. Damit spielt, bei diesen Monomeren, die äußere Oberfläche keine bestimmende Rolle. Nur in dem Fall des zwitterionisch geladenen Monomers spielt die äußere Oberfläche eine signifikante Rolle für die insgesamt detektierte maximale Polymermenge nach 240 Minuten Reaktionszeit. Die maximale Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} der nicht plasmabehandelte Filme ist 1 (Abbildung 5.20 a, blau) und der plasmabehandelten Filme 0,25 (Abbildung 5.20 b, blau). Da nur für CBMA 14 bei pH 8-9 ein Anstieg der Polymermenge an der äußeren Oberfläche gemessen werden kann (Vergleich Abbildung 5.20 a und b), scheint nur das zwitterionische Monomer gut mit der äußere Oberfläche zu interagieren. Weiterhin interagiert das zwitterionische Monomer mit sich selbst und kann eine Schicht auf der äußeren Oberfläche bilden, welche dann zu Polymer umgesetzt wird. Das positiv geladene Monomer interagiert auch mit der negativen Ladung der Silicawand aber kann durch die gleiche Ladung nicht mit sich selbst reagieren. Um die Ergebnisse zu bestätigen wird vor und nach der Polymerisation von den mesoporösen Silicafilmen Ellipsometrie gemessen.

Bei der Betrachtung der Füllgrade (Abbildung 5.21 a) ist kein signifikanter Unterschied zwischen den unterschiedlich geladenen Monomeren zu sehen. Mit allen Monomeren wird ein Füllgrad von 25-35 vol% nach 60 Minuten Polymerisation erreicht. Dieses Ergebnis passt zu den Polymermengen in den Poren (Abbildung 5.20 b), die per IR mit der Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} gemessen wird, wobei die Absorption für alle Monomere gleich ist und nach 15 Minuten nicht mehr zunimmt. Da die Füllgrade mit voranschreitender Polymersationszeit nicht weiter zunimmt, scheint dass, die Polymerisation in den Poren durch Abbruchreaktionen beendet wird. Dies konnte schon im vorherigen Kapitel 5.1.3 (Abbildung 5.12 a) beobachtet werden, allerdings wird dort nur CBMA 14 untersucht. Hier nimmt für MMA der Füllgrad (Abbildung 5.12 a, orange) schon in den ersten Minuten zu und nicht erst nach 15 Minuten wie in den IR-Messungen (Abbildung 5.20 b, orange). Jedoch nimmt die Schichtdicke für MMA (Abbildung 5.21 b, orange) erst nach 15 Minuten auf eine Schichtdicke von 35 nm zu. Bei CBMA 14 bei pH 4-5 nimmt die Schichtdicke auf 40 nm zu und die Polymerisation endet nach 4 Minuten (Abbildung 5.12 b, pink). So gibt es keinen Unterschied in der erreichten Schichtdicke zwischen dem nichtgeladenen und dem positiv geladenen Polymer an der äußeren Oberfläche. Das spiegelt die IR Ergebnisse (Vergleich Abbildung 5.20 a und b) wieder, wo die gesamte Polymermenge hauptsächlich

abhängig von der Polymerisation in den Poren ist und kaum Polymer an der äußeren Oberfläche gebildet wird. Nur für CBMA 14 bei pH 8-9 nimmt die Schichtdicke nach 60 Minuten schlagartig auf eine Schichtdicke von 75 nm zu (Abbildung 5.12 b, blau). So ist zu vermuten, dass die Wechselwirkung von dem zwitterionischen Monomer mit der äußeren negativ geladenen Silicaoberfläche am stärksten ist.

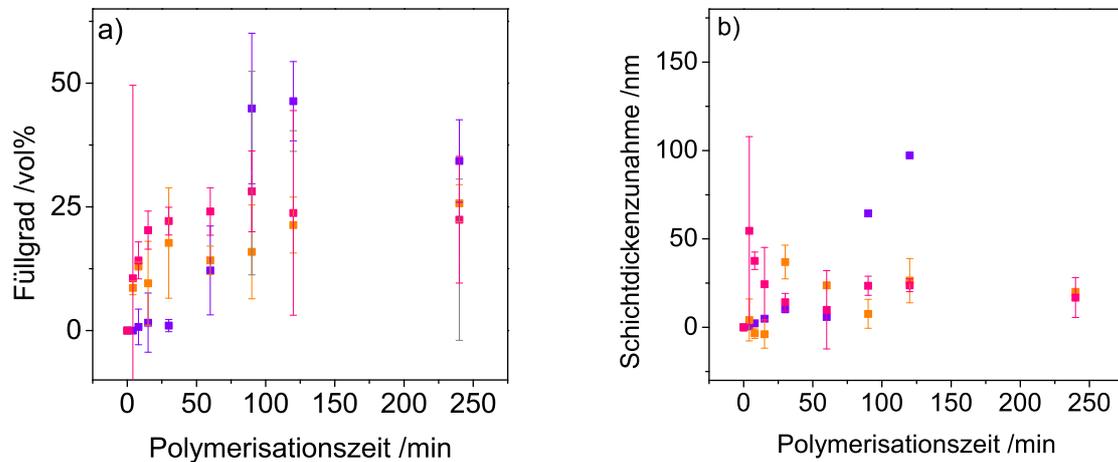


Abbildung 5.21.: a) Zunahme des Füllgrades, bestimmt mittels der Brechungsindexe, und b) der Schichtdicke für eine photoinduzierte (SBDC 3) Polymerisation verschiedener Monomere (1,3 M) in mesoporösen Pluronic® F127 templatierten Silicafilmen in Abhängigkeit der Monomerladung (CBMA 14 pH 8-9 (blau), CBMA 14 pH 4-5 (pink) und MMA (orange)). Die Original Ellipsometriedaten sind in Tabelle A.1, A.3, A.11 und A.12 dargestellt.

Die Polymerisation mit den unterschiedlichen Monomeren wird auch an einer planaren Siliziumfläche durchgeführt. Da diese Ergebnisse keinen neuen Erkenntnisse brachten sind die Daten nur im Anhang (Abbildung A.9) abgebildet.

Um zu überprüfen, ob CBMA 14 bei dem pH-Wert von 4-5 stabil ist und die Esterbindung nicht gespalten werden, wird ein mit PCBMA funktionalisierter Film IR gemessen und dieser danach für 4 Stunden, was der längsten Polymerisationszeit entspricht, in eine wässrige Lösung bei pH 4-5 eingelegt. Der Film

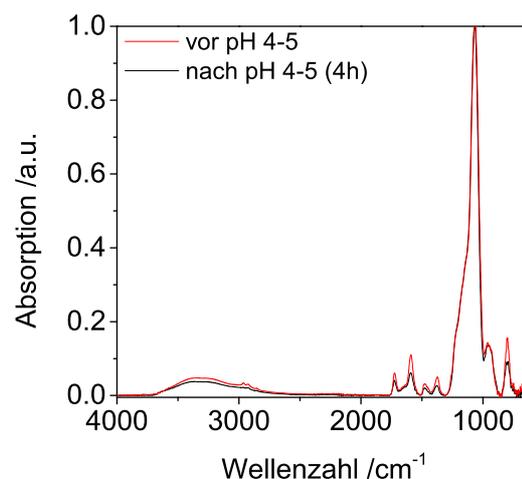


Abbildung 5.22.: Gemessene IR Spektren von einem mesoporösen Silicafilm templatiert mit Pluronic® F127 Film polymerisiert mit CBMA 14 1,3 M, vor (rote Linie) und nach (schwarze Linie) dem einlegen für 4 Stunden in eine saure, wässrige Lösung (pH 4-5).

wird abgewaschen und getrocknet und wieder IR gemessen. Durch die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm⁻¹ kann die Polymermenge vor und nach Kontakt mit einer pH 4-5 Lösung

verglichen werden (Abbildung 5.22). Die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} nimmt nach dem Einlegen von 0,06 auf 0,04 (um 33 %) ab. Das heißt, dass bei diesem pH-Wert ein Teil des Polymer zerstört wird. Das bedeutet, je länger die Polymerisationszeit ist, desto mehr Esterbindung werden wahrscheinlich gespalten. Dies kann ein Aspekt sein, warum die Schichtdicke (Abbildung A.9, pink) auf einem planaren Wafer nicht linear, wie bei MMA (Abbildung A.9, orange), zunimmt. Auch die gemessene Masse, des Lösungspolymer, die nach ausfällen mittels GPC bestimmt wird, ist für CBMA 14 bei pH 4-5 geringer als für CBMA 14 bei pH 8-9 und METAC (Tabelle 5.7). Das Monomer MMA hat die geringste Polymermasse von den Polymeren die in Lösung gebildet werden. Ein Grund für die geringe Polymermasse für MMA könnte sein, dass die Polymerisation erst nach 15 Minuten startet (Tabelle 5.6). Weiterhin wird das Molekulargewicht von den Monomeren mit einbezogen, besteht CBMA 14 bei pH-Wert von 8-9 ($M=230\text{ g/mol}$) das Polymere aus 5200-6100 Monomereinheiten und bei MMA ($M=100\text{ g/mol}$) aus 2000-5000 Monomeren und damit ist der Unterschied der Monomereinheiten nicht so groß.

Weiterhin wird die Molmasse der Polymere in den Poren untersucht. Da dies sehr aufwendig ist, wird nur für MMA und CBMA 14 bei pH 8-9 die Massen für eine Polymerisationszeit von 4 Stunden untersucht. Für die Untersuchung der Molmasse in den Pluronic[®] F127 templatierten Poren werden plasmabehandelte mesoporöse Silicafilme mit dem Monomer (1,3 M CBMA 14 bzw. MMA) funktionalisiert und durch eine Tetrabutylammoniumfluoridlösung (TBAF)-Lösung⁸¹ von der Silicaoberfläche abgelöst. Dabei sind die gemessenen Massen in den Poren nur 400-700 g/mol und damit wesentlich kleiner als

Tabelle 5.7.: Zusammenfassung der Ergebnisse von Ellipsometrie, IR und GPC zur Polymerisation von CBMA 14, MMA und METAC (1,3 M) mittels SBDC 3 nach 240 Minuten Polymerisationszeit in Abhängigkeit der Monomerladung.

Monomere	IR _{max} C=O Absorption (1728 cm^{-1}) /a.u.	IR _{max} Plasma C=O Absorption (1728 cm^{-1}) /a.u.	Ellipsometrie Schichtdickenzunahme /nm	Ellipsometrie Brechindexzunahme /a.u.	GPC Masse Lösungspolymer M_n - M_w / gmol^{-1}	GPC PDI	Berechnung Füllgrad ⁹¹	Masse in der Pore / g mol^{-1}
CBMA pH 8-9	1 (lin)	0,25 (exp)	75 mes	0,15-0,2 (exp)	$12\text{-}14 \cdot 10^5$	1,1-1,3	35 vol%	400-700
CBMA pH 4-5	0,4 (exp)	0,25 (exp)	40 mes (exp) 25 Wafer	0,15 (exp)	$8\text{-}10 \cdot 10^5$	1,4-1,6	26 vol%	
MMA	0,25 (exp)	0,25 (exp)	35 mes (exp) 35 Wafer (lin)	0,15 (exp)	$2\text{-}5 \cdot 10^5$	2,5-4	25 vol%	400-700
METAC	0,25 (exp)	0,25 (exp)			$10\text{-}12 \cdot 10^5$	1,1-1,2		

lin=linearer Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionszeit, exp=exponentieller Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionszeit, mes=mesoporöser Silicafilm

die Massen der Lösungspolymere (Tabelle 5.6). Weiterhin entspricht diese Masse im Fall von MMA 4-7 Monomeren und bei CBMA 14 bei pH 8-9 1,7-3 Monomeren. Da die Pore einen Durchmesser von 6-8 nm besitzt und die Pore zu 30 vol% gefüllt ist, bedeutet das, dass die Polymere 1,2 nm von beiden Porenseiten in die Pore wachsen können, nimmt man eine voll gestreckte Kette an. Da der Benzolring eine Länge von 0,38 nm (C-C Bindungslänge 0,139 nm) und eine C-C-C Bindung eine Länge von 0,26 nm hat ist die gesamte Länge, wenn das Polymer gestreckt ist, in dem Fall von 1,7 Monomereinheiten schon 0,83 nm und bei 3 Monomereinheiten 1,2 nm. So passen die Massen der Polymere in den Poren gut zu den gemessenen Füllgraden.

Somit kann das Kapitel in folgenden Kernaussagen zusammengefasst werden:

- Die adsorbierte Monomermenge an die Silicaoberfläche nimmt von CBMA **14** bei pH 8-9 (2,7) → CBMA **14** bei pH 4-5 (2) → METAC (0,7) → MMA (0,5) ab.
- An der gesamten Oberfläche (innerhalb der Poren und auf der planaren äußeren Oberfläche) ist die monomerabhängige Reihenfolge der Polymermenge entsprechend der adsorbierten Monomermenge vor der Polymerisation. Aber die erhaltene Polymermenge ist geringer als die Monomermenge vor der Polymerisation.
- In der Pore ist die gemessene Polymermenge unabhängig der Monomerladung und die Polymerisation bricht für alle Monomere nach 15 Minuten ab. Dabei wird für MMA und CBMA **14** bei pH 8-9 eine Molmasse von 400-700 g/mol in den Poren beobachtet
- Die Ellipsometriemessungen bestätigen die Resultate der IR Messung, was bedeutet, dass der Füllgrad für alle Monomer gleich bei 25-35 vol% liegt und die Schichtdicke nur für CBMA **14** bei pH 8-9 auf 75 nm zunimmt.
- Die gebildeten Polymermengen in den Poren (1-3 Monomer bei CBMA **14**) entspricht des Füllgrades von 30 vol%.

5.1.5 Einfluss der Inifertermenge auf die Polymerisation

Da eine Optimierung der PCBMA Funktionalisierung poröser Filme allerdings noch keine Kontrolle im Sinne einer linearen Zunahme der Polymermenge in Abhängigkeit der Zeit, für die Polymerisation in den Poren erreicht werden konnte, soll nun die Inifertermenge einmal auf der Oberfläche und einmal in der Lösung erhöht werden. Da in der Literatur¹⁵ für planare Oberflächen eine Verbesserung der Kontrolle der Polymerisation durch die Erhöhung des Kettenübertragungsreagenzes erreicht wird. Dafür wird der Monomerlösung DHTD **8** zugesetzt (Abbildung 5.1), welches in 2 Kettenübertragungsreagenzien (Dithiocarbamat) zerfällt. Die Inifertermenge in der Lösung erhöht die Übertragungskonstante (k_{ct} , Kapitel 2.1).⁹⁵ Aus diesem Grund kann auch der Iniferter SBDC **3** in der Lösung verwendet werden, um diese Ergebnisse zu DHTD **8** in Lösung zu vergleichen. Damit der Iniferter SBDC **3** nicht an die Oberfläche bei der Polymerisation anbinden kann wird ein Iniferter ohne Trimethoxysilangruppe (Benzyl-N,N-Diethyldithiocarbamat **5** (SBDC-Cl **5**)) hergestellt (Kapitel 4.18). Weiterhin kann durch Erhöhen der Inifertermenge an der Oberfläche die Konzentration von aktiven Kettenenden erhöht werden, die proportional in die Polymerisationsrate eingeht.³⁴ Mit Zunahme der Inifertermenge an der Oberfläche können mehrere Polymerketten gestartet werden, welche bei gleichbleibender Monomermenge zu kürzeren Ketten führen sollte. Mit kürzeren Polymerketten sollten die Diffusion in die Pore nicht gehindert sein. Da das ungeladene und das zwitterionischen Monomer sich in den vorherigen Polymerisationen (Kapitel 5.1.4) sehr unterschiedlich verhalten haben, werden diese beiden Monomere in den folgenden Kapitel untersucht.

Vergleich von Monomeren Methylmethacrylat und Carboxybetain Methacrylat

Um den Einfluss der Inifertermenge in der Lösung und auf der Oberfläche auf die Polymerisation zu untersuchen werden nach den Polymerisationszeiten IR gemessen, sowohl von nicht Plasma und plasmabehandelten mesoporösen Silicafilmen. Zur Erhöhung der Inifertermenge an der Oberfläche wird der Iniferter bei 70 °C angebunden (Abbildung 5.23, Kreise). Dabei kann per XPS ein Silizium zu Stickstoffverhältnis von 3:1 bestimmt werden, wobei nach Anbindung bei Raumtemperatur dieses Verhältnis bei 29:1 liegt (Kapitel 5.1.1). Bei den Polymerisationen, mit Erhöhung der Inifertermenge in Lösung, wird der Iniferter bei Raumtemperatur angebunden, dabei wird sowohl SBDC **3** (Abbildung 5.23, Sterne) als auch DHTD **8** (Abbildung 5.23, Dreiecke) verwendet. Bei der Messung der Absorption der C=O

Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} nach den unterschiedlichen Polymerisationszeiten wird lediglich die Polymermenge an der Oberfläche nicht die Polymerkettenlänge bestimmt. Dafür wird der Polymergehalt für die gesamte Oberfläche, inklusive der äußeren planaren Oberfläche, betrachtet (Abbildung 5.23 a). Dabei wird beobachtet, dass für CBMA **14** (Abbildung 5.23 a, blau) die gesamte Polymermenge, die durch die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} gemessen wird, wesentlich größer ist wenn der Iniferter bei 70 °C an der Oberfläche angebunden wird (Abbildung 5.23, blaue Kreise), dabei kann eine maximale Absorption der C=O Valenzschwingung von 1,8 erreicht werden. Damit ist die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} immer noch kleiner als die absorbierten Monomermenge an die Silicawand am Anfang der Polymerisation, welche bei 2,8 liegt (Abbildung 5.19 a). Durch Erhöhen der Inifertermenge an der Oberfläche (Änderung der Anbindungstemperatur) konnte die Absorption der C=O Valenzschwingung von 1 (Abbildung 5.20 a, blau) auf 1,8 (Abbildung 5.23 a, blaue Kreise) erhöht werden. Des Weiteren ist, wie zuvor bei Raumtemperatur (Abbildung 5.20 a, blau), die Zunahme der Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} gegen die Polymerisationszeit annähernd linear. Dies ist den Erwartungen entsprechend, da mit mehr Iniferter auch mehr des vorhandenen Monomers verbraucht werden kann. Bei der Erhöhung der Inifertermenge in der Lösung wird eine maximale Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} für DHTD **8** von 0,25 (Abbildung 5.23 a, blaue Dreiecke) und für SBDC-Cl **5** von 0,2 (Abbildung 5.23 a, blaue Sterne) beobachtet. Auch kann bei der Erhöhung der Inifertermenge in der Lösung keine lineare Zunahme der Polymermenge mit der Polymerisationszeit beobachtet werden, obwohl nach der Literatur,³⁵ besonders im Fall von DHTD **8**, durch Erhöhung des Kettentransferagentien die Schichtdicke langsamer aber linear ansteigen sollte. Es gibt

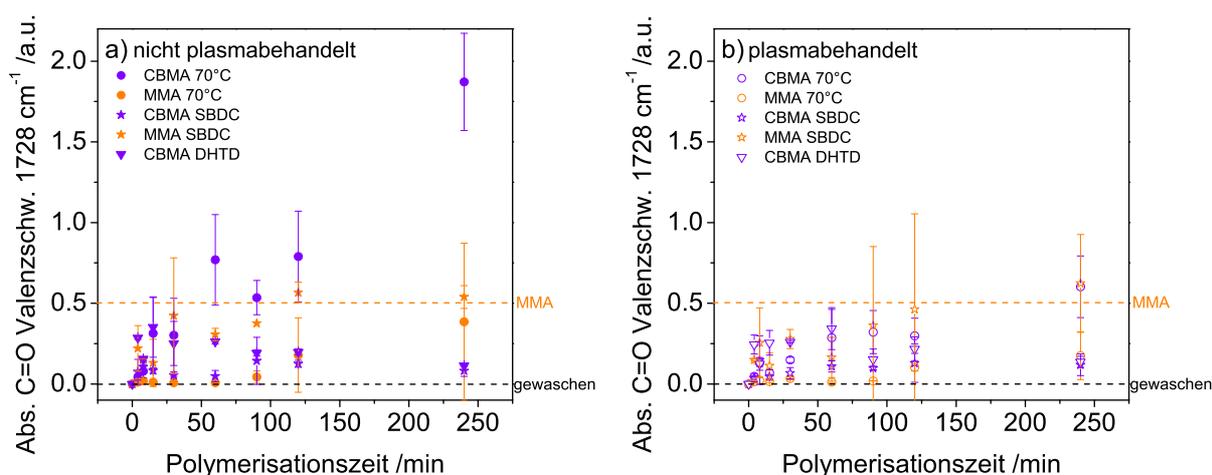


Abbildung 5.23.: SBDC **3** lichtinduzierte Polymerisation (Monomerkonzentration 1,3 M) mit CBMA **14** (blau) und MMA (orange) in mesoporösen Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilmen in Abhängigkeit der Iniferter Konzentration am Film (Kreise) und in der Lösung mit SBDC **3** (Sterne) und DHTD **8** (Dreiecke). a) Die erhaltenen Ergebnisse vor der Zerstörung des Iniferters an der äußeren Oberfläche (gefüllte Symbole) und b) nach der Zerstörung (leere Symbole). Die gestrichelte Linie indiziert die Monomermenge am Anfang der Polymerisation. Die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} wurde von normalisierten IR Spektrum extrahiert. Die Fehlerbalken resultieren von Mehrfachmessungen. Die Original IR-Daten sind in Abbildung A.10 dargestellt.

aber auch Untersuchungen⁹⁶ von Polymerisation von CBMA **14** in Lösung, die zeigten, dass die Erhöhung von Kettenübertragungsagenzien nicht unbedingt den linearen Anstieg der Polymermenge mit der Reaktionszeit fördert. Wenn das Monomer MMA (Abbildung 5.23, orange) verwendet wird, wird mit der Erhöhung der Inifertermenge in Lösung eine größere gesamte Polymermenge erreicht. Dabei wird eine Absorption der C=O Valenzschwingung bei SBDC **3** in Lösung von 0,75 (Abbildung 5.23 a, orange Sterne) und bei Erhöhung der SBDC **3** Menge an der Oberfläche von 0,25 (Abbildung 5.23 a, orange Kreise) erreicht. DHTD **8** wird der Monomerlösung nicht zugesetzt, da es unlöslich in dem entsprechenden Lösungsmittel ist. Die Polymerisation mit Iniferter in der Lösung erreicht im Fall von MMA (Abbildung 5.23

a, orange Sterne) die Monomermenge am Anfang der Polymerisation, welche ein Absorption der C=O Valenzschwingung von 0,5 hat (Abbildung 5.19 a, orange). Für die gesteigerte Inifertermenge bei 70 °C an der Oberfläche nimmt die Polymermenge erst nach 60 Minuten zu (Abbildung 5.23 a, orange Kreise), dies war auch schon für die Polymerisation von MMA bei 1,3 M zu beobachten, bei der die Polymermenge erst nach 15 Minuten zunahm (Abbildung 5.20 a, orange). Aber wieder kann in beiden Fällen kein linearer Anstieg der Polymermenge mit der Polymerisationszeit erreicht werden.

In den Poren ist die Polymermenge für CBMA 14 bei der Erhöhung der Inifertermenge an der Oberfläche (Abbildung 5.23 b, blaue Kreise) größer als bei der Erhöhung der Inifertermenge in Lösung (Abbildung 5.23 b, blaue Sterne). Die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} ist für die Erhöhung der SBDC 3 Menge an der Oberfläche bei 0,5 (Abbildung 5.23 b, blaue Kreise). Dabei ist es nicht möglich wegen der großen Fehlerbalken von einem linearen Zunahme der Polymermenge zu sprechen. Bei der Polymerisation mit zusätzlichen Iniferter in Lösung (Oberflächen gebundenen Iniferter bei Raumtemperatur) wird eine maximale C=O Absorption im Fall von DHTD 8 von 0,2 (Abbildung 5.25 b, blaue Dreiecke) und bei SBDC 3 von 0,1 (Abbildung 5.25 b, blaue Sterne) gemessen. Die Polymerisation bricht bei beiden Inifertern spätestens nach 60 Minuten ab. Auch hier kann, wie bei der Polymerisation von CBMA 14, bei Anbindung des Iniferters bei Raumtemperatur (Abbildung 5.20) nur ein linearer Anstieg der Polymermenge an der äußeren Oberfläche erreicht werden, in der Pore bricht die Polymerisation immer noch nach wenigen Minuten ab. Bei der Polymerisation von MMA in der Pore kann mit Iniferter in der Lösung eine Absorption der C=O Valenzschwingung von 0,6 (Abbildung 5.23 b, orange Sterne) im Vergleich zu der Polymerisation mit erhöhter Inifertermenge an der Oberfläche von 0,2 (Abbildung 5.23 b, orange Kreise) erreicht werden. Auch hier kann kein linearer Anstieg der Polymermenge mit zunehmender Reaktionszeit in der Pore beobachtet werden, denn die Polymerisation bricht nach 60 Minuten ab. Bei der Polymerisation von MMA mit erhöhter Polymermenge an der Oberfläche nimmt, wie zuvor bei der Polymerisation an der äußeren Oberfläche (Abbildung 5.23 a, orange Sterne), erst nach 60 Minuten die Polymermenge zu. Im Gegensatz dazu beginnt die Polymerisation mit Iniferter in der Lösung sofort. Damit entspricht die Absorption der C=O Valenzschwingung in der Pore (Abbildung 5.23 b) fast den Absorptionen der gesamten Polymermenge (Abbildung 5.23 a), dass bedeutet die Polymerisation findet hauptsächlich in den Poren statt. Eine Ausnahme ist CBMA 14, wobei die Inifertermenge an der Oberfläche erhöht wird (Abbildung 5.23 a, blaue Kreise)

Um zu sehen ob die Kontrolle der Polymerisation in den Poren bei einer Polymerisation in größeren Poren verbessert werden kann wird die Polymerisation auch in PS-NP templatierten Silicafilmen durchgeführt (Abbildung 5.24 a, rote Kreise). Dabei wird mit erhöhter Inifertermenge an der Oberfläche in der Pore mit dem Monomer CBMA 14 polymerisiert, da dort für die Polymerisation in den kleinen Poren (Abbildung 5.23 b, blaue Kreise) die besten Ergebnisse erzielt werden konnte. Durch die großen Fehlerbalken kann im Fall der kleinen Poren nicht zwischen einem linearen und exponentiellen Verlauf unterschieden werden. In den größeren Poren nimmt die Absorption der C=O Valenzschwingung linear auf eine Wert von 0,2 zu (Abbildung 5.24 a, rote Kreise). Die Polymermenge bezogen auf die Silicamenge in ca. 115 nm großen Poren (PS-NP templatiert) ist damit geringer als für die kleineren Poren (Pluronic® F127 templatiert) aber der Füllgrad erreicht einen höheren Wert von 30-40 vol% für die größeren Poren. Es kann damit gezeigt werden, dass für die größeren Poren die Polymermenge mit der Polymerisationszeit linear zunimmt und damit kann die Polymermenge gezielt gesteuert werden. Um die beiden Polymerisationen miteinander vergleichen zu können wird als Referenz ein planare Wafer mit polymerisiert (Abbildung 5.24 b). Dabei zeigt sich für beide Polymerisationen ein ähnlicher Verlauf, denn die Schichtdicke nimmt fast linear mit der Polymerisationszeit zu. Für beide Polymerisationen wird nach 240 Minuten eine Schichtdickenzunahme von 175 nm erreicht (Abbildung 5.24 b), welches bei einer C-C Bindungslänge von 0,26 nm 675 Monomeren entspricht, wenn die Polymerketten gestreckt sind. Die 675 Monomere haben eine Molmasse von 155250 g/mol (230 g/mol CBMA 14), welche geringer ist als die erreichten Molmassen der Lösungspolymeren (1000000 g/mol).

Weiterhin werden von den Polymerisationsreihen mit den unterschiedlichen Variation der Inifertermengen Ellipsometrie gemessen. Dabei wird der Füllgrad, durch den Brechungsindex vor und nach der

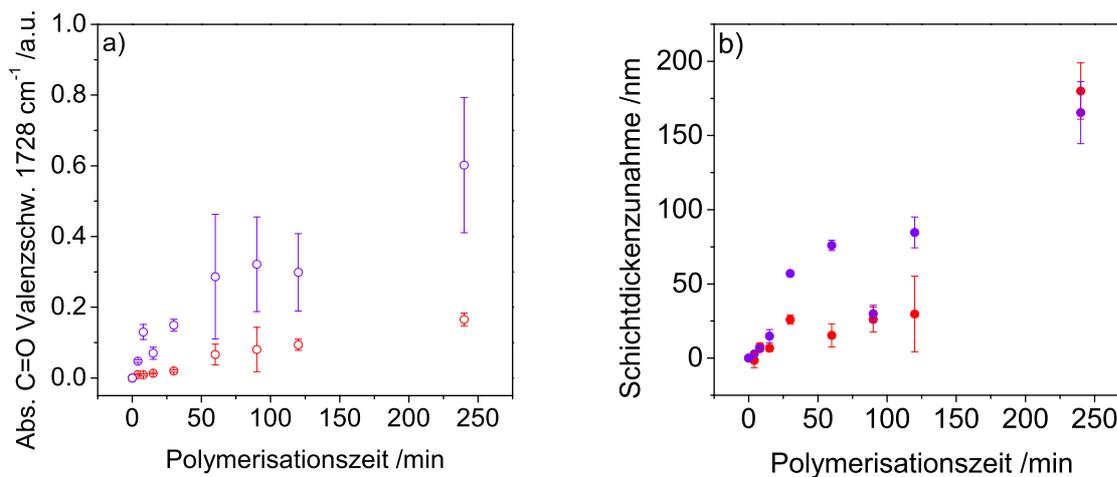


Abbildung 5.24.: Vergleich der Polymerisation von CBMA 14 (1,3 M) in PS-NP templatierten Silicafilmen (rote Kreise) und Pluronic® F127 templatierten Silicafilmen (blaue Kreise). a) IR Messungen der CO₂-plasmabehandelten Silicafilme, dabei wird die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm⁻¹ gegen die Polymerisationszeit aufgetragen. Die Fehlerbalken resultieren aus Mehrfachmessungen. b) Die Schichtdickenzunahme von CBMA 14 bei den unterschiedlichen Polymerisationszeiten auf planaren Wafer. Die Original IR-Daten sind in Abbildung A.11 und A.10 dargestellt. Die Original Ellipsometriedaten sind in Tabelle A.13 und A.14 abgebildet.

Polymerisation, für die unterschiedlichen Polymerisationsreihen für alle Zeiten berechnet (Abbildung 5.25 a). Bei CBMA 14, ist zu sehen, dass der Füllgrad nach 60 Minuten nicht mehr weiter zunimmt und für beide Polymerisationsreihen ungefähr der selbe Füllgrad erreicht wird (Abbildung 5.25 a, blau). Diese Ergebnisse spiegeln nicht die Ergebnisse der IR Messung wieder, obwohl die Unterschiede in der Absorption der C=O Valenzschwingung im Bereich der Fehlerbalken liegt (Abbildung 5.23 a, blau). Hinzufügend kann die Polymermenge in den Poren bei der Polymerisation von CBMA 14 mit Zunahme der Inifertermenge nicht erhöht werden. Die Polymerfüllung erreicht maximal einen Wert von 30 vol% (Abbildung 5.25 a, blau). Dies passt zu den IR Ergebnissen, wo bei allen Inifertermengen eine Absorption der C=O Valenzschwingung von 0,2 erreicht wird (Abbildung 5.23 b, blau). Im Fall der Polymerisation von MMA beträgt der Füllgrad 20 vol%, wenn die Inifertermenge in der Lösung erhöht ist (Abbildung 5.25 a, orange Sterne). Bei der Erhöhung der Inifertermenge an der Oberfläche wird nur ein Füllgrad von 10 vol% erreicht (Abbildung 5.25 a, orange Kreise). Dieser Wert ist niedriger als bei der Polymerisationsreihe, wo der Iniferter bei Raumtemperatur angebunden wird, wo ein Füllgrad von 25 vol% erreicht wird (Abbildung 5.21 a, orange). Bei der Polymerisation mit MMA bricht die Polymerisation in den Poren schon nach 30 Minuten ab. So kann mit Erhöhung der Inifertermenge nicht verhindert werden, dass die Polymerisation in den Poren nach wenigen Minuten abbricht und es wird unter den verwendeten Bedingungen ein maximaler Füllgrad von 30 vol% erreicht. Außerdem kann mit der Ellipsometrie auch die Schichtdicke bestimmt werden, diese wird vor und nach der Polymerisation gemessen und die Differenz der beiden Werte wird in der Abbildung 5.25 b dargestellt. Bei CBMA 14 kann die gleiche Tendenz wie mittels IR (Abbildung 5.23 a, blau) beobachtet werden. Auch hier nimmt die Schichtdicke stärker zu im Fall der erhöhten Inifertermenge an der Oberfläche (55 nm, Abbildung 5.25 b, blaue Kreise) als in Gegenwart von Opferiniferter in Lösung (20 nm, Abbildung 5.25 b, blaue Sterne). Bei beiden Polymerisationen bricht die Polymerisation nach 30 Minuten ab (Abbildung 5.25 b, blau), dies ist widersprüchlich zum IR, wo zumindest im Fall von der erhöhten Inifertermenge an der Oberfläche eine lineare Zunahme der Polymermenge gesehen werden konnte (Abbildung 5.23 a, blaue Kreise). Obwohl die lineare Zunahme nur durch 4 Punkte mit großen Fehlerbalken abgelesen werden kann. Auch zeigt MMA die gleiche Tendenz wie im IR (Abbildung 5.23 b, orange), die Schichtdicke nimmt mit Iniferter in der Lösung auf einen Wert von 40 nm (Abbildung 5.25 b, orange Sterne) zu und für den Iniferter an der Oberfläche nur auf 10 nm (Abbildung 5.25 b, orange Kreise). Bei den Polymerisationen mit MMA nimmt die

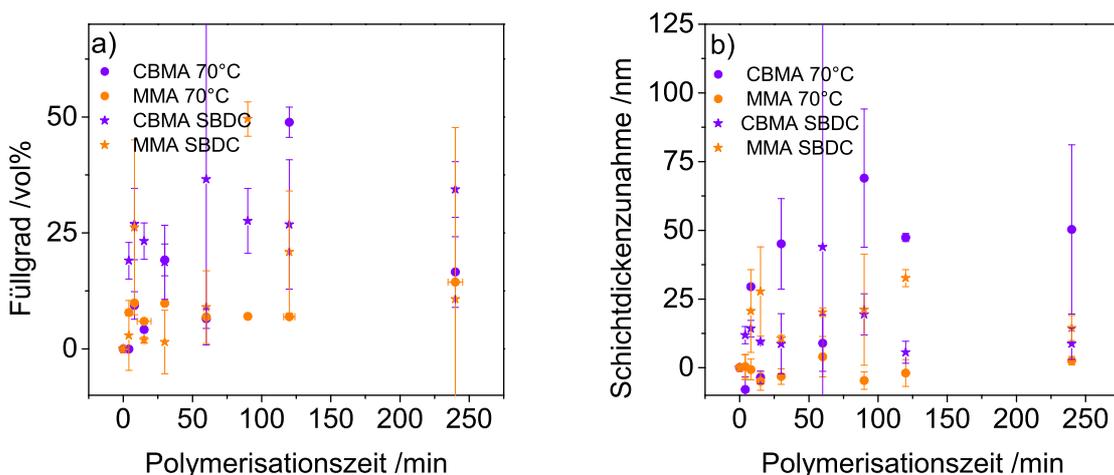


Abbildung 5.25.: a) Zunahme des Füllgrades und b) der Schichtdicke für ein mesoporösen Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilme zeitabhängig polymerisiert mit CBMA 14 (1,3 M, blau) und MMA (1,3 M, orange). Dabei ist die Iniferterkonzentration an der Silicaoberfläche (Kreise) oder in der Lösung (Sterne) erhöht. Bei der Erhöhung der Inifertermenge an der Oberfläche wird der Iniferter bei 70 °C angebunden und bei der Erhöhung der Inifertermenge in Lösung bei Raumtemperatur. Die Original Ellipsometriedaten sind in Tabelle A.15, A.16, A.17 und A.18 abgebildet.

Schichtdicke nach 30 Minuten nicht mehr zu (Abbildung 5.25 b, orange). In der Tabelle 5.8 werden die zuvor dargestellten Ergebnisse nochmals kurz zusammengefasst. Weiterhin wird von den in der Lösung entstehenden Polymeren die Massen per GPC gemessen. Dabei sind die Massen geringer wenn Iniferter der Lösung zugegeben wird. Bei einer höheren Inifertermenge, besonders in Lösung werden mehr Ketten gestartet und diese bauen weniger Monomere ein. Bei Erhöhung der Inifertermenge sowohl an der Oberfläche als auch in der Lösung wird eine geringere Masse der Lösungspolymere erreicht (Tabelle 5.8) als bei der Verwendung von weniger Iniferter (Tabelle 5.7). Hinzufügend wurde noch die Masse der Polymere in den Poren mittels Massenspektroskopie (MS) gemessen. Dabei sind die Massen sehr gering und liegen zwischen 300-850 g/mol (Tabelle 5.8). Diese Massen sind im gleichen Bereich, wie die zuvor gemessenen Massen, wo die Inifertermenge nicht erhöht wurde (Tabelle 5.7). Somit ist kein Unterschied in den Kettenlängen vorhanden. Es kann auch mit erhöhter Inifertermenge die Poren nicht mehr als 30 vol% gefüllt werden. Weiterhin ist die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} die in den Poren erreicht werden kann, gleich zwischen der Polymerisation ohne Erhöhung der Inifertermenge (Abbildung 5.20 b) und mit Erhöhung der Inifertermenge (Abbildung 5.23 b) und liegt bei 0,22. Somit kann die Polymerkettendichte in den Poren nicht gesteigert werden mit Erhöhung der Inifertermenge. Ein Grund dafür kann sein, dass die Anzahl der startenden Polymerketten nicht erhöht wird, da nicht alle Inifertergruppen die Polymerisation starten. Da die Polymermassen, die in der Lösung erreicht werden geringer sind für die Polymerisation bei erhöhter Inifertermenge ($10\text{-}12 \cdot 10^5\text{ g/mol}$) im Vergleich zu nicht erhöhter Inifertermenge ($12\text{-}14 \cdot 10^5\text{ g/mol}$) aber die Absorption der C=O Valenzschwingung der gesamten Oberfläche (innen und außen) höher ist bei erhöhten Inifertermenge (1,8) im Vergleich zu nicht erhöhten Inifertermenge (1,0) sollten mehr Iniferter bei der erhöhten Inifertermenge an der äußeren Oberfläche initiiert werden. Damit können prinzipiell an der Oberfläche mehr Inifertergruppen initiiert werden, aber in der Pore hat dies keinen Einfluss, was an dem engen Platz in der Pore liegen kann.

Tabelle 5.8.: Zusammenfassung der Ergebnisse von Ellipsometrie, IR und GPC zur Polymerisation von CBMA 14 (blau) und MMA (orange) nach 240 Minuten Polymerisationszeit in porösen Silica (rot, PS-NP templatiert) in Abhängigkeit der Iniferterkonzentration am Film und in der Lösung. Die Originaldaten für die Masse in der Pore sind in Abbildung A.12 und A.13 abgebildet.

Polymerisation	IR _{max} C=O Absorption (1728 cm ⁻¹) /a.u.	IR _{max} Plasma C=O Absorption (1728 cm ⁻¹) /a.u.	Ellipsometrie Schichtdickenzunahme /nm	Ellipsometrie Brechungsindexzunahme /a.u.	GPC Masse Lösungspolymer M _n -M _w /g mol ⁻¹	GPC PDI	Berechnung Füllgrad ⁹¹	Masse in der Pore /g mol ⁻¹
CBMA Iniferter Oberfläche	1,8 (lin)	0,5 (exp)	55 mes (exp) 175 Wafer (lin)	0,1-0,2 (exp)	10-12 *10 ⁵	1,2-1,3	20 vol%	300-650
PS-NP Iniferter Oberfläche	0,25 (lin)	0,2 (lin)	175 Wafer (lin)		8-14 *10 ⁵	1,3-1,7	30-40 vol% (REM)	
MMA Iniferter Oberfläche	0,25 (exp)	0,2 (exp)	10 mes 5 Wafer	0,05 (exp)	12-17 *10 ⁵	1,5-2	10 vol%	400-850
CBMA Lösungs-iniferter	0,2 (exp)	0,1 (exp)	20 mes (exp) 20 Wafer	0,15 (exp)	2-7 *10 ⁵	1,5-2,5	30 vol%	
MMA Lösungs-iniferter	0,75 (exp)	0,6 (exp)	40 mes (exp) 25 Wafer (exp)	0,1 (exp*)	0,03-0,05 *10 ⁵	1,5-2,2	20 vol%	

lin=linearer Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionszeit, exp=exponentieller Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionszeit, mes=mesoporöser Silicafilm

Die folgenden Kernpunkte können für dieses Kapitel aufgelistet werden:

- Bei Erhöhung der Inifertermenge an der Porenwand wird sowohl für die gesamte als auch für die innere Oberfläche eine größere Polymermenge für CBMA 14 bei Erhöhung der Inifertermenge an der Oberfläche und für MMA bei Erhöhung der Inifertermenge in Lösung gemessen.
- Dabei kann nur bei CBMA 14 bei der Anbindung von SBDC 3 bei 70 °C ein linearer Anstieg der Polymermenge gegen die Polymerisationszeit gemessen werden.
- Die Absorption der C=O Valenzschwingung ist bei den CO₂-plasmabehandelten und nicht CO₂-plasmabehandelten Silicafilmen vergleichbar bei der Erhöhung der Inifertermenge an der Oberfläche), somit findet die Polymerisation hauptsächlich in den Poren statt.
- Für alle getesteten Polymerisationsbedingungen wird ein maximale Füllgrad von 30 vol% und eine Polymermasse von 300-800 g/mol gemessen, welche auch schon bei geringeren Inifertermengen erreicht werden konnte. Dies deutet darauf hin dass die Kettenlängen und Kettendichte vergleichbar sind.

-
- Für Mesoporen wurde unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen keine Kontrolle der Polymermenge im klassischen Sinne erzielt. Allerdings ist eine graduelle Einstellung der Polymermenge bis zu einem Füllgrad von 35 vol% unter den hier verwendeten Bedingungen möglich.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Polymerisation vor allem in den Poren nicht kontrolliert verläuft aber die Polymermenge an allen Oberflächen mit der Belichtungszeit bzw. Polymerisationszeit beeinflusst werden kann. Des Weiteren nimmt die Polymermenge an den Oberflächen durch Erhöhung der Monomerkonzentration zu, welches die ionische Permselectivität stark beeinflussen sollte.

5.2 Ionische Permselectivität in Abhängigkeit der Porengröße und der Polymerisationszeit

Im den vorherigen Kapitel 5.1 wird gezeigt, dass die Polymermenge in den Poren bis zu einer Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} von 0,5 graduell mit der Polymerisationszeit gesteigert werden kann. Durch die Polymere wird zum einem die Ladungssituation in den Poren verändert und zum anderen der Platz in der Pore durch die ansteigende Polymermenge verringert. Es werden Füllgrade bis zu 30 vol% in Mesoporen erreicht, was einer Molmasse von 400-700 g/mol entspricht. Des Weiteren ist bekannt, dass die mit dem Polymer eingebrachte Ladung die ionische Permselectivität in den Poren stark beeinflussen kann, und zu einem kompletten Ausschluss oder zur Aufkonzentration von geladenen Molekülen führen kann.^{53,57} Eine Aufkonzentration ist erreicht, wenn der gemessene Spitzenstrom über der Spitzenstrom der unmodifizierten Elektrode liegt. Für den elektrostatischen Ausschluss der geladene Moleküle muss der Durchmesser der Pore, welches durch die Füllung der Pore erreicht wird, im Bereich der Debye Screeninglänge liegen, was vor allem für Porendurchmesser unter 10 nm erreicht werden kann. Aus diesem Grund ist es interessant die ionische Permselectivität für unterschiedliche Porengröße und unterschiedlichen Polymerisationszeiten zu untersuchen. In der Literatur² wird schon der Einfluss geladener Polymere auf die ionische Permselectivität untersucht, wobei allerdings selten die Polymermenge variiert wird. Da das Polymer CBMA 14 durch Veränderung des pH-Wertes von einem kationisch geladenen Zustand zu einer zwitterionischen geladenem Molekül geschalten werden kann, wird der pH-Wert der Messlösung der beiden unterschiedlich geladenen Testmoleküle, verändert. Auch andere externe Stimuli, wie z.B Licht, können verwendet werden um Schaltungen in Polymeren zu verursachen,⁴ welches in Kapitel 5.2.3 untersucht wird. So wird in dem folgenden Kapitel die ionische Permselectivität in Abhängigkeit der Polymermenge (Polymerisationszeit) und der Porengröße für die unterschiedlichen pH-Werte mittels Cyclovoltammetrie und Impedanzmessungen untersucht.

5.2.1 Einfluss der Porengrößen und Polymermenge auf die ionische Permselectivität

Bei der Messung der ionischen Permselectivität werden zwei unterschiedlich geladene Komplexe als Testmoleküle verwendet um den Strom an der Elektrode zu messen. Dieser ist nach der Nernst Gleichung proportional zur Konzentration an der Elektrode. Als negativ geladener Komplex wird Kaliumhexacyanoferrat $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Abbildung 5.26, schwarze Pfeile) und als positiv geladene Komplex Hexaaminrutheniumchlorid $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (Abbildung 5.26, rote Pfeile) verwendet. Zuerst wird mit diesen Komplexen die ionische Permselectivität des unmodifizierten mesoporösen Silicafilms untersucht. Dabei wird erwartet, dass bei einem pH Wert < 3 das Silica nicht geladen ist und beide Komplexe $([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}, [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+})$ in die Pore im gleichen Maße eindiffundieren können (Abbildung 5.26 a, durchgezogene Linie). Bei Veränderung des pH-Wertes hin zum basischen, wird die Silanolgruppen an der Oberfläche deprotoniert und eine negativ geladene Pore entsteht. Dadurch kann die positive Ladung in die Pore gelangen und der negativ geladene Komplex wird aus der Mesopore elektrostatisch ausgeschlossen (Abbildung 5.26 a, gestrichelte Linie). Durch die Funktionalisierung mit PCBMA wird die vorher beschriebene Ladungssituation verändert. Nun ist bei pH 3 das Silica nicht geladen und das Polymer trägt am quartären Amin eine positive Ladung (Abbildung 5.26 b). So sollte der negativ geladene Komplex in die Pore gelangen können, wobei für den positiv geladenen Komplex die Pore geschlossen sein sollte (Abbildung 5.26 b, durchgezogene Linie). Wird der pH-Wert > 3 , werden noch vorhandene Silanolfunktionen an den Porenwänden deprotoniert (Abbildung 5.27 a) und die positive Polymerladung bleibt bis ca. pH 7 bestehen (Abbildung 5.27 c). Abhängig von der Ladungsmenge des Polymers und der Silicawand, kann nun die gesamte Ladungssituation in der Pore ladungsneutral sowie überwiegend positiv oder negativ geladen sein (Abbildung 5.26 b, gepunktete Linie). Bei kurzen Polymerisationszeiten ist die Pore überwiegend negativ geladen, da kaum Polymer in der Pore ist und die negativ geladene Silicawand mit der negativen Ladung überwiegt (Abbildung 5.30). Bei Erhöhung der Polymermenge wird die gesamte Ladungssituation neutral und kann zu einer überwiegend positiv geladenen Pore übergehen (Abbildung 5.36). So wird mit Anstieg der Polymermenge der gemessene Spitzenstrom für den negativ

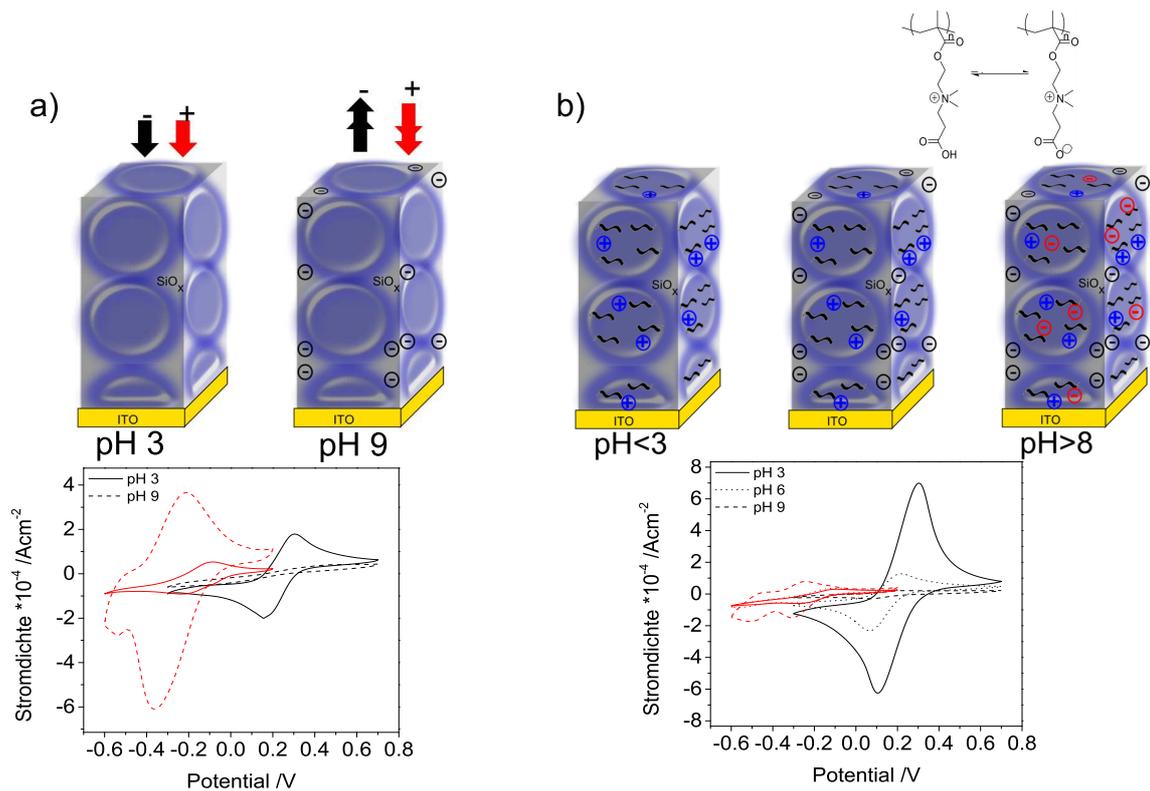
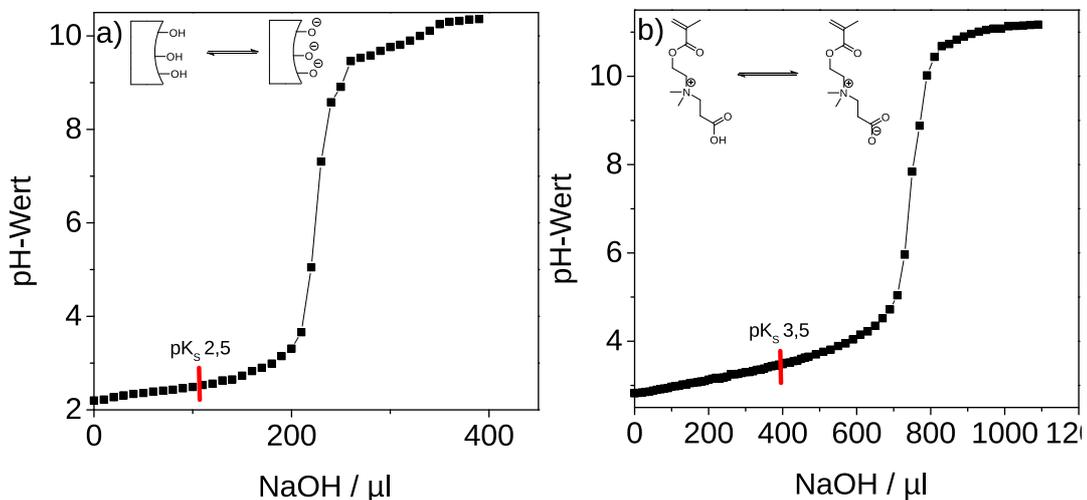


Abbildung 5.26.: a) Ionische Permselectivität für das mesoporöse Silica b) und für das mit PCBMA funktionalisierte mesoporöse Silica für die beiden geladenen Testmoleküle [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (negative Ladung, schwarzer Pfeil) und [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} (positive Ladung, roter Pfeil). Unter den Poren werden die entsprechenden Cyclovoltammogramme gezeigt, dabei ist pH 3 die durchgezogene Linie, pH 6 die gepunktete Linie und pH 9 die gestrichelte Linie. Dabei wird der negativ geladene Komplex [Fe(CN)₆]^{3-/4-} in schwarz dargestellt und der positiv geladene Komplex [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} in rot.

geladenen Komplex größer und für den positiv geladenen Komplex weniger. Mit weiterer Erhöhung des pH-Wertes bleibt das Silica negativ geladen und das Polymer wird deprotoniert und damit zwitterionisch geladen (Abbildung 5.27 c). Auch in diesem Fall ist die Silicaladung, die Polymerladung und die Polymermenge entscheidend für die gesamte Ladungssituation. Hat die Wandladung einen Einfluss ist die Pore überwiegend negativ geladen und der positiv geladene Komplex kann durch die Pore passieren und der negativ geladene Komplex nicht. Ist die Wandladung aber durch das Polymer kompensiert, ist die Pore im gesamten neutral (lokal sind alle Ladungen vorhanden) und beide Komplexe können die Pore im gleichen Maße nicht passieren (Abbildung 5.26 b, gestrichelte Linie).



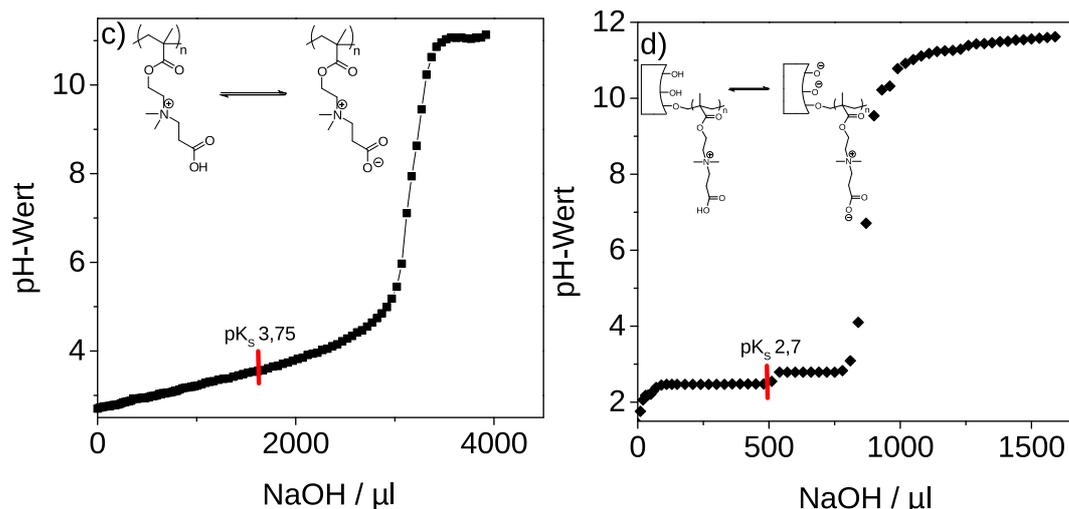


Abbildung 5.27.: a) Titrationskurve von mesoporösen Silica, b) CBMA 14, c) PCBMA und d) mesoporösem Silica funktionalisiert mit PCBMA titriert mit 0,1 M Natriumhydroxid Lösung.

In Abbildung 5.27 sind die Titrationskurven von mesoporösem Silica, CBMA 14, PCBMA und PCBMA funktionalisiertem Silica abgebildet. Um den genauen pH-Wert für die Deprotonierung von mesoporösen Silica zu bestimmen wird das Lösungsmittel aus der Sol-Gel-Lösung verdampft und das Templat entfernt. Anschließend wird das entstandene mesoporöse Silica in Wasser dispergiert und mit Natriumhydroxid titriert. Es wird ein pK_S -Wert von 2,5 bestimmt (Abbildung 5.27 a). Auch schon zuvor sind pK_S -Werte von porösen Silica bestimmt worden, dabei haben die zwei unterschiedliche Silanol-Gruppen einen pK_S -Wert < 2 und 8,2.⁹⁷ Auch Monomer und Polymer wird in Wasser gelöst und mit Natriumhydroxid titriert (Abbildung 5.27 b und c). Zwischen Monomer und Polymer ist der pK_S -Wert sehr ähnlich und liegt fürs Monomer bei 3,5 (Abbildung 5.27 b) und für das Polymer bei 3,75 (Abbildung 5.27 c). Für CBMA 14 liegt der Äquivalenzpunkt bei 7,6 (Abbildung 5.27 b) und für PCBMA bei 8,3 (Abbildung 5.27 c). Dieser Wert ist ein wenig niedriger als die Literaturwerte, welche zwischen 8,4 und 9 für PCBMA liegen.⁹³ Das mesoporöse Silica, welches mit Hilfe des Iniferters SBDC 3, mit PCBMA funktionalisiert wird (Abbil-

Tabelle 5.9.: Zusammenfassung der Ergebnisse der IR und Ellipsometriemessung der verwendeten Substrate für die folgenden ionischen Permselectivitäts Messungen.

Polymerisation	IR _{max} C=O Absorption (1728 cm ⁻¹) /a.u.	IR _{max} Plasma C=O Absorption (1278 cm ⁻¹) /a.u.	Ellipsometrie Schichtdickenzunahme /nm	Ellipsometrie Brechungsindexzunahme /a.u.	Berechnung Füllgrad ⁹¹
0,3 M PS-NP	0,13 (exp)		48 Wafer (lin)		
0,3 M Pluronic® F127	0,25 (exp)		40 mes (exp) 38 Wafer (lin)	0,07	15 vol%
0,3 M CTAB	0,1 (exp)		52 mes (exp) 35 Wafer (lin)	0,04-0,05	7 vol%
1,3 M Pluronic® F127 Iniferter an Oberfläche	1,8 (lin)	0,5(exp)	55 mes (exp) 175 Wafer (lin)	0,1-0,2 (exp)	35 vol%
1,3 M PS-NP Iniferter an Oberfläche	0,25 (lin)	0,2 (lin)	175 Wafer		30-40 vol% (REM)

lin=linearer Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionszeit, exp=exponentieller Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionszeit, mes=mesoporöser Silicafilm.

dung 5.27 d) weist in der Titration einen pK_S -Wert von 2,7 auf und liegt damit zwischen den pK_S -Wert von Silica und dem Polymer. Der Äquivalenzpunkt von dem polymerfunktionalisierten Silica liegt bei 7,6. Zusammenfassend ergibt sich das Bild, dass bei einem pH-Wert von $<2,5$ nur die positive Ladung vom Polymer einen Einfluss hat. Bei einem pH-Wert von 2,5-7,5 ist das, an der Oberfläche befindliche Silica deprotoniert und das Polymer vorwiegend positiv geladen. Ist der pH-Wert $>7,5$ ist das Silica immer noch deprotoniert aber das Polymer ist nun zwitterionisch geladen. Um zu untersuchen, ob die Veränderung der Porengröße und der Polymermenge den pH-Wert für den Ausschluss oder Aufkonzentration von geladenen Molekülen ändern, werden cyclovoltammetrische Messungen von polymerfunktionalisierten porösen Silicafimen (Kapitel 5.1.2 und 5.1.5) durchgeführt. Für die in den Messungen verwendeten Filme werden die erhaltenen Ergebnisse nochmals kurz in einer Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Ionische Permselectivität für PCBMA funktionalisierte poröse Silicafilme unterschiedlicher Porengröße nach Polymerisation mit einer CBMA Konzentration von 0,3 M

Es wird die ionische Permselectivität für die unterschiedlichen Porengrößen, die zwischen 115 und 2 nm liegen, für eine PCBMA Menge in den Poren (maximaler Füllgrad 10 %, 0,3 M CBMA **14**) untersucht. Dafür wird die maximale Spitzenstromdichte der Vorschubsgeschwindigkeit bei 100 mV/s für jede Polymerisationszeit und pH-Wert von den jeweiligen porösen Filmen aus den cyclovoltammetrischen Messungen extrahiert. Es werden zwei unterschiedlich geladenen Testmoleküle ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$) und pH-Werte, die zwischen pH 3 und pH 10 liegen, verwendet (Kapitel 4.2). Um zu bestimmen, welche Prozesse für den Beitrag in der Stromstärke und damit für die Porenzugänglichkeit entscheidend sind, wird die Spitzenstromdichte gegen die unterschiedlichen Vorschubsgeschwindigkeiten aufgetragen. Dabei wird der Potentialabstand zwischen den maximalen Spitzenstromdichte der oxidierten und reduzierten Form mit zunehmender Vorschubsgeschwindigkeit größer (Abbildung A.14 a, A.15 a, A.17 a, A.18 a). Dies deutet auf den quasireversiblen Fall hin (Kapitel 4.2), was bedeutet, dass die Spitzenstromdichte von Massentransport durch die poröse Schicht zur Elektrode und der Elektrodenreaktion abhängig ist. Aufgrund der sehr geringen Polymermenge nach einer Funktionalisierung mit einer Monomerkonzentration von 0,3 M CBMA **14** ist es sehr wahrscheinlich, dass die Silicawandladung einen großen Einfluss auf die ionische Permselectivität haben wird. Im Folgenden wird zunächst die ionische Permselectivität von den größten Poren mit einem Porendurchmesser von 115 nm untersucht, diese Poren werden mit PS-NP templatziert.

PS-NP templatirte Silicafilme

Die mit PS-NP templatirten porösen Silicafilme haben von den verwendeten Filmen den größten Porendurchmesser mit ca. 115 nm (Abbildung 5.33 a), die anderen verwendeten Porendurchmesser sind kleiner als 10 nm. Damit sollte die freie Elektrodenfläche und auch der gemessene Strom für die geladenen Testmoleküle für eine nicht geladene Poren am größten sein. Als Referenz wird die Spitzenstromdichte für die geladenen Testmoleküle der unmodifizierten ITO-Elektrode als grauer Kasten dargestellt (Abbildung 5.28), welche in einem Bereich von $1,8-2,2 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ für das negativ geladene Testmolekül (Abbildung 5.28 a) und bei $1,4-1,8 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ für das positiv geladene Testmolekül liegen (Abbildung 5.28 b). Damit sind die Konzentration der beiden geladenen Testmoleküllösungen leicht unterschiedlich. Die Spitzenstromdichte für den unfunktionalisierten PS-NP templatirten porösen Silicafilm beträgt für beide geladene Testmoleküle und pH-Werte $2 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ und ist damit höher als die Spitzenstromdichte von ungeladenen mesoporösen Silicafilmen, welche bei $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ liegt (Abbildung 5.30 a). Dies deutet auf eine größere zugängliche Elektrodenfläche für PS-NP templatirte Filme hin. Weiterhin ist die Spitzenstromdichte von porösen Silica um ca. 9% kleiner als die der unmodifizierten ITO-Elektrode, welches durch die Belegung eines Teiles der Elektrode mit Silica erklärt werden kann (Abbildung 5.33 a). In Abbildung 5.28 a werden die Ergebnisse des negativ geladenen Testmoleküles ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) in Abhängigkeit des pH-Wertes für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten

(Farbcode) dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass für PCBMA funktionalisierte, PS-NP templatierte Silicafilme mit zunehmenden pH-Wert der Spitzenstrom und damit die Porenzugänglichkeit besonders ab pH 7 stark abnimmt (Abbildung 5.28 a), da mit zunehmenden pH-Wert sowohl das Silica als auch das Polymer deprotoniert wird (Abbildung 5.26). Wird der pH-Wert von 3 betrachtet, nimmt mit zunehmender Polymermenge (Polymerisationszeit) für das positiv geladene Molekül die Spitzenstromdichte zu. Die Spitzenstromdichte nimmt von $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ für 15 Minuten (Abbildung 5.28 a, magenta) auf $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ für 120 Minuten (Abbildung 5.28 a, grau) zu, welches eine Zunahme um ein Faktor von 3,8 ist. In den IR Ergebnissen nimmt die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} von 0,03 (Abbildung 5.6 a, 15 Minuten) auf 0,12 (Abbildung 5.6 a, 120 Minuten) um den Faktor 4 zu. Ab einer Polymerisationszeit von 90 Minuten (Abbildung 5.28 a, blau) ist die Spitzenstromdichte sogar höher als die der unmodifizierten ITO-Elektrode, das bedeutet, dass der negativ geladene Komplex an dem Polymer aufkonzentriert wird. Bei pH 3 ist zwischen 4-30 Minuten (Abbildung 5.28 a) die Spitzen-

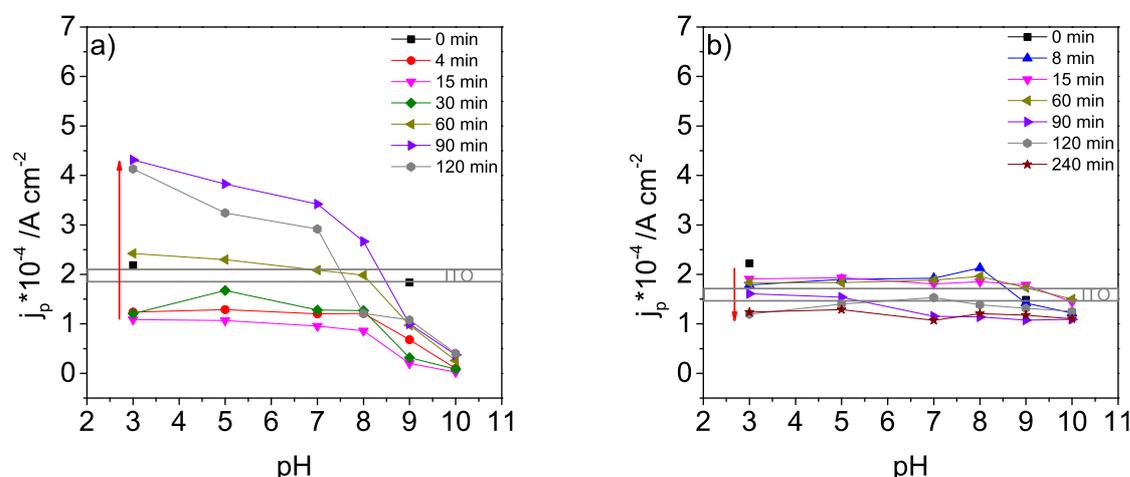


Abbildung 5.28.: Auftragung der Spitzenstromdichte (j_p) gegen die pH-Werte in Abhängigkeit der Polymerisationszeit (Farbcode) und damit der Polymermenge (0,3 M CBMA 14, poröses Silica templatiert mit PS-NP (115 nm)). Der graue Kasten stellt die erreichten Spitzenstromdichte der ITO Elektrode dar. a) Dabei sind die Werte für das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ und b) für das positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ aufgetragen. Die Messungen wurden, unter meiner Betreuung, in der Hilfswissenschaftlichen Arbeit von Frau Herzog erstellt. Die Original Cyclovoltammetriedaten sind in Abbildung A.14 dargestellt.

stromdichte kleiner als die des unmodifizierten Silicafilms (Abbildung 5.28 a, schwarze Quadrate), dies ist sehr wahrscheinlich ein Effekt der Hydrophobizität. Mit Anbindung des Iniferters nimmt der Kontaktwinkel von 26° auf 76° zu und dadurch dringt weniger Messlösung in die Pore ein. Mit Zunahme der Polymerisationszeit und Polymermenge sinkt der Kontaktwinkel wieder und die Lösung gelangt in die Pore.

Betrachtet man pH 8, nehmen die Spitzenstromdichten unabhängig der Polymerisationszeit und somit unabhängig von der Polymermenge auf einen Wert von $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ ab (Abbildung 5.28 a). Dies deutet auf eine überwiegend negative Ladung in der Pore hin. Diese resultiert aus den verbleibenden zugänglichen deprotonierten Silanolgruppen an der Porenwand und einer geringen Menge zwitterionischen PCBMA an der Porenwand. Im Vergleich zu dem negativ geladenen Testmolekül (Abbildung 5.28 a) liegt die Spitzenstromdichte bei dem positive geladenen Testmolekül (Abbildung 5.28 b) deutlich tiefer. Das deutet darauf hin, dass das positiv geladene Testmolekül an der negativ geladenen Porenwand aufkonzentriert wird. So kann ein Ausschluss der geladenen Moleküle nur erreicht werden, wenn die gefüllte Pore in der Debye Screeninglänge liegt, welche bei großen Poren nicht erreicht wird. Die Debye Screeninglänge beträgt bei einer Konzentration von 0,1 M 1 nm .⁹⁸ Bei den großen Poren kann das positiv geladene Testmolekül durch das Porezentrum gelangen ohne einen Einfluss der Polymerladung zu spüren.

Genau das umgekehrte Verhalten wird für die Messungen mit dem positiv geladenen Testmolekül erwartet (Abbildung 5.28 b). Für das positiv geladene Testmolekül sollte mit zunehmenden pH-Wert die Spitzenstromdichte zunehmen, da die elektrostatische Abstoßung durch die Deprotonierung des PCBMA's aufgehoben wird und eventuell freie SiO^- Gruppen zur elektrostatischen Anziehung führen. Betrachtet man pH 3, sollte die Spitzenstromdichte, durch die elektrostatische Abstoßung der positiv geladenen Moleküle mit der positiven Ladung des PCBMA's, mit der Polymerisationszeit abnehmen. Aufgrund der großen Poren und der geringen Polymermenge, fällt dieser Abstoßungseffekt allerdings nicht ins Gewicht, da es sich nicht auf die geladenen Testmoleküle auswirkt (Abbildung 5.28 b). Für das positiv geladene Testmolekül kann kaum ein Effekt des pH-Wertes als auch der Polymermenge beobachtet werden (Abbildung 5.28 b). Die Spitzenstromdichte nimmt ein wenig mit Zunahme der Polymerisationszeit ab und sinkt von $2 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ (15 Minuten) auf $1 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ (Abbildung 5.28 a, 240 Minuten). Dies kann mit dem Porendurchmesser erklärt werden, welcher von 115 nm sich auf ca. 80 nm verringert, diese Abschätzung kann mittels REM getroffen werden. Damit liegt der Porendurchmesser auch nach Polymerisation nicht im Bereich der Debye Screeninglänge, die bei einer Konzentration von 0,1 M bei 1 nm liegt, und es kommt bei pH 3 nicht zum Ausschluss der positiven Ladung (Abbildung 5.28 a). So haben die Ladungen des Polymers und der Wand kaum Einfluss auf das positiv geladene Testmolekül.

Die gegenseitige Beeinflussung von Porengröße und Polymermenge auf den pH-Wert lässt sich gut beobachten, wenn der Schnittpunkt der Spitzenstromdichte in Abhängigkeit des pH-Wertes für verschiedene Polymermengen vergleichend für den positiv und negativ geladenen Komplex ausgewertet wird (Abbildung 5.29). An diesem Schnittpunkt, ist die Konzentration von negativ und positiv geladenem Testmolekül in der Pore identisch aber der Absolutwert der Spitzenstromdichte durchaus unterschiedlich. Beim porösen Silica wird mit Zunahme des pH-Wertes nur von einer neutralen Pore zu einer negativ geladenen Pore geschaltet. Damit sollte für beide Testmoleküle ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$), bei einem sauren pH-Wert, die Pore passierbar sein (Abbildung 5.29 a, rote Linien). Bei den basischen pH-Werten wird das Silica deprotoniert und somit das negative geladene Testmolekül elektrostatisch abgestoßen und das positiv geladene Testmolekül aufkonzentriert (Abbildung 5.29 a, rote Linien). Somit

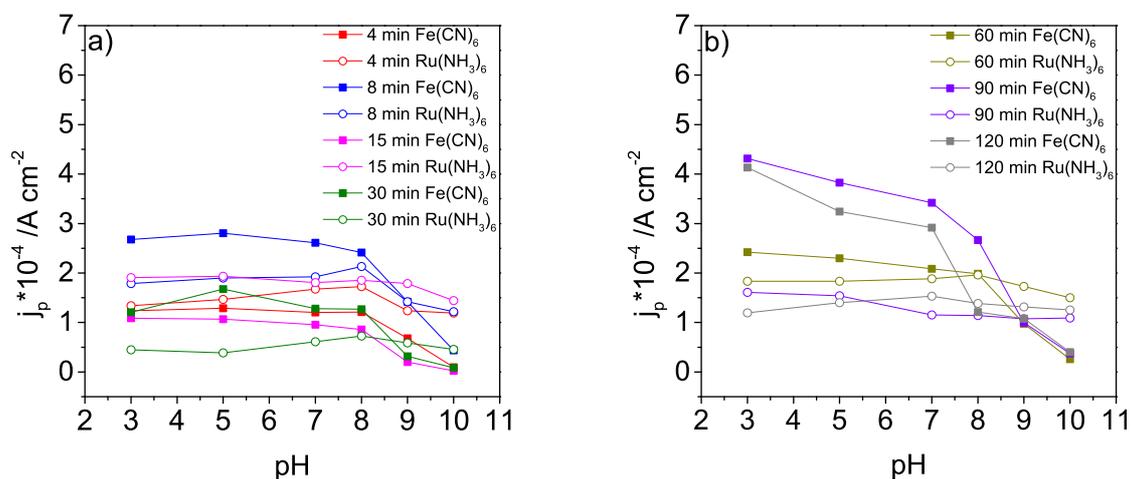


Abbildung 5.29.: Auftragung der Spitzenstromdichte (j_p) gegen den pH-Wert. a) Dabei sind die Polymerisationszeiten von 4-30 Minuten und b) die Polymerisationszeiten von 60-120 Minuten abgebildet. Die Farben entsprechen den Zeiten in Abbildung 5.28. Das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ist durch volle quadratische Symbole und das positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ durch leere Kreise dargestellt.

nimmt die Spitzenstromdichten für das positiv geladene Testmolekül zu und für das negativ geladene Testmolekül ab (Abbildung 5.29 a, rote Linie) und es entsteht kein Schnittpunkt zwischen den gemessenen Spitzenstromdichte in Abhängigkeit des pH-Wertes (Abbildung 5.29 a, rote Linie). Bei einer mit PCBMA funktionalisierten Pore ändert sich die Ladungssituation, da von einer positiv geladenen Pore zu

einer negativ geladenen Pore geschaltet wird. So wird im pH-Bereich von 3-5 der negativ geladene Komplex aufkonzentriert und der positiv geladene Komplex ausgeschlossen (Abbildung 5.29 b, graue Linie). Mit Zunahme des pH-Wertes sinkt der Spitzenstrom für den negativ geladenen Komplex und nimmt für den positiv geladenen Komplex zu und es kommt zu einem Schnittpunkt an dem Äquivalenzpunkt (in der Pore) (Abbildung 5.29 b, graue Linie).

Um den pH-Schnittpunkt zwischen den beiden geladenen Testmolekülen und damit die Konzentrationsgleichheit der beiden Testmoleküle zu untersuchen wird die maximale Spitzenstromdichte gegen den pH-Wert aufgetragen. In Abbildung 5.29 a sind die Minuten von 4-30 dargestellt. Dabei ist für 4-15 Minuten kein Schnittpunkt zwischen dem negativ geladenem Testmolekül und dem positiv geladenem Testmolekül zu beobachten. Das bedeutet, dass die PCBMA-Ladung noch keinen Einfluss hat und die Wandladung des Silicas die gesamte Porenladung dominiert. Ab einer Polymerisationszeit von 30 Minuten kreuzen sich die gemessenen Spitzenstromdichten der unterschiedlich geladenen Komplexe. Dabei ist der Schnittpunkt bei 60 Minuten noch bei pH 8 und verschiebt sich nach 90 Minuten Polymerisationszeit zu pH 9 (Abbildung 5.29 b). Mit zunehmender Polymermenge erhöht sich damit der Schnittpunkt zu höheren pH-Werten. Auch bei dem Titrieren von Silica und Polymer (Abbildung 5.27) konnte ein höherer pK_S -Wert von Polymer im Vergleich zum Silica bestimmt werden. Somit ist ein Übergang einer von der Silicawand bestimmten zu einer PCBMA bestimmten ionischen Permselectivität zu beobachten.

Pluronic® F127 templatierte mesoporöse Silicafilme

Bei den größeren Poren (PS-NP templatiert, 115 nm) kann die ionische Permselectivität mit der Polymermenge für das negativ aber nicht für den positiv geladene Testmolekül, also für den Fall elektrostatischer Anziehung aber nicht für den Fall elektrostatisch abstoßender Wechselwirkung beeinflusst werden. Damit funktioniert bei großen Poren das Prinzip des elektrostatischen Ausschlusses nicht, da die Polymerfüllung nicht ausreichend ist um in den Bereich der Debye-Screeninglänge zu gelangen. Eine Aufkonzentration bei elektrostatischer Anziehung zwischen Polymer und Testmolekül wird hingegen beobachtet. Bei den kleineren Poren sollte sowohl ein Ausschluss der positiven geladenen Moleküle durch elektrostatische Abstoßung als auch eine Aufkonzentration der negativ geladenen Moleküle erreicht werden. Bei den kleinen Poren nimmt der Porendurchmesser mit Anstieg der Polymermenge ab und besonders der Porenhals der nur 3 nm beträgt wird eng genug, um in den Bereich der Debye Screeninglänge zu kommen. Die Debye Screeninglänge liegt für eine Konzentration von 0,1 M (Testmolekülkonzentration) bei einer Reichweite von 1 nm.⁹⁸ Aus den genannten Gründen wird nun die ionische Permselectivität von Mesoporen templatiert mit Pluronic® F127 (8 nm) untersucht. Dafür werden von den unterschiedlichen Polymerisationszeiten für beide Testmoleküle bei pH-Werten zwischen 3 und 10 die Spitzenstromdichten mittels Cyclovoltammetrie gemessen. Die Spitzenstromdichte ist für die unmodifizierte ITO-Elektrode (Abbildung 5.30, grauer Kasten) für beide Testmoleküle ungefähr gleich und liegt in einem Bereich von $1,7-2,3 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$. Damit ist die Konzentration für beide Testmoleküle ähnlich und die Spitzenstromdichten der Testmoleküle (Abbildung 5.30 a und b) können miteinander verglichen werden. In Abbildung 5.30 a sind die Spitzenstromdichten des negativ geladenen Komplex ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Polymerisationszeit (Farbcode) dargestellt. Bei dem negativ geladenen Testmolekül nimmt auf Basis der elektrochemischen Wechselwirkung mit zunehmenden pH-Wert die Spitzenstromdichte ab (Abbildung 5.30 a). Für einen pH-Wert zwischen 8-10 ist zu beobachten, dass für alle Polymerisationszeiten die Spitzenstromdichte auf einen Wert von fast null ($0,2-0,4 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$) abnimmt. Weiterhin sollte bei pH 3 mit Anstieg der Polymermenge die positive Ladung in der Pore, und damit das negativ geladene Testmolekül zunehmen. Die gemessenen Spitzenstromdichten (Abbildung 5.30 a, pH 3) entsprechen dieser Erwartung, wobei eine maximale Spitzenstromdichte von $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ nach 120 bzw. 240 Minuten (Abbildung 5.30 a, graue Kreise bzw. braune Sterne) erreicht wird. Diese Werte sind leicht niedriger als für einen unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm ($1,5 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$, Abbildung 5.30 a, schwarze Quadrate). Dies deutet auf eine zu geringe Polymermenge hin, da keine Aufkonzentration erreicht werden kann. Dies ist bei Betrachtung der IR-Ergebnisse

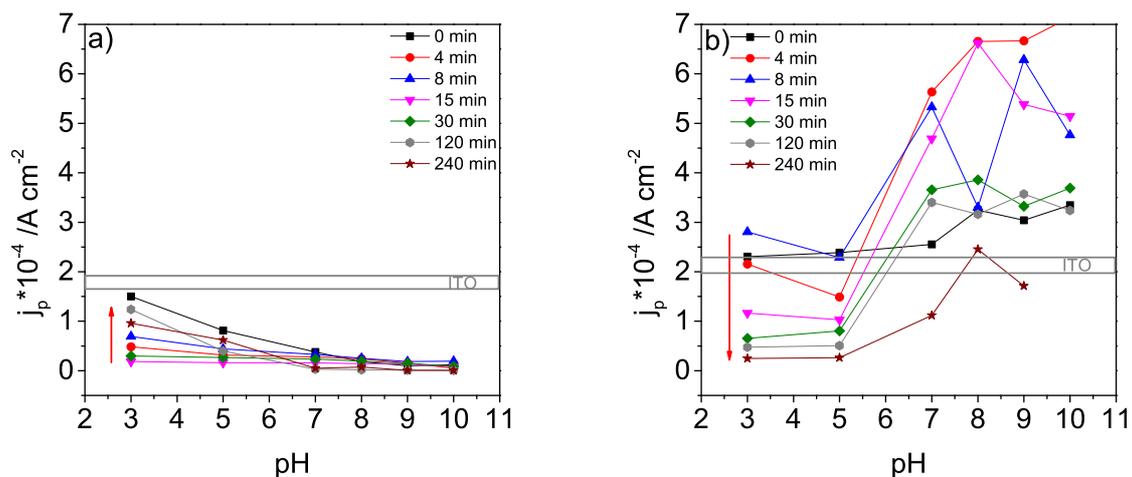


Abbildung 5.30.: Auftragung der Spitzenstromdichte (j_p) gegen die pH-Werte in Abhängigkeit der Polymerisationszeit und damit der Polymermenge (0,3 M CBMA **14**, mesoporöses Silica mit Pluronic[®] F127 (8nm)). Der graue Kasten stellt die erreichten Spitzenstromdichte der ITO Elektrode dar. a) Dabei sind die Werte für das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ und b) für das positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ aufgetragen. Die Messungen wurden, unter meiner Betreuung, in der Hilfswissenschaftlichen Arbeit von Frau Herzog erstellt. Die Original Cyclovoltammetriedaten sind in Abbildung A.15 dargestellt.

unerwartet, da bei den Polystyrol templatierten Silicafilmen eine Aufkonzentration beobachtet werden konnte (Abbildung 5.28 a, blau) und die gesamte mittels IR detektierte Polymermenge geringer war. Aber wie in Kapitel 5.1.3 gezeigt, wächst das Polymer in den PS-NP templatierten Silicafilmen hauptsächlich in den Poren und bei Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilmen hauptsächlich an der äußeren Oberfläche (Abbildung 5.11 b), damit ist die Polymermenge in den Poren für die PS-NP templatierten Silicafilmen im Vergleich zu Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilmen wahrscheinlich höher. Für das negativ geladenen Testmolekül (Abbildung 5.30 b) wird auf Basis der elektrostatischen Wechselwirkung erwartet, dass bei pH 3 mit zunehmender Polymermenge die Spitzenstromdichte abnimmt bis zum Ausschluss der geladenen Moleküle. Mit Erhöhung des pH-Wertes kommt es, wie erwartet, zur Abnahme der Spitzenstromdichte von $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ (Abbildung 5.30 b, blaue Dreiecke) zu $0,3 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ (Abbildung 5.30 b, braune Sterne), welches den elektrostatischen Ausschluss gleich geladener Moleküle zeigt. Weiterhin sollte die Spitzenstromdichte mit Anstieg des pH-Wertes zunehmen, wobei die Spitzenstromdichte bei einem pH-Wert von 5 stark zunimmt. Eine Aufkonzentration der positiv geladenen Moleküle (höher als die Spitzenstromdichte von ITO), die durch die negative Ladung der Silicawand in der Pore erzeugt wird, kann ab pH 7 nur für 240 Minuten nicht gemessen werden (Abbildung 5.30, braune Sterne). Das bedeutet, dass erst bei 240 Minuten die Polymerladung ausreicht, um die Ladung der Silicawand zu kompensieren. Bei pH 9 wird eine maximale Spitzenstromdichte von $7 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ (Abbildung 5.30 b, rote Kreise) für die niedrigste PCBMA Menge erreicht, welche wesentlich höher liegt als bei PS-NP templatierte Silicafilmen unter denselben Bedingungen (Abbildung 5.28 blaue Dreiecke). Durch den kleineren Porendurchmesser kann schon mit wenig Polymer eine Aufkonzentration der positiven Ladung erreicht werden, welche bei den größerer Poren nicht erreicht werden kann.

Untersucht man den Schnittpunkt des positiv und negativ geladenen Testmoleküles ist zu erwarten, dass bei kurzen Polymerisationszeiten und somit geringen Polymermengen das Silica einen großen Einfluss auf die ionische Permselectivität hat. Dabei gibt es keinen Schnittpunkt zwischen den Kurven der beiden Testmoleküle und danach mit Zunahme der Polymermenge entsteht ein pH-Schnittpunkt. In der Abbildung 5.31 a, welche die Polymerisationszeit zwischen 4-30 Minuten darstellt, ist kein Schnittpunkt zwischen den Kurven der beiden Testmolekülen zu beobachten. Erst bei höheren Polymerisationszeiten von 120 Minuten entsteht ein pH abhängiger Schnittpunkt der Kurven zwischen dem positiv und ne-

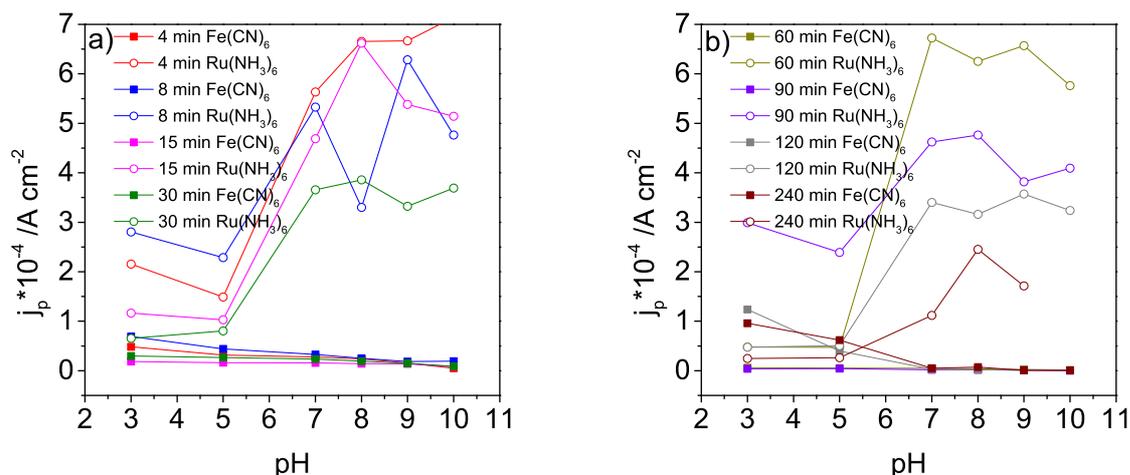


Abbildung 5.31.: Auftragung der Spitzenstromdichte (j_p) gegen die pH-Werte. a) Dabei sind die Polymerisationszeiten von 4-30 Minuten und b) die Polymerisationszeiten von 60-240 Minuten abgebildet. Die Farben entsprechen den Zeiten in Abbildung 5.30. Das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ist durch volle quadratische Symbole und das positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ durch leere Kreise dargestellt.

gativ geladenem Testmolekül bei pH 5 (Abbildung 5.31 b, grau). Der Schnittpunkt zwischen der Kurve des positiv und negativ geladenen Testmoleküles erhöht sich für 240 Minuten auf einen pH-Wert von 5,6 (Abbildung 5.31 b, braun), das heißt dass sich der pH-Wert bei dem das positiv und negativ geladene Testmolekül in gleicher Konzentration in der Pore vorliegen mit zunehmender Polymermenge von pH 5 zu pH 5,6 verschiebt. Dies zeigt einen Übergang von Silica dominierten Ladungssituation zu einer PCBMA dominierten Ladungssituation. Da die Debye Screeninglänge nur 1 nm beträgt, sollte bei kleineren Poren von 2-3 nm die ionische Permselectivität schon bei kürzeren Polymerisationszeiten im Vergleich zu PS-NP oder [®] F127 templatierten Silicafilmen beeinflusst werden.

CTAB templatierte Silicafilme

Für CTAB templatierten Silicafilme (Porendurchmesser 2-3 nm, bestimmt mittels TEM) ist der Verlauf der Spitzenstromdichten in Abhängigkeit des pH-Wertes von pH 3 zu 9 für beide Testmoleküle ähnlich wie für Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilmen. Der Übergang von einer leicht geöffneten Pore bei pH 3 mit einer maximalen Spitzenstromdichte von $1 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ zu einer geschlossenen Pore bei pH 10 mit einer maximalen Spitzenstromdichte von $0,05 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ wird für das negativ geladene Testmoleküle bei einem pH-Wert von 5 erreicht (Abbildung 5.32 a, magenta Dreiecke). Für das positiv geladene Testmolekül ist der Übergang von einer komplett geschlossenen Pore mit der Spitzenstromdichte von $0,05 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ zu geöffneten Pore mit der Spitzenstromdichte von $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ bei einem pH-Wert von 8 zu beobachten (Abbildung 5.32 b, grüne Rauten). Da diese Werte, denen des unmodifizierten mesoporösen Silicas (Abbildung 5.32, schwarze Quadrate) entsprechen, deutet das darauf hin, dass die Ladung der Silicawand die Spitzenstromdichten hauptsächlich beeinflusst. Dabei ist die gemessene Spitzenstromdichte von $1 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ für $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ bei pH 9 und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bei pH 3 vergleichbar groß. Das deutet darauf hin, dass mit der elektrostatischen Abstoßung eine komplett geschlossene Pore erreicht wird. Im Vergleich zu den Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilmen ist keine Aufkonzentration, also kein höhere Spitzenstromdichte als die unmodifizierte ITO Elektrode, für das positiv geladene Testmolekül ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$) in der Pore zu beobachten. Weiterhin ist die Spitzenstromdichte für den unfunktionalisierten Silicafilm templatiert mit CTAB ($1 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$, Abbildung 5.32, schwarze Quadrate) geringer als für Pluronic[®] F127 ($1,5\text{-}2,5 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$, Abbildung 5.30, schwarze Quadrate), was auf eine halb so große freie Elektrodenfläche hindeutet. In der Auftragung der Spitzenstromdichten des

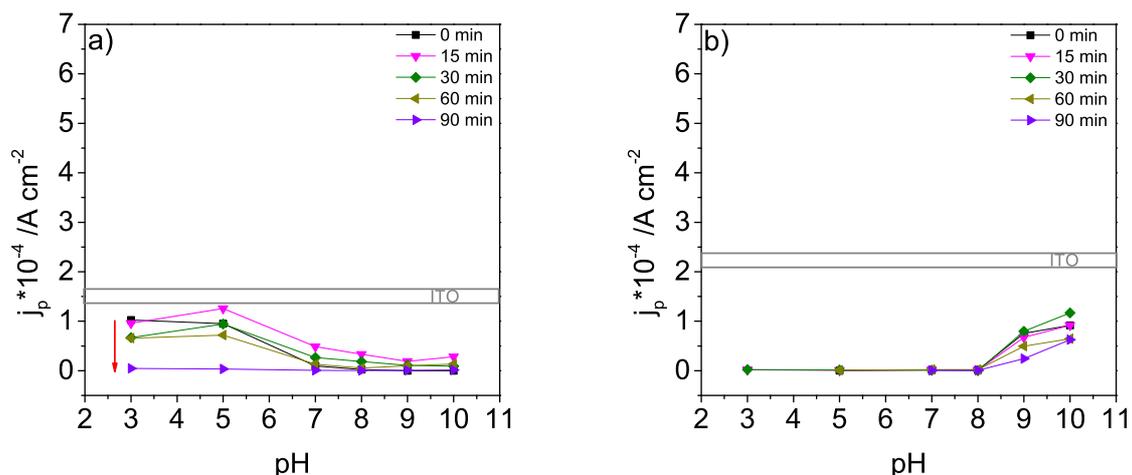


Abbildung 5.32.: Auftragung der Spitzenstromdichte (j_p) gegen die pH-Werte in Abhängigkeit der Polymerisationszeit und damit der Polymermenge (0,3 M CBMA **14** funktionalisiertes mesoporöses Silica mit CTAB templatiert (3 nm)). Der graue Kasten stellt die erreichten Spitzenstromdichte der ITO Elektrode dar. a) Dabei sind die Werte für das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ und b) für das positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ aufgetragen. Die Messungen wurden, unter meiner Betreuung, in der Hilfswissenschaftlichen Arbeit von Frau Herzog erstellt. Die Original Cyclovoltammetriedaten sind in Abbildung A.16 dargestellt.

negativ und positiv geladenen Testmoleküles für zunehmende PCBMA Mengen in Abhängigkeit des pH-Wertes konnte kein Schnittpunkt ermittelt werden, was auf eine sehr geringe PCBMA Menge und damit keine PCBMA kontrollierte Porenzugänglichkeit hindeutet. Diese Beobachtungen korrelieren mit den IR-Messungen (Tabelle 5.9) der kompletten Oberfläche, wo die Polymerabsorption geringer für CTAB templatierte Silicafilme sind als für die beiden anderen Porengrößen. Des Weiteren beträgt der Füllgrad nur die Hälfte von Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilmen. Somit sind diese Mesoporen offensichtlich zu klein für eine ausreichend hohe PCBMA Funktionalisierung mittels Iniferter-initiiertes Polymerisation. Somit lassen sich folgende Kernpunkte zusammenfassen:

- Die Spitzenstromdichte für die unmodifizierten Silicafilme nimmt bei neutral geladenen Porenwänden ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, pH 3) mit abnehmender Porengröße von $2 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ (PS-NP) \rightarrow $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ (Pluronic[®] F127) \rightarrow $1 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ (CTAB) ab. Dies deutet auf eine Abnahme der frei zugänglichen Elektrodenoberfläche mit abnehmender Porengröße hin.
- Für alle hier untersuchten Porengrößen nimmt die Spitzenstromdichte für das negativ geladene Testmolekül ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) mit zunehmenden pH-Wert ab. Dies ist unabhängig von der PCBMA Menge und zeigt, dass sowohl die Wandladung als auch die Deprotonierung des Polymers einen Einfluss auf die Selektivität haben.
- Für den negativ geladenen Komplex ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) nimmt die Spitzenstromdichte bei pH 3 mit steigender Polymermenge zu, wobei nur bei den PS-NP templatierten Silicafilmen die Polymermenge ausreichend für eine Aufkonzentration ist, also eine Spitzenstromdichte höher als für eine unmodifizierte ITO Elektrode ist.
- Für das positiv geladenen Testmolekül ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$) nimmt die Spitzenstromdichte für mesoporöse Filme templatiert mit Pluronic[®] F127 und CTAB mit Zunahme des pH Wertes von 3 auf 9 zu.
- Bei pH 3 wird für die Mesoporen mit ausreichender Polymermenge (30 Minuten für Pluronic[®] F127 templatierte Mesoporen) ein Ausschluss des positiv geladenen Testmoleküles ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$) erreicht.

- Nur für die mit Pluronic® F127 templatierten Silicafilm wird für das positiv geladene Testmolekül ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$) eine höhere Spitzenstromdichte als für eine unmodifiziertes ITO Elektrode beobachtet.
- Für die PS-NP templatierten Silicafilme (Porengröße 100 nm) ist in Gegenwart des positiv geladene Testmoleküls ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$) kein Einfluss der Polymermenge oder des pH-Wertes zu beobachten, da der reduzierte Porendurchmesser nicht im Bereich der Debye Screeninglänge liegt und somit keine elektrostatischer Ausschluss bei gleich geladener Pore (pH 3, PCBMA) möglich ist.
- Die Schnittpunkte der Spitzenstromdichten des positiv und negativ geladenen Testmoleküles gegen den pH-Wert:
 - CTAB templatierte Silicafilme haben keinen Schnittpunkt, den die Polymermenge ist zu gering.
 - Schnittpunkte für PS-NP und Pluronic® F127 templatierten Silicafilme verschieben sich zu basischeren pH-Werten mit zunehmender PCBMA Menge, was auf den zunehmenden Einfluss des PCBMA (Abschirmung der Wandladung) hindeutet.
 - Der höchste pH-Wert für PS-NP templatierte Silicafilme liegt bei pH 8 und für Pluronic® F127 templatierte Mesoporen bei pH 5, was wiederum auf eine höhere Polymermenge bei PS-NP templatierten Silicafilmen hindeutet.

Insgesamt ist die PCBMA Menge vor allem in Mesoporen zu gering, um einen starken Einfluss des Polymers auf den Transport zu beobachten. Dies ist vor allem sichtbar an der Aufkonzentration des positiv geladenen Testmoleküles bei pH 9, die eine abgeschirmte Porenwandladung (SiO^-) erfordert. Aus diesem Grund, wird im nächsten Kapitel Filme mit einer höheren PCBMA Menge (1,3 M CBMA **14**) untersucht.

Ionische Permselectivität nach Funktionalisierung mit CBMA bei einer Monomerkonzentration von 1,3 M in Abhängigkeit der porösen Matrix

In dem folgendem Kapitel werden Silicafilmen templatiert mit PS-NP (ca. 115 nm Poren) und Pluronic® F127 (Porendurchmesser < 10 nm), nach PCBMA Funktionalisierung bei einer Lösungskonzentration von 1,3 M CBMA **14**, auf Ihre ionischen Permselectivitäten untersucht. Bei dieser Monomerkonzentration ist das Polymersignal nach 240 Minuten Polymerisationszeit in den IR-Messungen fast doppelt so hoch wie im Fall der 0,3 M CBMA **14** Konzentration (Tabelle 5.9) und auch der mittels Ellipsometrie bestimmte Füllgrad nimmt von 16 % auf 35 % zu. Bei den in diesem Kapitel dargestellten Messungen werden Silicafilme, die vor der Polymerisation mit Plasma behandelt⁶⁵ sind, untersucht (Kapitel 4.12). Bei der Plasmabehandlung wird der Iniferter SBDC **3** auf der äußeren planaren Oberfläche zerstört, somit entsteht das Polymer nur in der Pore (Abbildung 5.8).

PS-NP templatierte Silicafilme

Um die Füllung der Poren über die Polymerisationszeit hinweg zu verfolgen werden von den Silicafilmen REM-Aufnahmen gemacht. Bei den mit PS-NP templatierten porösen Silicafilmen ohne Modifikation (Abbildung 5.33 a) ist zu erkennen, dass die Struktur nicht perfekt geordnet ist, wobei aber die Poren untereinander vernetzt sind und es dadurch einen Zugang zur Elektrode gibt. In Abbildung 5.33 b-d sind die REM Aufnahmen von PS-NP templatierten Silicafilmen nach PCBMA Polymerisation von 15, 60 und 240 Minuten abgebildet. In den Elektronenmikroskopiebildern kann beobachtet werden, dass nach wenigen Minuten Polymerisationszeit die Poren noch kaum gefüllt sind und mit fortschreitender Belichtungsdauer (Polymerisationszeit) die Poren sich weiter füllen, bis bei 240 Minuten Poren komplett mit Polymer gefüllt sind. Auffallend bei der Polymerisationszeit von 240 Minuten ist (Abbildung 5.33 d), dass das Polymer nicht sehr gleichmäßig verteilt ist, manche Poren sind komplett gefüllt und anderen Poren sind kaum gefüllt.

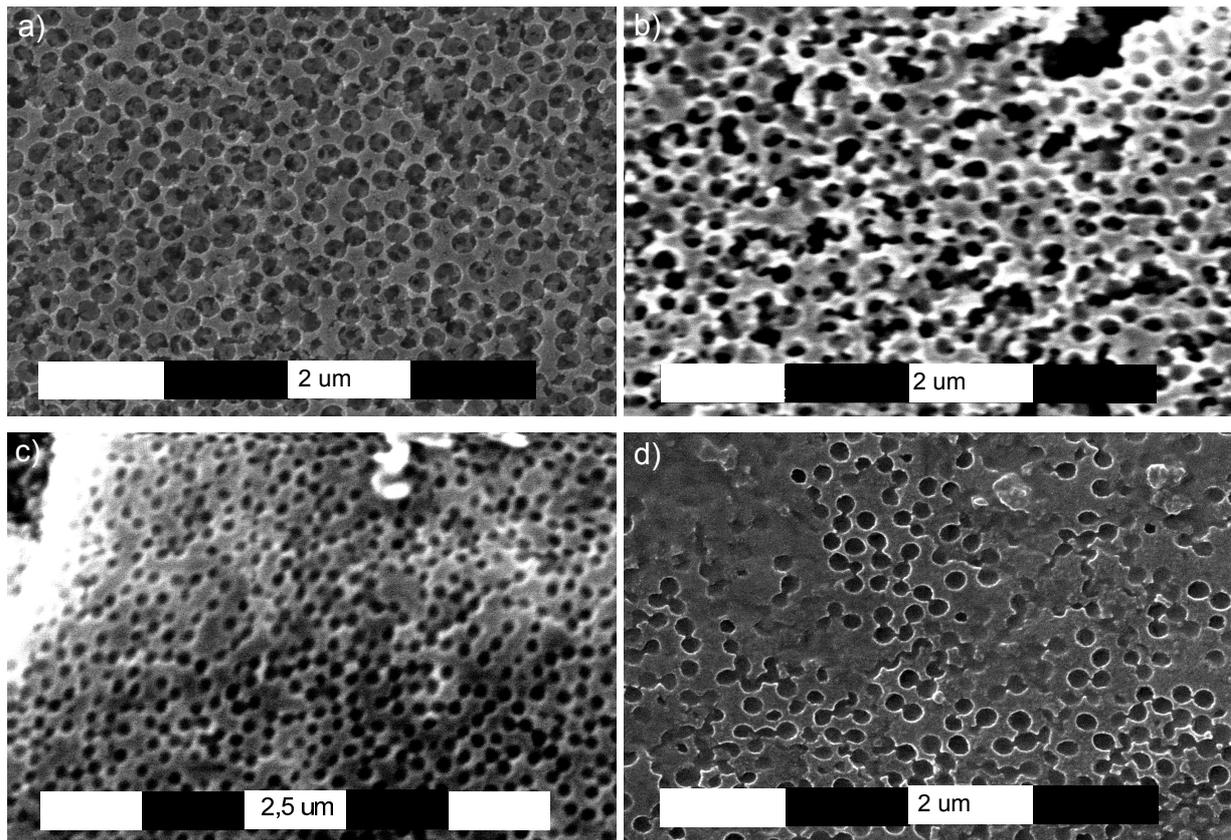


Abbildung 5.33.: REM-Aufnahmen von PS-NP templatiertes poröses Silica mit fortschreitender Polymerisationszeit. a) Der Silicafilm ist nicht modifiziert, b) 15 Minuten, c) 60 Minuten und d) 240 Minuten polymerisiert mit 1,3 M CBMA 14.

Nun werden für die bei unterschiedlichen Polymerisationszeiten modifizierten Silicafilme die Spitzenstromdichten mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Dabei wird die pH- und PCBMA Mengen variiert und für das negativ geladene Testmolekül ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, Abbildung 5.34 a) und das positiv geladene Testmoleküle ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$, Abbildung 5.34 b) für die Untersuchung genutzt. Dabei nimmt die Spitzenstromdichte mit zunehmenden pH-Wert für das negativ geladene Testmolekül (Abbildung 5.34 a) ab und für das positiv geladene Testmoleküle (Abbildung 5.34 b) ist keine Veränderung zu beobachten. Dieses Verhalten konnte schon für die Konzentration von 0,3 M CBMA 14 beobachtet werden (Abbildung 5.28). Das zeigt, dass auch mit einer größeren Polymermenge kein Ausschluss der Ladung erreicht wird, was bedeutet, dass die elektrostatische Interaktionen über mögliche sterische Blockierung der Pore durch das Polymer überwiegt. Nun kann mit der PCBMA Menge für das negativ geladene Testmolekül nach 15 Minuten Polymerisationszeit (Abbildung 5.34 a, magenta Dreiecke) eine Aufkonzentration erreicht werden und die Spitzenstromdichte nimmt auf $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ zu (Abbildung 5.34 a, graue Sechsecken). Bei einer CBMA 14 Konzentration von 0,3 M konnte eine Aufkonzentration erst nach 90 Minuten Polymerisationszeit erreicht werden (Abbildung 5.28 a, blaue Dreiecke). Funktionalisiert man bei einer Monomerkonzentration von 0,3 M mit PCBMA ist nach 120 Minuten die maximale Spitzenstromdichte lediglich bei $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ (Abbildung 5.28 a, graue Sechsecke), welches die Hälfte der Spitzenstromdichte in Gegenwart von 1,3 M CBMA funktionalisierten Poren ist. Dabei ist die Polymermenge, die anhand der Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} im IR detektiert wird, nicht doppelt sondern nur 1,5-fach größer (Tabelle 5.9). In den REM-Bildern kann gesehen werden, dass die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1,3 M ein wenig gering erscheint, da manche Poren komplett geschlossen sind (Abbildung 5.33 d). Weiterhin war für die Polymerisation in Gegenwart einer Monomerkonzentration von 1,3 M CBMA 14 und Iniferteranbindung bei Raumtemperatur die Absorption der C=O Valenzschwingung im IR bei 0,4 (Abbildung 5.11 a, rote Dreiecke) und damit doppelt so hoch, wie

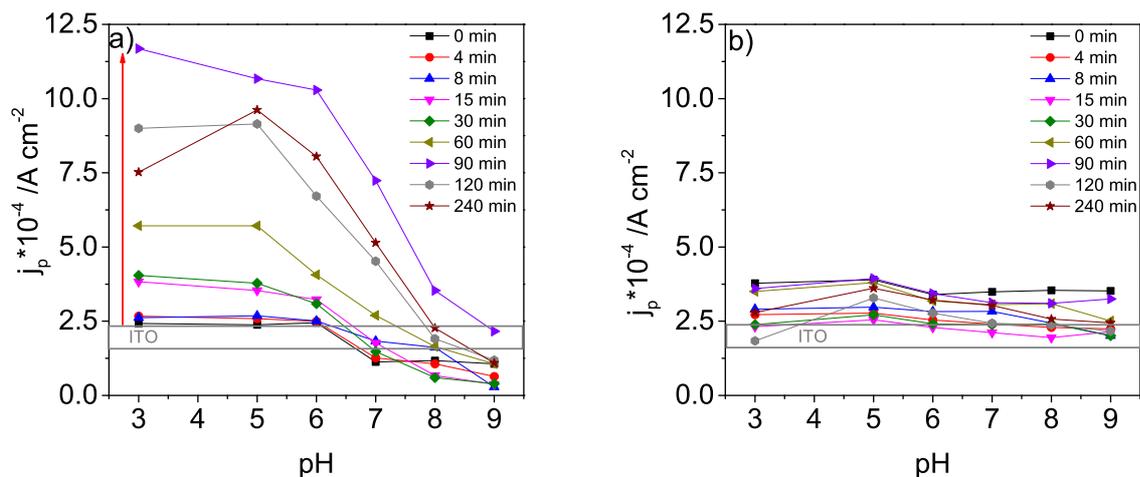


Abbildung 5.34.: Auftragung der Spitzenstromdichte (j_p) gegen die pH-Werte in Abhängigkeit der Polymerisationszeit und damit der Polymermenge (1,3 M CBMA **14** funktionalisiertes poröses Silica templatiert mit PS-NP (115 nm)). Der graue Kasten stellt die erreichten Spitzenstromdichte der ITO Elektrode dar. a) Dabei sind die Werte für das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ und b) für das positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ aufgetragen. Die Original Cyclovoltammetriedaten sind in Abbildung A.17 dargestellt.

nach einer Anbindungstemperatur des Iniferters bei 70 ° C (Abbildung 5.23 b, blaue Kreise). Die gemessene Spitzenstromdichten in Abhängigkeit des pH-Wertes für das negativ geladene Testmolekül hat im Vergleich zu 0,3 M CBMA **14** (Abbildung 5.28 a) einen breiteren pH-Übergang und der pH-Wert sinkt zwischen pH 5-8 ab 15 Minuten stark ab (Abbildung 5.34 a). Des Weiteren nimmt die Spitzenstromdichte mit zunehmender Polymermenge bei dem negativ geladenen Testmolekül zu (Abbildung 5.34 a). Dabei kann nur ein Ausschluss der Ladung bei pH 9 für kurze Polymerisationszeiten bis 30 Minuten erreicht werden (Abbildung 5.34 a, grüne Rauten), da bei größeren Polymermengen die negative Wandladung durch das Polymer abgeschirmt wird. Bei dem positiv geladenen Testmolekül kann weder die Ladung ausgeschlossen noch aufkonzentriert werden, damit wird auch bei dieser Monomerkonzentration der Porendurchmesser nicht weit genug eingengt um in den Bereich der Debye Screeninglänge zu kommen. Weiterhin kann in den Elektromikroskopiebildern gesehen werden (Abbildung 5.33 d), das Poren komplett oder kaum mit Polymer funktionalisiert werden, was dazu führt, dass zwar eine Aufkonzentration bei elektrostatischer Anziehung aber kein Ausschluss, bei gleich geladener Pore und Testmolekül beobachtet werden kann.

Da nach PCBMA Funktionalisierung in Gegenwart einer CBMA **14** Monomerkonzentration von 1,3 M ein fast doppelt so hohen Füllgrad (Tabelle 5.9) erreicht werden konnte, sollte das Polymer einen starken Einfluss auf den pH-Wert haben, bei dem die Konzentration der beiden unterschiedlich geladenen Testmoleküle gleich ist (Abbildung 5.35). Nach einer PCBMA Funktionalisierung von 4 und 8 Minuten ist noch kein pH-Schnittpunkt der Spitzenstromdichten zu erkennen. Dieser entsteht erst nach 15-30 Minuten (Abbildung 5.35 a) und liegt bei einem pH-Wert von 6,5. Dies entspricht einer Absorption der C=O Valenzschwingung von 0,08 (Abbildung 5.24 a, rote leere Kreise) und somit einer Polymermenge die für eine Funktionalisierung in Gegenwart einer Monomerkonzentration von 0,3 M CBMA **14** nach 90 Minuten Reaktionszeit beobachtet wird (Abbildung 5.11 a, rote Kreise). Bei Steigerung der Polymerisationszeit nimmt der pH-Wert, bei dem der Schnittpunkt von positiv mit dem negativ geladenen Testmolekül beobachtet wird von 7,2 (60 Minuten) auf pH 8 (240 Minuten) zu (Abbildung 5.35 b). Eine weitere Erhöhung der PCBMA Menge führt in den hier untersuchten porösen Filmen zu keiner weiteren pH-Steigerung (Abbildung 5.35 b), so ist der Schnittpunkt vergleichbar den Schnittpunkt bei einer Monomerkonzentration von 0,3 M CBMA **14** nach 240 Minuten Polymerisationszeit (Abbildung 5.29). Damit ist die ionische Permselectivität, bis 8 Minuten Polymerisationszeit in Gegenwart einer CBMA **14**

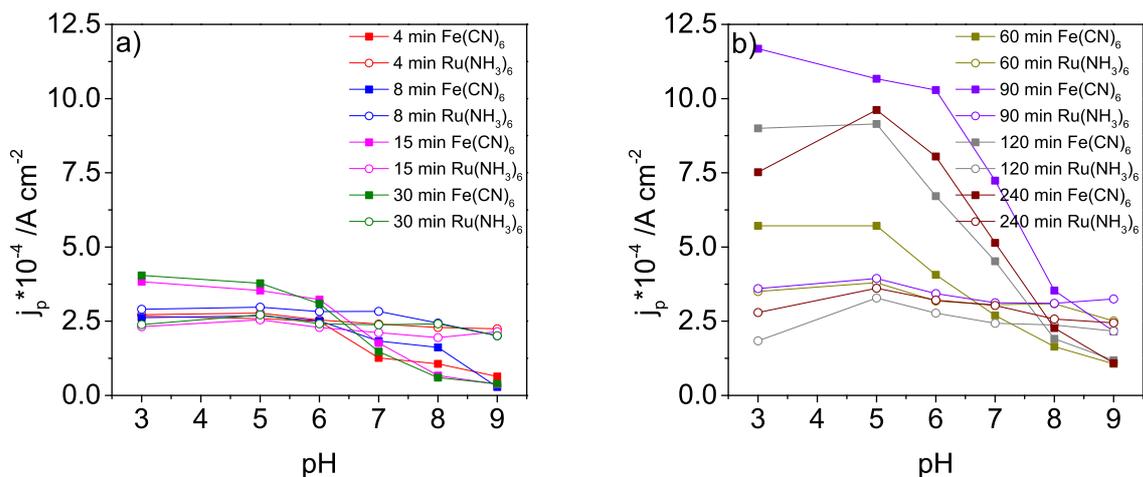


Abbildung 5.35.: Auftragung der Spitzenstromdichte (j_p) gegen die pH-Werte. a) Dabei sind die Polymerisationszeiten von 4-30 Minuten und b) die Polymerisationszeiten von 60-240 Minuten abgebildet. Die Farben entsprechen den Zeiten in Abbildung 5.34. Das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ist durch volle quadratische Symbole und das positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ durch leere Kreise dargestellt.

Konzentration von 1,3 M (Absorption C=O Valenzschwingung 0,1, Abbildung 5.24 a) von dem Silica bestimmt und mit höheren Polymerisationszeiten, wird die ionische Permselectivität von dem Polymer beeinflusst. Der pH-Wert des Schnittpunktes nimmt graduell mit der Polymermenge zu und der pH-Wert gleicher Konzentration für positiv und negativ geladenes Testmolekül in den Poren wird hin zum Äquivalenzpunkt vom PCBMA in Lösung (8,3) verschoben (Abbildung 5.27 c). So wird durch Zunahme der Polymermenge die Deprotonierung des Polymers erst bei höheren pH-Werten erreicht. Dies könnte auf einen Effekt des eingegengten Platzes in der Pore hindeuten. Szleifer et al.⁹⁹ begründet in seinen theoretischen Arbeit zu PVP in 15 nm großen, zylindrischen Poren die Erhöhung des pH-Wertes mit der steigenden Ladungsdichte in den Poren. Des Weiteren zeigten seine theoretischen Arbeiten, dass mit Abnahme des Porenradiuses und damit erhöhte Porenkrümmung der pK_s -Wert in der Pore abnimmt, da eine höhere Säurekonzentration für das Protonieren des PVP benötigt wird.

Pluronic® F127 templatierte Silicafilme

Auch für mesoporöse Silicafilme templatiert mit Pluronic® F127 wird nach PCBMA Funktionalisierung in Gegenwart einer höheren Monomerkonzentration (1,3 M CBMA 14) die Spitzenstromdichte bestimmt. Bei dieser Porengröße sollte bei ausreichender Polymermenge der Porendurchmesser genug eingegengt werden, um in den Bereich der Debye Screeninglänge zu gelangen. Damit sollte auch ein elektrostatischer Ausschluss gleich geladener Testmoleküle beobachtet werden. Besonders bei langen Polymerisationszeiten sollte dabei der Porendurchmessers durch das Polymer verkleinert und die PCBMA Ladungsdichte die negative Wandladung abschirmen. In der Abbildung 5.36 sind der Verlauf der Spitzenstromdichte für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten (Farbcode) in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt. Dabei wird der Verlauf für ein positiv (Abbildung 5.36 a) und negativ geladenes Testmolekül (Abbildung 5.36 b) gezeigt. Der grundsätzliche Verlauf von Spitzenstromdichten mit zunehmendem pH-Wert entspricht dem nach PCBMA Funktionalisierung in Gegenwart einer CBMA 14 Konzentration von 0,3 M (Abbildung 5.30). Dabei nimmt die Spitzenstromdichte mit zunehmenden pH-Wert langsam für $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ zu, bzw. für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ab. Die Abnahme bzw. Zunahme der Spitzenstromdichte in Abhängigkeit des pH-Wertes verläuft sehr langsam und stetig über den pH-Bereich. Im Gegensatz dazu nimmt die Spitzenstromdichte für die PS-NP templatierten Silicafilme bei pH 5-7 stark ab (Abbildung 5.34 a). Das deutet auf einen Effekt der räumlichen Nähe hin und passt zur aufgestellten Theorie von

Szleifer et al.⁹⁹ Allerdings wird für pH 3 für das negativ geladene Testmolekül (Abbildung 5.36 a, ocker

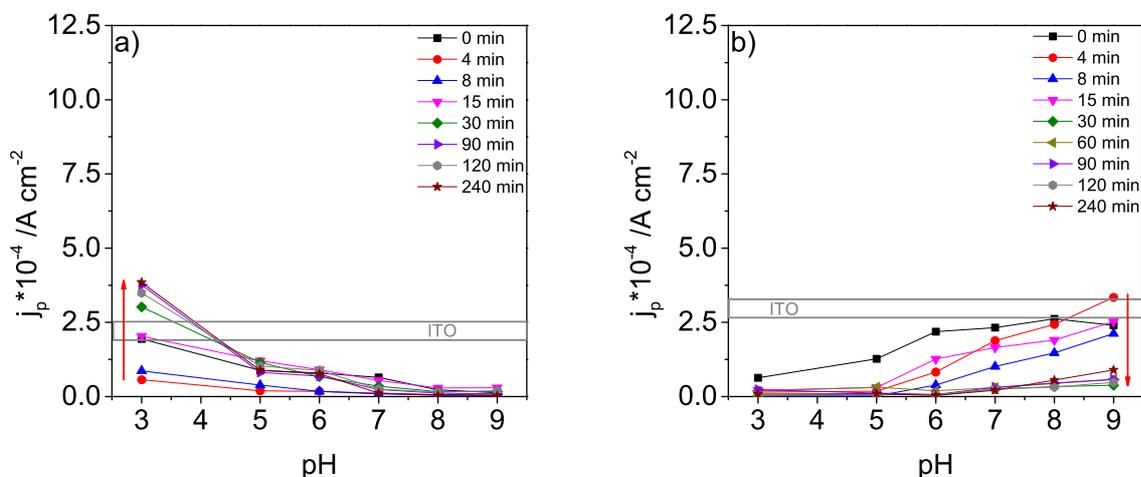


Abbildung 5.36.: Auftragung der Spitzenstromdichte (j_p) gegen die pH-Werte in Abhängigkeit der Polymerisationszeit und damit der Polymermenge (1,3 M CBMA **14** funktionalisiertes mesoporöses Silica templatiert mit Pluronic[®] F127 (8 nm)). Der graue Kasten stellt die erreichten Spitzenstromdichte der ITO Elektrode dar. a) Dabei sind die Werte für das negativ geladene $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ und b) für das positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ aufgetragen. Die Original Cyclovoltammetrie-daten sind in Abbildung A.18 dargestellt.

Dreiecke) eine Aufkonzentration erreicht, welche für eine Monomerkonzentrationen von 0,3 M CBMA **14** nicht erreicht werden konnte (Abbildung 5.30 a). Die erreichte Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} beträgt nach Polymerisation in Gegenwart von 1,3 M CBMA **14** und 60 Minuten Reaktionszeit 0,27 (Abbildung 5.23 b, blaue Kreise) und liegt damit kaum über der erreichten Absorption der C=O Valenzschwingung für 0,3 M, welche für 240 Minuten 0,25 beträgt (Abbildung 5.11 a, schwarze Quadrate). Des Weiteren kann der positiv geladene Komplex bei pH 9 komplett ausgeschlossen werden (Abbildung 5.36 b), welches ab 30 Minuten erreicht wird. Bei 0,3 M CBMA **14** konnte ein Ausschluss der Ladung aber erst ab 240 Minuten erreicht werden (Abbildung 5.30 b, braune Sterne). Wenn die

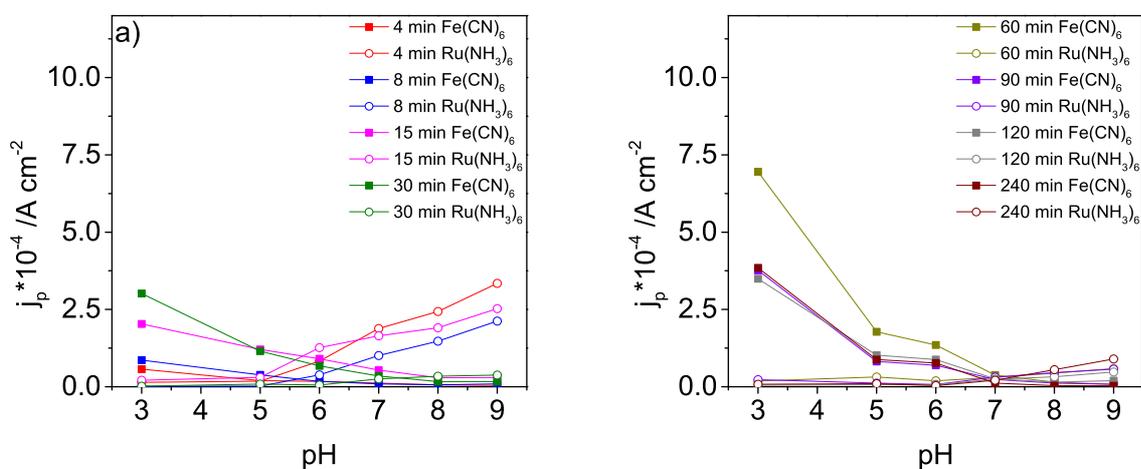


Abbildung 5.37.: Auftragung der Spitzenstromdichte (j_p) gegen die pH-Werte. a) Dabei sind die Polymerisationszeiten von 4-30 Minuten und b) die Polymerisationszeiten von 60-240 Minuten abgebildet. Die Farben entsprechen den Zeiten in Abbildung 5.36. Das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ist durch volle quadratische Symbole und das positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ durch leere Kreise dargestellt.

Polymerabsorption ($C=O$ Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1}) der IR-Messungen der Polymerisationen bei den zwei Monomerkonzentrationen verglichen wird, steigert sich die Polymermenge bei einer PCBMA Funktionalisierung in Gegenwart von $1,3\text{ M}$ CBMA **14** auf das Doppelte (Tabelle 5.9). Dies spiegelt sich auch in der Spitzenstromdichte bei pH 3 (PCBMA positiv geladen) für das negativ geladene Testmolekül wieder. Nach PCBMA Funktionalisierung in Gegenwart von $0,3\text{ M}$ CBMA **14** beträgt die maximale Spitzenstromdichte nach 240 Minuten Reaktionszeit $1,3 \cdot 10^{-4}\text{ A cm}^{-2}$ (Abbildung 5.36 a, rote Kreise), wohingegen die Spitzenstromdichte bis auf $3,8 \cdot 10^{-4}\text{ A cm}^{-2}$ nach Funktionalisierung in Gegenwart von $1,3\text{ M}$ CBMA **14** nach 240 Minuten zunimmt (Abbildung 5.36 a, braune Sterne). Diese Spitzenstromdichte ist im Vergleich mit PS-NP templatierten Silicafilmen funktionalisiert mit Polymer (Abbildung 5.34 a) wesentlich geringer (Differenz ca. $4 \cdot 10^{-4}\text{ A cm}^{-2}$), obwohl die Absorption der $C=O$ Valenzschwingung bei den Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilmen höher ist (Tabelle 5.9). Eine Erklärung bietet die freie Elektrodenoberfläche (Spitzenstromdichte bei pH 3), da diese bei PS-NP templatierten Silicafilmen (Abbildung 5.34, schwarze Quadrate) ein wenig größer ist als bei Pluronic[®] F127 (Abbildung 5.36, schwarze Quadrate). Des Weiteren ist die Spitzenstromdichte von $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ bei pH 9 immer höher als als das von $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ bei pH 9. Somit scheint ein Teil der Silicawandladung für das positiv geladene Testmolekül ($[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$) immer noch erreichbar.

Um den Polymereffekt auf die ionische Permselectivität darzustellen wird für die Polymerisationszeiten von 4-30 Minuten (Abbildung 5.37 a) und von 60-240 Minuten (Abbildung 5.37 b) die pH abhängige Spitzenstromdichten für beide Testmoleküle in einem Graphen gezeigt. Hier zeigt sich, dass bei den kürzesten Polymerisationszeiten ein Schnittpunkt zwischen der pH-abhängigen Spitzenstromdichten der beiden Testmoleküle gibt, welcher zeigt, dass die Konzentration der Testmoleküle an diesem Punkt gleich sind. Bei 4 und 8 Minuten Reaktionszeit liegt dieser bei pH 5,5 (Abbildung 5.37 a) und für alle längeren Reaktionszeiten bei 7 (Abbildung 5.37 b), da die Polymermenge konstant bei einer Absorption der $C=O$ Valenzschwingung von ca. 0,38 liegt. Für eine Monomerkonzentration von $0,3\text{ M}$ CBMA **14** lag der pH-Wert für den Schnittpunkt für die längste Polymerisationszeit bei 5 (Abbildung 5.31 b), so kann der pH-Wert mit höheren Polymergehalt mehr zu dem Äquivalenzpunkt des Polymer (PCBMA) in Lösung (Abbildung 5.27 c) verändert werden.

Weiterhin kann um einen direkten Einfluss der Polymermenge auf die ionische Permselectivität darzustellen die erhaltene Absorption der $C=O$ Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} gegen die Spitzenstromdichte aufgetragen werden (Abbildung 5.38). Um eine einfache Ladungssituation zu wählen für den Vergleich werden die Werte für pH 3 für das negativ geladene Testmolekül $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ gewählt, dabei sollte mit zunehmender Polymermenge auch die Spitzenstromdichte zunehmen (Abbildung 5.26 b, schwarzer Pfeil). Dies kann auch in der Abbildung 5.38 beobachtet werden. Allerdings nimmt die Spitzenstromdichte

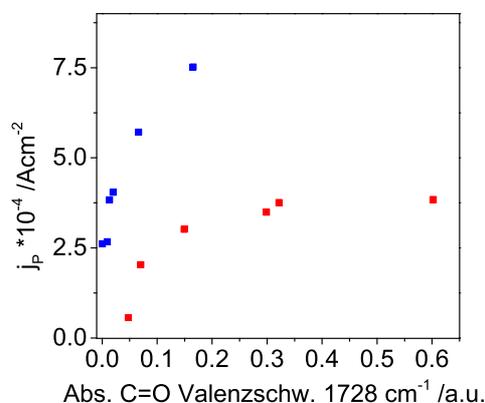


Abbildung 5.38.: Auftragung der aus dem IR resultierenden Absorption der $C=O$ Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} gegen die erhaltene Spitzenstromdichte von den Cyclovoltammetriemessungen für das negativ geladene Testmolekül $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ bei pH 3. Dabei werden die Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilme in rot und die PS-NP templatierten Silicafilme in blau dargestellt für eine Monomerkonzentration von $1,3\text{ M}$ CBMA **14**.

te für die mit Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilme ab einer Absorption der C=O Valenzschwingung von 0,2 (Abbildung 5.38 rot) nicht mehr stark zu. Für die PS-NP templatierten Silicafilme kann dies nicht beobachtet werden, aber die maximal erreichte Absorption der C=O Valenzschwingung beträgt auch nur 0,18 (Abbildung 5.38 blau). Hinzufügend kann ein Unterschied für die beiden templatierten Silicafilme beobachtet werden, obwohl für die PS-NP templatierten Silicafilme eine geringere Polymermenge erreicht wird, ist die erreichte Spitzenstromdichte deutlich höher ($7,5 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$) als für die Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilme ($3,7 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$). Dies ist ein Resultat der größeren Poren in den PS-NP templatierten Silicafilme, somit können mehr Testmoleküle die Elektrode erreichen, deswegen ist die Spitzenstromdichte auch schon bei sehr geringen Polymermengen höher ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$) als für die Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilme ($0,6 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$). Dies zeigt eindeutig den Effekt, die die Polymermenge auf die ionische Permeabilität hat.

Hier werden nochmals kurz die Kernaussagen des Kapitels zusammengefasst.

- Der Abstand der Spitzenspannung zwischen der reduzierten und oxidierten Form ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) nimmt linear mit der Vorschubgeschwindigkeit zu und beschreibt den quasireversiblen Fall (Kapitel 4.2).
- Die Spitzenstromdichte bei pH 3 ist für das negativ geladene Testmolekül ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) nach PCBMA Funktionalisierung in Gegenwart einer CBMA **14** Monomerkonzentration von 1,3 M doppelt so groß ($3,8 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ Pluronic[®] F127, $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ PS-NP) wie nach einer PCBMA Funktionalisierung in Gegenwart einer Monomerkonzentration von 0,3 M CBMA **14** für 240 Minuten ($1,3 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ Pluronic[®] F127, $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ PS-NP, Kapitel 5.1.2). Für beide Porengrößen passen diese Ergebnisse zu den IR-Messungen. Dies ist sowohl für PS-NP (Porendurchmesser ca. 115 nm) als auch für Pluronic[®] F127 templatierte (Porendurchmesser < 10 nm) Filme der Fall und deutet auf die Ladungsdichten proportionale Aufkonzentration hin.
- Die Spitzenstromdichten bei pH 3 ist für das negativ geladene Testmolekül nach PCBMA Funktionalisierung in Gegenwart einer CBMA **14** Monomerkonzentration von 1,3 M 4-fach (PS-NP) bzw. doppelt (Pluronic[®] F127) so hoch wie im Fall von unmodifiziertem Silica, somit ist die Aufkonzentration proportional zur Ladungsdichte.
- Für die Porengröße von ca. 115 nm (PS-NP templatiert) kann auch bei der größeren Polymermenge (Funktionalisierung in Gegenwart von 1,3 M CBMA **14**) kein Ausschluss zur Pore entgegengesetzt geladener Testmoleküle ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ bei pH 3) beobachtet werden. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die Porengröße, die nicht im Bereich der Debye-Screeninglänge liegt, zurückzuführen
- Die Schnittpunkte der pH-abhängigen Spitzenstromdichten des positiv und negativ geladenen Testmoleküles bei den unterschiedlichen pH-Werten:
 - Für PS-NP templatierten Silicafilmen bei pH 8, genauso wie bei einer Monomerkonzentration von 0,3 M CBMA **14**.
 - Für Pluronic[®] F127 templatierte Silicafilme bei pH 7 und liegt damit höher als bei der Monomerkonzentration von 0,3 M CBMA **14** (pH 5).
 - Diese Resultate passen zu den Beobachtungen von Szleifer,⁹⁹ wo mit größeren Porendurchmessern der pK_S -Wert sich dem Lösungspolymer annähert.

Insgesamt ist festzuhalten, dass durch die Steuerung der Iniferter initiierten Polymerisation die Porenzugänglichkeit für kleine geladene Testmoleküle über einen weiten pH-Bereich eingestellt werden kann. Dabei kann die Aufkonzentration zur Pore entgegengesetzt geladener Testmoleküle über die Polymermenge graduell eingestellt werden. Ein Ausschluss zur Pore entgegengesetzt geladener Testmoleküle braucht zwingend kleine Poren mit Durchmessern im Bereich der Debye Screeninglänge.

5.2.2 Untersuchung der ionischen Permselectivität mittels Impedanz

Abgesehen von der Cyclovoltammetrie kann die ionische Permselectivität von porösen Beschichtungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht werden. Mit der Impedanzspektroskopie kann genau ermittelt werden, welche elektrochemischen Prozesse an der Elektrode, die mit einer mesoporösen Silicaschicht beschichtet ist, ablaufen.¹⁰⁰ Die Impedanzauswertung in diesem Teilkapitel basiert auf einer Veröffentlichung von Hillhouse et al.⁶⁹ Details zur Impedanz können im Kapitel 4.3 nachgelesen werden. Zusammengefasst kann durch die Frequenz zwischen einem kinetisch kontrollierten Bereich (hohe Frequenzen) und einem diffusionskontrollierten Bereich (niedrige Frequenzen) unterschieden werden. Gleichzeitig ist der Schichtabstand ausgehen von der Elektrode frequenzabhängig. So sollte für kleine Frequenzen nur die mesoporöse Silicaschicht gemessen werden. Der genaue Frequenzbereich wird von der Diffusionskonstante beeinflusst und kann durch die Kreisfrequenz des Filmes $\omega_f = D_f/L^2$ ausgedrückt werden. Aber um die schon bestehende Warburgimpedanz (Warburgdiffusion) so zu verändern, dass nur die mesoporöse Silicaschicht (L) betrachtet wird kann das Bisquert eingeschränkte Diffusionsmodell verwendet werden.¹⁰¹ Dieses Modell drückt die 1D Lösung von Fick's Gesetz in eine Laplace Domäne für eine freiwählbare Randbedingung bei $x=L$ mit einer sinusförmigen Störfunktion bei $x=0$ aus. Damit kann der Widerstand des Massentransfers (R_W , Diffusionsteil) als Gleichung:

$$R_W = \frac{2RT}{F^2 A_g C} \frac{L}{D_f} \quad (5.3)$$

ausgedrückt werden. So ist es möglich, nach Bestimmung des Widerstandes (R_W) der gemessenen Kurve, den Diffusionskoeffizienten (D_f) durch umstellen der Gleichung 5.3 zu berechnen. Dabei ist R die Gaskonstante, T die Temperatur, F die Faraday'sche Konstante, C die Konzentration des Elektrolyten, L die Schichtdicke des mesoporösen Silicas und A_g die Elektrodenfläche.

Um zu überprüfen, ob der mesoporöse Film die Voraussetzung erfüllt um das Model von Hillhouse⁶⁹ anzuwenden, wird zuerst ein unmodifizierter mesoporöser Silicafilm gemessen. Der mesoporöse Silicafilm ist bei pH 3 nicht geladen, deswegen wird bei pH 3 ein mesoporöser Film und eine ITO Elektrode bei den selben Bedingungen (-0,2 V, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$) gemessen (Abbildung 5.39 a). Wenn die Silicaschicht nicht geladen ist, sollte es bei beiden Messungen ein identisches Verhalten bezüglich des Scheinwiderstandes geben. Bei diesem Vergleich der Widerstände der Ladungsübertragungsreaktion sind die Werte bei den Filmen (mesoporöses Silica rot, ITO schwarz) im gleichen Bereich von $0,0-0,1 \cdot 10^4$ (Abbildung 5.39 a). Somit erfüllt der unfunktionalisierte mesoporöse Film die Anforderungen.

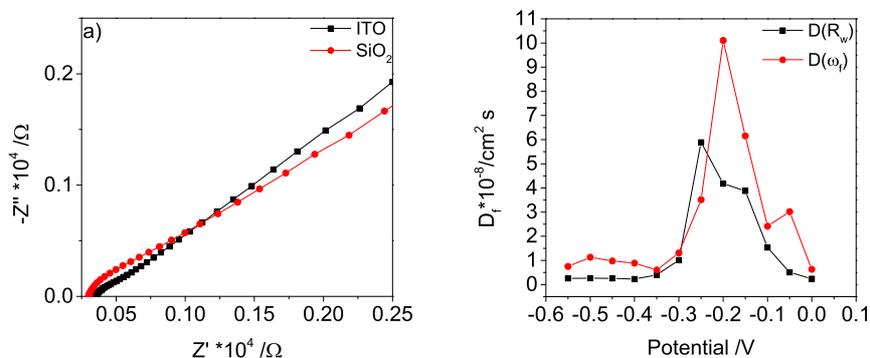


Abbildung 5.39. a) Komplexe Impedanz (Nyquist-Plot) einer ITO Elektrode (schwarz) und einer ITO Elektrode beschichtet mit einer mesoporösen Silicaschicht (rot) bei pH 3 gemessen bei -0,2 V mit $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$. b) Auftragung der berechneten Diffusionskoeffizienten gegen die eingesetzte Spannung einer ITO Elektrode beschichtet mit mesoporösen Silica bei pH 9 mit $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$, dabei wird der Diffusionskoeffizient mit den Kreisfrequenz des Filmes ω_f (rot) und dem Widerstand des Massentransfers R_W (schwarz) berechnet.

Da zuvor beobachtet werden konnte, dass für einen unmodifizierten mesoporösen Silicafilm (Abbildung 5.30 b, schwarze Quadrate) die Porenzugänglichkeit für das positiv geladene Testmolekül bei pH 9 besonders hoch ist, wird bei diesem pH-Wert der Diffusionskoeffizient auf zwei unterschiedlichen Wegen bestimmt. Dafür wird zum einen der Widerstand des Massentransfers R_W (Abbildung 5.39 b, schwarz) und die Kreisfrequenz des Filmes ω_f (Abbildung 5.39 b, rot) verwendet. Auf Basis des Cyclovoltammogramms (Abbildung 5.41 a, magenta) wird erwartet, dass der Diffusionskoeffizient von -0,6 V ausgehend zuerst zunimmt und bei -0,15 V wieder abnimmt. Dieser Trend kann für den Diffusionskoeffizienten mit beiden Berechnungsmethoden beobachtet werden, obwohl der Diffusionskoeffizient in der Messung erst ab -0,35 V stark zunimmt (Abbildung 5.39 b). Zwischen den beiden Berechnungsmethoden (Kreisfrequenz, Widerstand des Massentransfers) gibt es nur geringe Unterschiede. Der Verlauf der Diffusionskoeffizienten ist in Abhängigkeit der Spannung gleich und der Unterschied zwischen den Werten für die gleiche Spannung ist maximal $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 5.39 b). Dabei ist die Berechnung mit R_W (Gleichung 5.3) stärker fehlerbehaftet, da die Konzentration des Elektrolyten C eingesetzt wird und für diesen Wert die Startkonzentration für die Berechnung verwendet, da die Konzentration beim Zeitpunkt der Messung unbekannt ist.

Danach wird für eine unmodifizierte ITO Elektrode zuerst Cyclovoltammogramme für einen pH-Wert von 3 und 9 aufgenommen, wobei nur der positiv geladene Redoxkomplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ gemessen wird (Abbildung 5.40 a). Bei den Messungen der beiden pH-Werte 3 und 9 sollte es keinen Unterschied in der maximalen Spitzenstromdichte geben, da die Elektrodenfläche gleichbleibend ist und auch keine Ladung dazu geschaltet wird. Dies kann auch in den Messungen gezeigt werden (Abbildung 5.40 a). Die geringen Unterschiede in der maximalen Spitzenstromdichte lassen sich auf Konzentrationsunterschiede in der Komplexlösung zurückführen. Es wird für beide pH-Werte (3 und 9) bei unterschiedlichen Spannungen, der real (Wirkwiderstand) gegen den imaginäre (Blindwiderstand) Teil aufgetragen (Abbildung 5.40 b, c). Die fünf dabei verwendeten Spannungen werden nach dem Elektrodenpotential (Cyclovoltammetrie, Abbildung 5.40 a) ausgesucht, wobei bei -0,45 V und 0,05 V noch keine Redoxreaktion stattfindet (Abbildung 5.40 a). Der Anstieg des Stromes sollte bei -0,3 V und die maximale Spitzen-

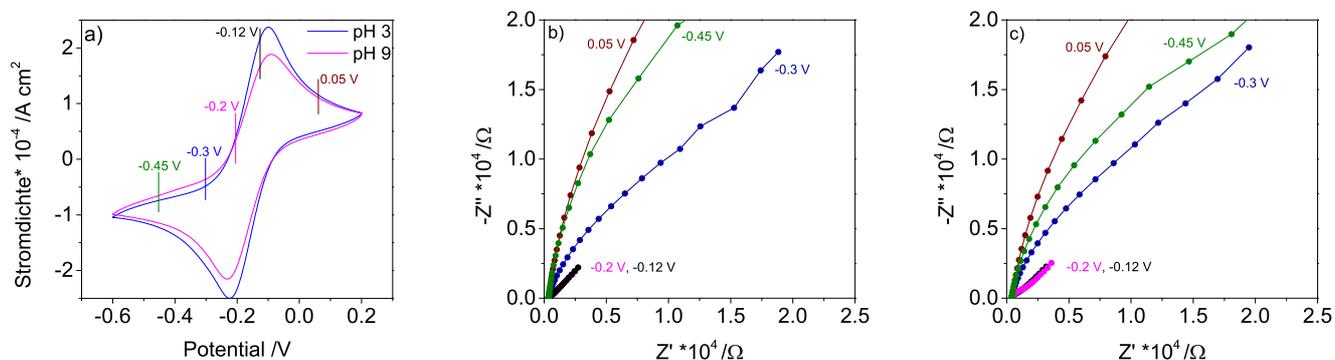


Abbildung 5.40.: a) Das Cyclovoltammogramm einer unmodifizierten ITO Elektrode vor der Impedanzmessung mit $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ in einer 0,1 M Kaliumchloridlösung bei pH 3 (blau) und pH 9 (magenta) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Die in der Impedanz angelegten Spannungen sind in das Cyclovoltammogramm eingezeichnet. b) Komplexe Impedanz (Nyquist-Plot) einer unmodifizierten ITO Elektrode bei den unterschiedlich angelegten Spannungen, dabei unterscheiden sich die angelegten Spannungen und der pH-Wert von 3 und c) 9. Die angezeigten Linien in den Spektren sind nur Verbindungen der Punkte und kein Fit.

stromdichte bei -0,2 V und -0,12 V gemessen werden (Abbildung 5.40 a). Dabei sollte zwischen den beiden pH-Werten (pH 3 Abbildung 5.40 b; pH 9 Abbildung 5.40 c) bei Vergleich der jeweiligen Spannungen für die unmodifizierte ITO Elektrode kein Unterschied zwischen den Messkurven zu erkennen sein. Bei Betrachtung der gemessenen Ergebnisse ist kein Unterschied zwischen den beiden pH-Werten 3 und 9 zu erkennen (Abbildung 5.40 b, c). Zwischen den verwendeten Spannungen kann wie erwartet ein Unterschied beobachtet werden, d. h. der Widerstand und damit der Diffusionskoeffizient nimmt zu

wenn Spannungen verwendet werden, die nicht an der maximalen Spitzenstromdichte liegen (-0,45 V und 0,05 V).

Als weitere Referenz und als direkter Vergleich zu Hillhouse,⁶⁹ wird ein ITO Elektrode, die mit mesoporösen Silica beschichtet ist, mit dem positiv geladenen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ Komplex bei pH 3 und 9 gemessen (Abbildung 5.41). Dabei sollte durch die Deprotonierung der Silanolgruppen an der Porenwand bei pH 9 die maximale Spitzenstromdichte größer sein, denn der positiv geladene $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ Komplex wird im negativ geladenen mesoporösen Silicafilm aufkonzentriert. Wobei in dem Cyclovoltammogramm (Abbildung 5.41 a) die maximale Spitzenstromdichte nur gering unterschiedlich ist, aber die Kurvenform sich unterscheidet. Bei pH 9 ist der Anstieg der Spitzenstromdichte langsamer und dadurch ist der Spannungsbereich vergrößert, indem das Testmolekül an die Elektrode gelangt (Abbildung 5.41 a, magenta). Weiterhin liegt das maximale Spitzenpotential bei -0,2 V anstatt wie bei pH 3 bei -0,12 V (Abbildung 5.41 a). Die Unterschiede zwischen den beiden pH-Werten können auch in den Messungen der komplexen Impedanz beobachtet werden. Bei -0,45 V (Abbildung 5.41 b) beschreiben die gemessenen Punkte für pH 3 eine Kurve und bei pH 9 (Abbildung 5.41 c) fast eine Gerade, damit ist die Redoxreaktion an der Elektrode bei pH 3 zum einen kinetisch und bei pH 9 Diffusion kontrolliert (Kapitel 4.3). Die in der Abbildung 5.41 gezeigten Linien sind nur eine Verbindung der Messpunkte und kein Fit, die Fits wurden von Herr Dr. Frömling (AK Prof. Rödel, FB Materialwissenschaften, TU-Darmstadt) durchgeführt und die aus dem Fit erhaltenen Widerstände und Fehler werden in Tabelle 5.10 (Widerstand) aufgelistet. Durch die aus dem Fit erhaltenen Widerstände (R_W) können nach Gleichung 5.3 die Diffusionskoeffizienten berechnet werden (Gleichung 5.3) und diese sind mit den Widerständen in Tabelle 5.10 aufgelistet.

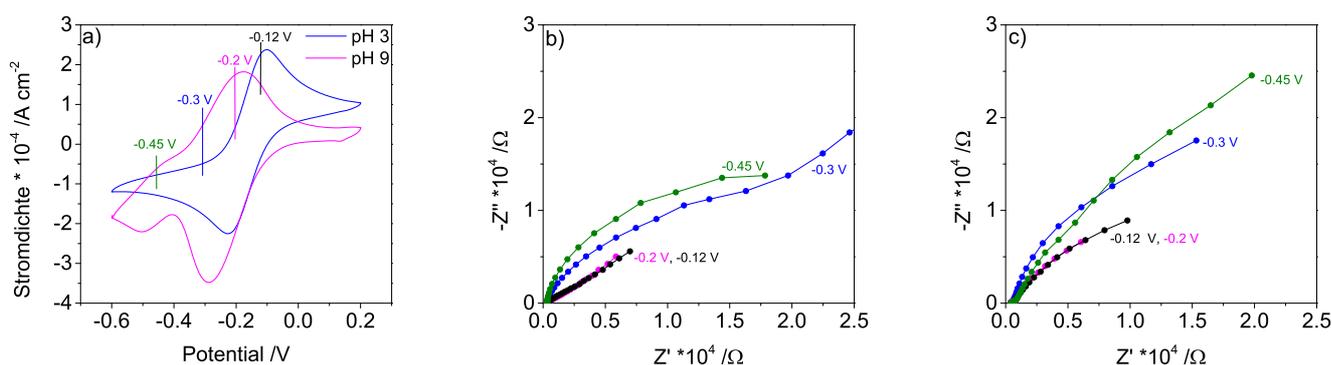


Abbildung 5.41.: a) Das Cyclovoltammogramm einer ITO Elektrode beschichtet mit einem mesoporösen Silicafilm vor der Impedanzmessung mit $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ in einer 0,1 M Kaliumchloridlösung bei pH 3 (blau) und pH 9 (magenta) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Die in der Impedanz gemessenen Spannungen sind in das Cyclovoltammogramm eingezeichnet. b) Komplexe Impedanz (Nyquist-Plot) des mesoporösen Silicafilm bei den unterschiedlich angelegten Spannungen, dabei unterscheiden sich die angelegten Spannungen und der pH-Wert von 3 und c) 9. Die angezeigte Linie in den Spektren sind nur Verbindungen der Punkte und kein Fit.

Außerdem wird eine ITO Elektrode, beschichtet mit PCBMA funktionalisierten mesoporösen Silica gemessen. Dieser Silicafilm zeigt eine Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} von 0,28 im IR (Abbildung 5.23 b, blaue Kreise, 60 Minuten) und ist damit ein Film, der mit viel Polymer funktionalisiert ist. Weiterhin passen die gemessenen Cyclovoltammogramme (Abbildung 5.42 a) zu den davor gezeigten Cyclovoltammogrammen (Abbildung 5.36 b, dunkelgelbe Dreiecke) dieses Filmes. Wie zuvor beschrieben entsteht bei diesen Filmen eine komplexe Ladungssituation. Bei pH 3 ist das mesoporöse Silica nicht geladen und das PCBMA positiv geladen, so dass positiv geladene Moleküle ausgeschlossen werden. Mit der Zunahme des pH-Wertes wird sowohl das Polymer als auch das Silica deprotoniert und das $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ kann vermehrt in die Poren eindringen (Abbildung 5.27). Dies kann auch bei der Messung per Cyclovoltammetrie beobachtet werden (Abbildung 5.42 a): Es ist zu sehen, dass auch hier für pH 9 im Vergleich zu pH 3 die maximale Spitzenstromdichte von -0,1 V auf -0,3 V verschoben ist. Aus diesen Grund wird die Spannung einmal für alle pH-Werte auf -0,12 V bzw -0,2 V (Abbildung 5.42

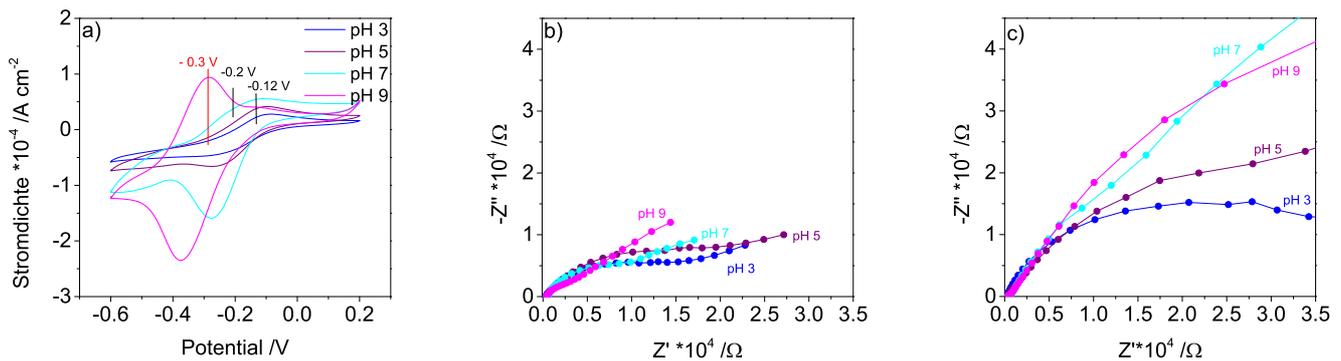


Abbildung 5.42.: a) Das Cyclovoltammogramm einer ITO Elektrode beschichtet mit einem mesoporösen Silicafilm funktionalisiert mit PCBMA vor der Impedanzmessung mit $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ in 0,1 M Kaliumchloridlösung bei pH 3 (blau), pH 5 (violett), pH 7 (hellblau) und pH 9 (magenta) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Die in der Impedanz gemessenen Spannungen sind in das Cyclovoltammogramm eingezeichnet. b) Komplexe Impedanz (Nyquist-Plot) des mesoporösen Silicafilm funktionalisiert mit PCBMA, dabei wird eine Spannung von -0,12 V bzw. -0,2 V für pH 9 und c) eine Spannung von -0,3 V für pH 3, 5, 7 und 9 angelegt. Die angezeigten Linien in den Spektren sind nur Verbindungen der Punkte und kein Fit.

b) und auf -0,3 V (Abbildung 5.42 c) festgelegt. Zuerst kann beobachtet werden, dass der Kurvenverlauf für die pH-Werte sehr unterschiedlich sind. Durch die Form der Kurve, welche linear zunimmt für pH 3 und 5 bei -0,12 V (Abbildung 5.42 b), kann gezeigt werden (Kapitel 4.3), dass die Reaktion stärker kinetisch kontrolliert ist. Im Gegensatz dazu beschreiben bei pH 9 für beide Spannungen von -0,2 V und -0,3 V, die gemessenen Punkte des Real und Imaginärteil der Impedanz einen Halbkreis, damit ist die Reaktion stärker diffusionskontrolliert. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in der Tabelle 5.10 aufgelistet. Die Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Filme können zum einem für die unmodifizierte ITO Elektrode mit der Warburgimpedanz (Gleichung 4.7) bestimmt werden. Bei der Verwendung von porösen Material auf der Elektrode wird die Gleichung 5.3 von Hillhouse⁶⁹ verwendet um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Dabei muss für den mit Polymer modifizierten Film der Schaltkreis von Hillhouse et al.⁶⁹ angepasst werden. Für das PCBMA, wird ein zusätzliche Doppelschichtimpedanz Z_{dl} und Ladungsübertragungsreaktionswiderstand R_{CT} eingebaut (Abbildung 5.43).

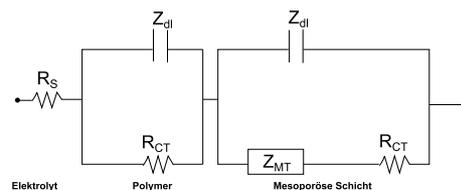


Abbildung 5.43.: Schaltkreis für eine ITO Elektrode beschichtet mit einem mesoporösen Silicafilm funktionalisiert mit Polymer (PCBMA).

Die Diffusionskoeffizienten sind einmal mit der Impedanz (5.3) und zum anderen durch Cyclovoltammetrie (Randles-Ševčík- Gleichung, Kapitel 4.2) bestimmt worden. Die Cyclovoltammogramme sind vor der Impedanzmessung gemessen worden. Um zu überprüfen, dass der Film nicht durch die Impedanzmessung beschädigt wird, wird nach der Impedanzmessung nochmals Cyclovoltammogramme gemessen. Dabei sollten die Cyclovoltammogramme vorher und nachher vergleichbar sein, was für die diskutierten Ergebnisse der Fall ist. Für die unmodifizierte ITO Elektrode ist der Diffusionskoeffizient vor allem abhängig von der Konzentration des Elektrolyten. Wie in der Tabelle 5.10 zu sehen liegen die über beide Methoden bestimmten Diffusionskoeffizienten ($2\text{-}3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) in der gleichen Größenordnung vorausgesetzt, es wird in der Impedanzmessung die Spannung angelegt, die dem maximalen Spitzenpotential von 0,2 V entspricht (Tabelle 5.10, ITO). Bei dieser Spannung sind die Diffusionskoeffizienten, wie erwartet für beide pH-Werte gleich, da nur die unmodifizierte Elektrode gemessen wird. Da bei Randles-

Ševčík die Spitzenstromdichten aufgetragen werden um den Diffusionskoeffizienten zu erhalten, muss bei dieser Spannung (0,2 V) auch der Diffusionskoeffizient mit der Impedanzmessung bestimmt werden. Weiterhin wird der Diffusionskoeffizient um $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ kleiner, wenn die Spannung nicht am maximalen Spitzenpotential liegt ($-0,3 \text{ V}$, $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), da bei dieser Spannung nur ein Teil des Testmoleküle reduziert bzw. oxidiert wird (Tabelle 5.10, ITO). Wird nun der Diffusionskoeffizient mittels Impedanz von einer ITO Elektrode beschichtet mit mesoporösen Silica gemessen, nimmt der Diffusionskoeffizient für alle angelegten Spannungen für $-0,12 \text{ V}$ von 10^{-9} auf $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für $-0,45 \text{ V}$ (Tabelle 5.10, mesoporös) ab. Dabei sind die Diffusionskoeffizienten um $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ kleiner, wenn die mesoporösen Silicafilme mit der unmodifizierten ITO Elektrode verglichen wird. Wobei die Diffusionskoeffizienten bestimmt mittels Cyclovoltammetrie für mesoporöse Silicafilme und eine unmodifizierte ITO Elektrode ähneln und bei 10^{-6} - $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ liegen. Die Werte, die mittels Impedanz bestimmt wurden für die mesoporösen

Tabelle 5.10.: Zusammenfassung der Diffusionskoeffizienten für eine unmodifizierte ITO Elektrode, einen mesoporösen Silicafilm und einen PCBMA funktionalisierten mesoporösen Silicafilm ($0,28 \text{ C=O}$ Absorption 1728 cm^{-1}) für $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ bei unterschiedlichen Spannungen und pH-Werte. Die Fit's und Berechnungen des Widerstandes und der Diffusionskoeffizienten mittels Impedanz wurden von Herrn Dr. Frömling (AK Prof. Rödel, FB Materialwissenschaften, TU-Darmstadt) durchgeführt.

Probe/ Testmolekül/ pH-Wert	Angelegte Spannung /V	Modell des Fits	Widerstand / Ω	Diffusion Impedanz / $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Diffusion nach Randles-Ševčík (CV) / $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
ITO/ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ / 3	-0,2	Randles		$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-5}$
	-0,3	Randles		$1,9 \cdot 10^{-10}$	
	-0,45	Randles		$1,4 \cdot 10^{-11}$	
ITO/ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ / 9	-0,2	Randles		$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,02 \cdot 10^{-6}$
	-0,3	Randles		$5,3 \cdot 10^{-10}$	
	-0,45	Randles		$1,9 \cdot 10^{-10}$	
Mesoporös/ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ / 3	-0,12	Hillhouse	10676 ± 3116	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$5,97 \cdot 10^{-6}$
	-0,3	Hillhouse	43224 ± 625	$1,2 \cdot 10^{-9}$	
	-0,45	Hillhouse	87733 ± 1000	$6,0 \cdot 10^{-10}$	
Mesoporös/ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ / 9	-0,2	Hillhouse	91000 ± 133	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$2,56 \cdot 10^{-5}$
	-0,3	Hillhouse	100000 ± 2270	$5,2 \cdot 10^{-10}$	
	-0,45	Hillhouse	270000 ± 578	$1,9 \cdot 10^{-10}$	
Mesoporös + PCBMA/ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ /3	-0,12	Hillhouse	16578 ± 1188	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$1,78 \cdot 10^{-7}$
	-0,3	Hillhouse	33059 ± 8493	$1,6 \cdot 10^{-9}$	
	-0,4	Hillhouse	62972 ± 12191	$8,4 \cdot 10^{-10}$	
Mesoporös + PCBMA/ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ /5	-0,12	Hillhouse	18375 ± 990	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
	-0,3	Hillhouse	38284 ± 2767	$1,4 \cdot 10^{-9}$	
	-0,4	Hillhouse	35720 ± 8435	$1,5 \cdot 10^{-9}$	
Mesoporös + PCBMA/ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ /7	-0,12	Hillhouse	11375 ± 741	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$7,37 \cdot 10^{-7}$
	-0,3	Hillhouse	38075 ± 6082	$1,4 \cdot 10^{-9}$	
	-0,4	Hillhouse	14891 ± 100	$3,5 \cdot 10^{-9}$	
Mesoporös + PCBMA/ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ /9	-0,2	Hillhouse	5109 ± 24	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
	-0,3	Hillhouse	16657 ± 4663	$3,1 \cdot 10^{-9}$	
	-0,4	Hillhouse	37956 ± 1929	$1,4 \cdot 10^{-9}$	

Filme, passen zu den von Hillhouse et al.⁶⁹ bestimmten Diffusionskoeffizienten (10^{-8} - 10^{-10} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) für die unterschiedlichen mesoporöse Silicafilme. Aber die mit Impedanz bestimmten Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich stark zu den, mittels Cyclovoltammetrie (Randles-Ševčík) bestimmten Diffusionskoeffizienten (Tabelle 5.10, mesoporös), welche immer um 10^{-3} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ höher liegen. Die Differenz lässt sich dadurch erklären, dass bei der Berechnung nach Hillhouse nur die Diffusion in der mesoporösen Schicht betrachtet wird. Bei der Berechnung der Diffusionskoeffizienten auf Basis der Cyclovoltammogramme und der Randles-Sevčík Beziehung kann man die beobachtete Reichweite nicht exakt eingrenzen, so dass höchstwahrscheinlich ein gemischter Diffusionskoeffizient aus Diffusion in Lösung und in der mesoporösen Beschichtung beobachtet wird. Die Unterschiede zwischen den Diffusionskoeffizienten für den unmodifizierten mesoporösen Silicafilm unterscheiden sich für pH 3 und 9 nur sehr geringfügig. Dies ist ein signifikanter Unterschied zu den Ergebnissen auf Basis der Cyclovoltammetrie Messungen (Tabelle 5.10). Wobei in der Cyclovoltammetrie die maximalen Spitzenstromdichten für $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ bei pH 9 aufgrund der Signalverbreiterung schwer zu bestimmen sind. Auch für den PCBMA modifizierten Silicafilm sind die Diffusionskoeffizienten zwischen Impedanz (10^{-9} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) und Cyclovoltammetrie (10^{-7} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) um zwei Größenordnungen unterschiedlich, wobei in beiden Fällen der Diffusionskoeffizient mit Zunahme des pH-Wertes zunimmt (Tabelle 5.10, Impedanz -0,12 V). Dabei liegen die Diffusionskoeffizienten, die mittels Impedanz bestimmt werden bei den unmodifizierten Silicafilmen und den polymerfunktionalisierten Silicafilmen in der gleichen Größenordnung bei 10^{-9} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Der Unterschied (10^{-2} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) zwischen den Diffusionskoeffizienten, die mit Hilfe von Cyclovoltammetrie und Impedanz bestimmt wird, ist geringer für polymerfunktionalisiertes Silica (Tabelle 5.10, Mesoporös+PCBMA) als für den unmodifizierten mesoporösen Silicafilm (10^{-3} - 10^{-4} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, Tabelle 5.10, Mesoporös). Damit ist wahrscheinlich, dass der Einfluss der Diffusion der Lösung bei den polymerfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen geringer ist als bei den unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen. Weiterhin liegen die Diffusionskoeffizienten, nach Bestimmung mit Impedanz (10^{-9} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), für den PCBMA funktionalisierten mesoporösen Silicafilm in der gleichen Größenordnung zwischen den einzelnen pH-Werten. Dies deutet darauf hin, dass der Polymergehalt im mesoporösen Silica hoch genug ist um die Wandladung zu kompensieren. Dies konnte auch schon bei den cyclovoltammetrischen Messungen beobachtet werden, da die Spitzenstromdichte mit Zunahme des pH-Wertes kaum zunimmt und sowohl im positiv geladenen als auch im zwitterionisch geladenen Zustand des PCBMA ein Ausschluss von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ beobachtet wird (Abbildung 5.36).

Das Kapitel wird im folgenden nochmals kurz zusammengefasst:

- Die Impedanz ist sehr hilfreich um aufzuklären ob das Eindringen des Testmoleküls in die mesoporösen Silicaschicht, durch den Massentransfer oder Ladungsübertragung geschieht.
- Die bestimmten Diffusionskoeffizienten (10^{-9} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) des mesoporösen Silicafilme passen zu den Diffusionskoeffizienten (10^{-8} - 10^{-10} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), die von Hillhouse et al.⁶⁹ berechnet werden.
- Die Diffusionskoeffizienten die mit Hilfe von Impedanz (10^{-9} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) oder Cyclovoltammetrie (10^{-6} cm^2/s) bestimmt werden unterscheiden sich für den mesoporösen Silicafilm um 10^{-3} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, dabei wird bei der Impedanzmessung nur die Diffusion im mesoporöse Silicafilm gemessen. Wohingegen die Cyclovoltammetrie sehr wahrscheinlich durch die nicht eindeutig bekannte Reichweite auch Anteile aus der überstehenden Lösung beinhaltet.
- Die mit Impedanz bestimmten Diffusionskoeffizienten sind konzentrationsabhängig, und nehmen verglichen mit der unmodifizierten ITO Elektrode (10^{-6} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) für eine ITO Elektrode beschichtet mit mesoporösen Silica (10^{-9} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) stark ab.
- Die Diffusionskoeffizienten die mittels Impedanz (10^{-9} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) bestimmt werden unterscheiden sich für den polymerfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm um 10^{-2} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ im Vergleich zu den Diffusionskoeffizienten bestimmt mit Cyclovoltammetrie (10^{-7} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), dass deutet auf einen geringeren Einfluss der Diffusion in der Lösung hin.

5.2.3 Einfluss einer Schutzgruppe auf die ionische Permselectivität

Um die Ladungsmenge in der Pore nicht nur mit der Polymerisationszeit zu verändern, sondern Ladung über Licht hinzu titrieren zu können, wird die PCBMA Carboxylfunktion über eine photolabile Schutzgruppe maskiert. Eine ähnliche Strategie wird von Kasák et al.¹⁰² mit Nitrobenzol durchgeführt, dabei wird das geschützte PCBMA direkt an die DNA angebunden und durch das Abspalten der Schutzgruppe die Ladungssituation verändert und damit DNA freisetzen. Dabei wird in der Veröffentlichung zuerst polymerisiert und danach die Schutzgruppe an das Polymer angebunden. In dieser Arbeit wird das Monomer zuerst mit der Schutzgruppe geschützt und anschließend polymerisiert um sicherzustellen, dass alle vorhandenen Carboxylfunktion im Polymer mit der Schutzgruppe geschützt sind. Mit dem geschützten Polymer funktionalisierten Silicafilm soll die Ladungsmenge beeinflusst werden, indem die Schutzgruppe durch Belichtung abgespalten wird. Ist die Schutzgruppe an dem CBMA 14 angebunden sollte die Ladungssituation auch mit Veränderung des pH-Wertes nicht verändert werden. Erst mit Ab-

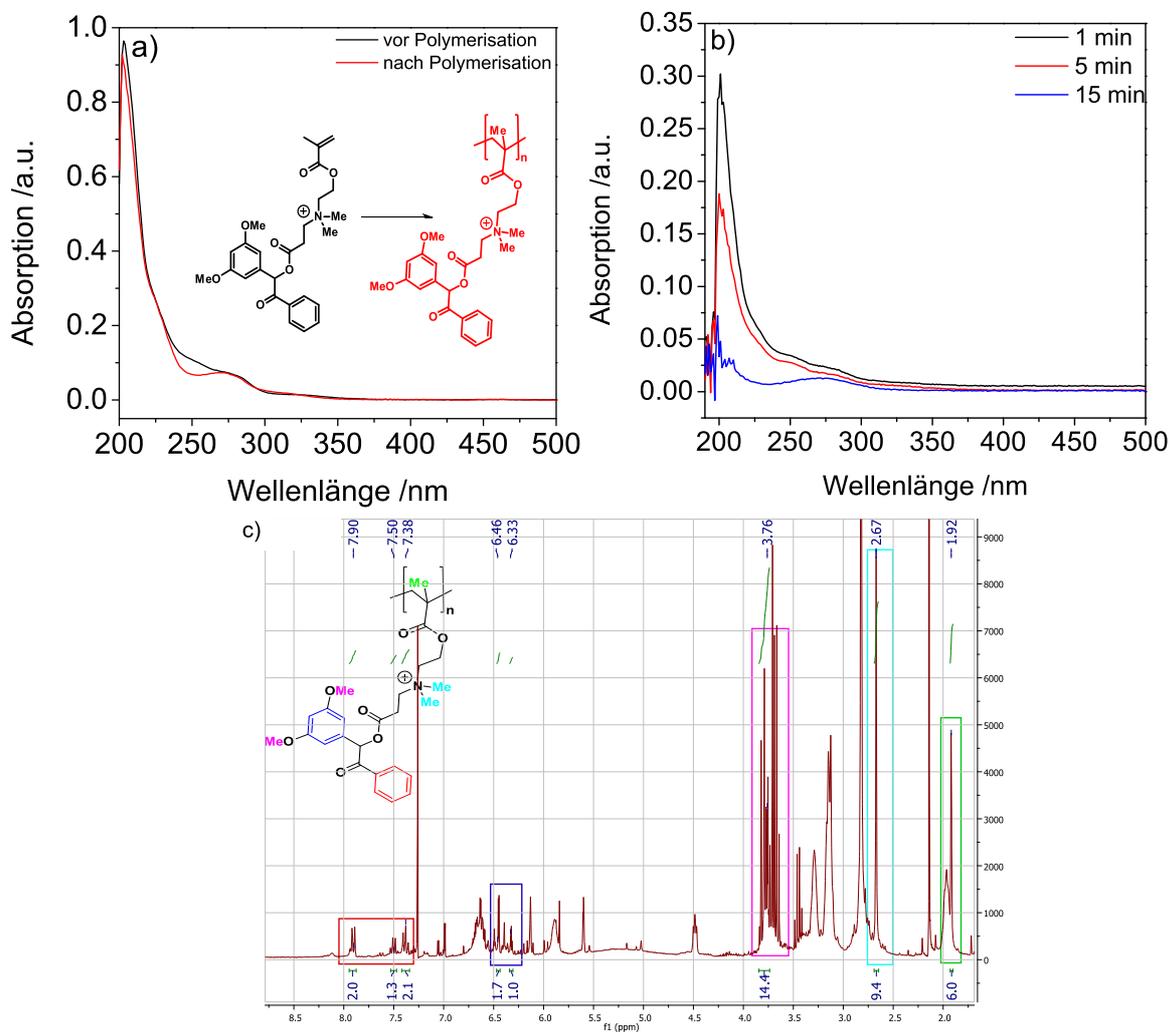


Abbildung 5.44.: a) UV/VIS Spektrum einer Lösung von Benzoin geschützten CBMA 14 ($0,09 \cdot 10^{-3}$ M, schwarz) in Ethanol. Nach der Messung der CBMA 14 Lösung wird diese Lösung nach Initiatorzugabe unter Belichtung bei (365 nm für 240 Minuten) polymerisiert und dann von dieser Lösung ein UV/VIS Spektrum aufgenommen (rot). b) Zeigt die Abnahme der Absorptionsbanden bei 205 nm des Benzoin geschützten PCBMA's in ethanolischer Lösung ($0,04 \cdot 10^{-3}$ M) bei den Belichtungszeiten (254 nm) von 1 (schwarz), 5 (rot) und 15 (blau) Minuten. c) NMR-Spektrum des Lösungspolymer in $CDCl_3$, wobei die wichtigsten Peaks farblich markiert sind. Die UV/VIS Messung von der Abspaltung des Benzoin vom Polymer wurde unter meiner Aufsicht von Marco Schöpp in seiner Bachelorarbeit durchgeführt.

spaltung der Schutzgruppe sollte die Ladung des PCBMA pH-abhängig einstellbar sein, somit wäre die gesamte Ladungssituation in der Pore abhängig von der Belichtungszeit und dem pH-Wert.

Die Abspaltung der Schutzgruppe wird in einer Lichtkammer bei 254 nm und die Iniferter initiierte Polymerisation bei 365 nm durchgeführt. Um nachzuweisen, dass bei der Polymerisation bei 365 nm die Schutzgruppe nicht abgespalten wird, wird ein Teil des geschützten Monomers in Ethanol gelöst und die Absorption mittels UV/VIS bestimmt (Abbildung 5.44 a, schwarze Linie). Danach wird diese Monomerlösung bei 365 nm für 240 Minuten belichtet und im Anschluss wieder UV/VIS gemessen (Abbildung 5.44 a, rote Linie). Dabei nimmt die Absorption der Schutzgruppe bei 205 nm leicht um 5 % ab. Damit wird ein sehr geringer Teil der Schutzgruppe abgespalten (Abbildung 5.44 a). Um das geschützte Polymer zu untersuchen wird das geschützte Monomer in Lösung polymerisiert. Das Lösungspolymer wird mit UV/VIS (Abbildung 5.44 b) und NMR-Spektrum (Abbildung 5.44 c) untersucht. Das geschützte Polymer besitzt eine Absorption bei 205 nm und eine kleinere Absorption bei 275 nm (Abbildung 5.44 a, rote Linie). Um eine genauere Vorstellung der benötigten Belichtungszeit (254 nm, Lampenstärke) für die komplette Abspaltung zu bekommen, wird das Lösungspolymer bei 254 nm für unterschiedliche Zeiten belichtet und UV/VIS gemessen. Dabei soll die Abspaltung der Schutzgruppe durch die Abnahme der Absorption bei 205 nm einen Hinweis auf die benötigte Belichtungszeit geben. Dabei nimmt die Absorption von 1 Minuten zu 15 Minuten stark ab und erreicht bei 15 Minuten nur noch eine Absorption von 0,025 (205 nm) (Abbildung 5.44 b, blaue Linie). Aufgrund dieser Beobachtungen ist nach 15 Minuten der Belichtung alle Schutzgruppen abgespalten. In dem NMR-Spektrum sind sowohl Signale der 3,5-Dimethoxybenzoin Schutzgruppe (Abbildung 5.44 c, rot, blau und magenta) als auch der CBMA 14 Gruppe zu sehen (Abbildung 5.44 c, hellblau und grün), welches die erfolgreiche Herstellung des geschützten Polymers zeigt. Da die Signale nicht sehr breit sind, ist die Masse des Polymer eher gering (Abbildung 5.44 c).

Die poröse Silicafilme werden mit dem geschützten Polymer funktionalisiert und auf ihre ionische Permselectivität nach unterschiedlichen Belichtungszeiten untersucht (Abbildung 5.45). Dabei sollte, wenn die photolabile Schutzgruppe an der Carbonsäuregruppe angebunden ist, die positive Ladung des Polymers über den kompletten pH-Bereich (3-9) nicht verändert werden und damit sollte das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Abbildung 5.45, schwarze Pfeile) die Pore gut passieren und die positive Ladung $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ (Abbildung 5.45, rote Pfeile) ausgeschlossen werden. Nur die Ladung der Silicawand sollte bei Erhöhung des pH-Wertes durch Deprotonierung geändert werden (Abbildung 5.45).

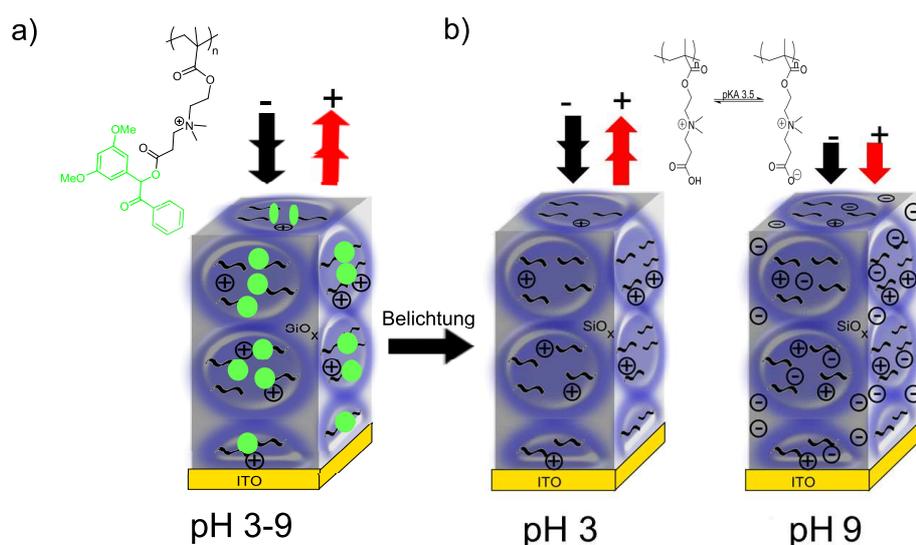


Abbildung 5.45.: a) Ionische Permselectivität für das mesoporöse Silica das mit 3,5-Dimethoxybenzoin (grün) geschützte CBMA polymerisiert vor und b) nach der Entschützung für die unterschiedlichen pH-Werte und Testmoleküle $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (schwarzer Pfeil) und $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ (roter Pfeil).

Mit dem graduellen Abspalten der Schutzgruppe sollte nach und nach die Carboxylfunktion des PCBMA frei gesetzt werden. Dies sollte vor allem die Ladungssituation bei basischen pH Werten ($\text{pH} > 5$), wo PCBMA deprotoniert also zwitterionisch geladen vorliegen, beeinflussen. So ist die Ladungssituation bei der der kompletten Abspaltung der Schutzgruppe, wie im Kapitel 5.2.1 (Abbildung 5.26 b) beschrieben. Kurz zusammengefasst kann bei einem pH-Wert von 3 durch die positive Ladung des Polymers das negativ geladene Testmolekül die Pore gut passieren und das positiv geladene Testmolekül wird ausgeschlossen. Bei einer Erhöhung des pH-Wertes von 3 auf pH 9 ist das Polymer zwitterionisch geladen und die Silicawand negativ geladen, abhängig von der Ladungsmenge kann das positiv und negativ geladenen Testmolekül die Pore passieren oder ausgeschlossen werden.

Nach der Funktionalisierung von Pluronic[®] F127 und PS-NP templatierten Silicafilmen mit 3,5-Dimethoxybenzoin geschützten PCBMA wird die Polymermenge mit den zuvor erreichten Polymermengen (Kapitel 5.1.3) verglichen, dafür wird ein IR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 5.46). Dabei entspricht die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} von 0,09 bei den PS-NP templatierten Silicafilmen (Abbildung 5.46, rote Linie) der Absorption bei einer Polymerisationszeit von 15 Minuten in Gegenwart einer Monomerkonzentration von 1,3 M CBMA 14 (Abbildung 5.11 a, rote Dreiecke). Bei den mit Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilme (Porengröße $< 10 \text{ nm}$) kann eine Absorption der C=O Valenzschwingung von 0,12 (Abbildung 5.46, schwarze Linie) erreicht werden, welches einer Polymerisationszeit von 15 Minuten bei 1,3 M CBMA 14 (Abbildung 5.11 a, schwarze Rauten) entspricht. Nach der Belichtung und den cyclovoltammetrischen Messungen (Abbildung 5.47, 5.48) wird nochmals die Polymermenge mit IR-Messungen bestimmt (Abbildung 5.46, blaue und magenta Linie).

Wie die Messungen in Abbildung 5.46 zeigen, nimmt unter Belichtung zur Abspaltung der Schutzgruppe (254 nm) die Polymermenge für PS-NP und Pluronic[®] F127 templatierte Silicafilme auf eine Absorption der C=O Valenzschwingung von 0,02 ab (Abbildung 5.46, magenta und blaue Linie). Diese Abnahme deutet auf die Zerstörung oder Abwaschen von Polymer während der Messung hin. Damit ist die Polymermenge zwischen den unterschiedlichen Belichtungszeiten nicht beständig und so ist es nicht möglich, die Belichtungszeitabhängige Ladungstitration zu untersuchen. Allerdings wird auch durch die Zerstörung die Ladungsmenge graduell verringert. Dies ist komplementär zu den cyclovoltammetrischen Messungen (Kapitel 5.2.1) in Abhängigkeit der Polymerisationszeit, wobei die Ladungsmenge mit der Reaktionszeit zunimmt.

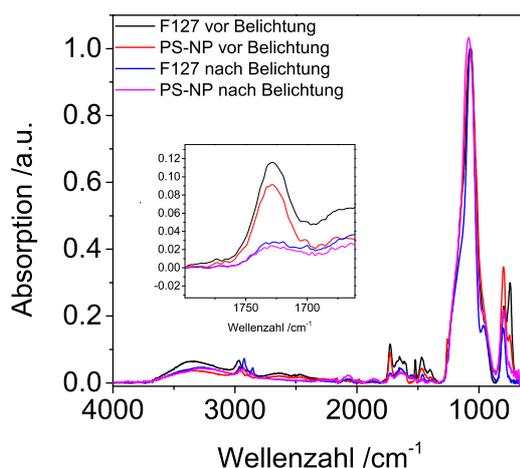


Abbildung 5.46.: IR-Spektren von 3,5-Dimethoxybenzoin geschützten PCBMA funktionalisierten porösen Silicafilmen gemessen vor Belichtung (schwarze und rote Linie) und nach der Belichtung und den cyclovoltammetrischen Messungen (blaue und magenta Linie).

Es werden die Cyclovoltammogramme für die beiden Testmoleküle ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$) bei mehreren pH-Werten in Abhängigkeit der Belichtungszeit gemessen (Abbildung 5.47). Zuerst wird

der Film mit den größeren Porendurchmesser (PS-NP templatiert) von ca. 115 nm vermessen. Dabei sollte bei dem negativ geladenen Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bei pH 3 die Spitzenstromdichte für die unterschiedlichen Belichtungszeiten vergleichbar sein, da nur die positive Ladung des Polymers einen Einfluss auf die Spitzenstromdichte hat. Bei einem vollständig geschützten Polymer sollte bei Steigerung des pH-Wertes nur die eventuell verbleibende negative Ladung der Wand dazugeschaltet werden, welches eine Abnahme der Spitzenstromdichte für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ verursachen würde. Dies ist auch in den Messungen sichtbar (Abbildung 5.47 a, blau), wobei die Spitzenstromdichte stark zwischen pH 6 und 7 abnimmt. Da die Spitzenstromdichte für einen unmodifizierten Silicafilm (Abbildung 5.47 a, rot) sich ab pH 8 kaum noch ändert, sind ab diesem pH-Wert die Silanol-Gruppen an der Oberfläche komplett deprotoniert. Im Vergleich dazu nehmen die Spitzenstromdichten der belichteten, PCBMA funktionalisierten Silicafilme nach dem pH Wert von 8 langsam graduell ab (Abbildung 5.47 a, 5-30 Minuten). Eine Erklärung dafür wäre, dass nachdem alle Silanolgruppen deprotoniert sind die Abnahme ab pH 8 durch die Deprotonierung der Carbonsäure geschieht. Mit der Belichtung wird graduell Polymer zerstört, wel-

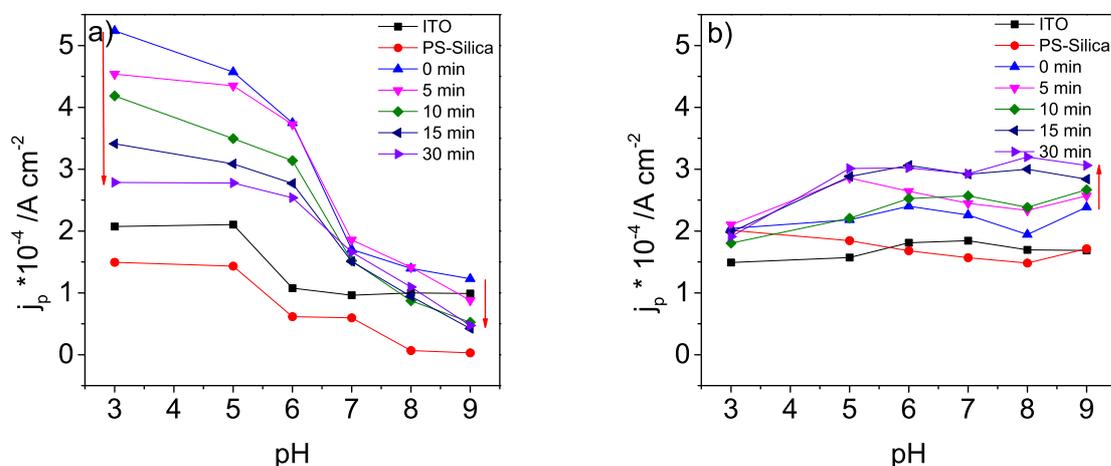


Abbildung 5.47.: Auftragung der maximalen Spitzenstromdichten gegen die pH-Werte in Abhängigkeit der Belichtungszeit (254 nm). Es wird ein PS-NP templatiertes Silicafilm gemessen, der mit 3,5-Dimethoxybenzoin geschützten PCBMA funktionalisiert ist. a) Dabei werden die Spitzenstromdichten (j_p) für das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ und b) für das positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ gemessen. Die Original Cyclovoltammetriedaten sind in Abbildung A.19 dargestellt.

ches im IR Spektrum beobachtet werden kann und welches sich in der Abnahme der Spitzenstromdichte bei pH 3 widerspiegelt (Abbildung 5.47 a, hellblau nach blau). Nach 30 Minuten Belichtung nimmt die Spitzenstromdichte auf einen Wert von $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ ab (Abbildung 5.47 a, blau). Dieser Wert entspricht dem der Polymerisation in Gegenwart von 1,3 M CBMA 14 und einer Polymerisationszeit zwischen 8-15 Minuten (Abbildung 5.34 a, rot oder blau). Da der Wert immer noch höher liegt, als die Spitzenstromdichte des unmodifizierten Silicafilms (Abbildung 5.47 a, rot), kann davon ausgegangen werden, dass auch nach 30 Minuten Belichtung der Film mit ein wenig Polymer modifiziert ist. Dies wird auch von den IR-Messungen bestätigt. Für das positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ (Abbildung 5.47 b) kann keine große Veränderung der Spitzenstromdichte mit der Belichtungszeit und der Änderung des pH-Wertes beobachtet werden, dies ist nicht überraschend, da zuvor schon für die großen Poren kein Ausschluss der Ladung erreicht werden konnte (Kapitel 5.2.1).

Aber für die Pluronic[®] F127 templatierten Poren konnte ein Ausschluss der Ladung bei dem positiv geladenen Testmolekül erreicht werden. Für das negativ geladene Testmolekül (Abbildung 5.48 a) konnte bei der nicht belichteten Probe eine Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} von 0,12 (Abbildung 5.46, schwarze Linie) gemessen werden, was der Absorption für PCBMA funktionalisiertes mesoporöses Silica in Gegenwart von 1,3 M nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten entspricht (Ab-

bildung 5.11 a, schwarze Rauten). Dies waren die funktionalisierten Silicafilme, bei denen das meiste Polymer an der Oberfläche erzeugt werden konnte. Ein Grund dafür könnte die große Monomergröße sein. Die Spitzenstromdichte lag bei dieser Probe für einen pH-Wert von 3 bei $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ (Abbildung 5.48 a, magenta) und passt damit gut zu den Messungen vor der Belichtung (Abbildung 5.48 a, blau). Auch bei diesen Messungen hat die Silicawand noch einen Einfluss auf die ionische Permselectivität, da auch hier für das unmodifizierte mesoporöse Silica (Abbildung 5.48 a, rot) die Spitzenstromdichte für das negativ geladene Testmolekül mit Erhöhen des pH-Wertes stark abnimmt und bei pH 8 aus der Pore ausgeschlossen wird. Damit ist der Einfluss der Silicawand so stark, dass die ungeschützten Carboxylgruppen keinen entscheidenden Effekt auf die Spitzenstromdichte haben. Besonders stark ist die Abnahme zwischen pH 7 und 8 (Abbildung 5.48 a, blau und magenta). Zwischen dem unbelichteten Silicafilm (Abbildung 5.48 a, blau) und dem Film nach 5 Minuten Belichtung (Abbildung 5.48 a, magenta) ist der pH-Verlauf der Spitzenstromdichten von pH 3 nach 9 der Spitzenstromdichten gleich. Erst nach

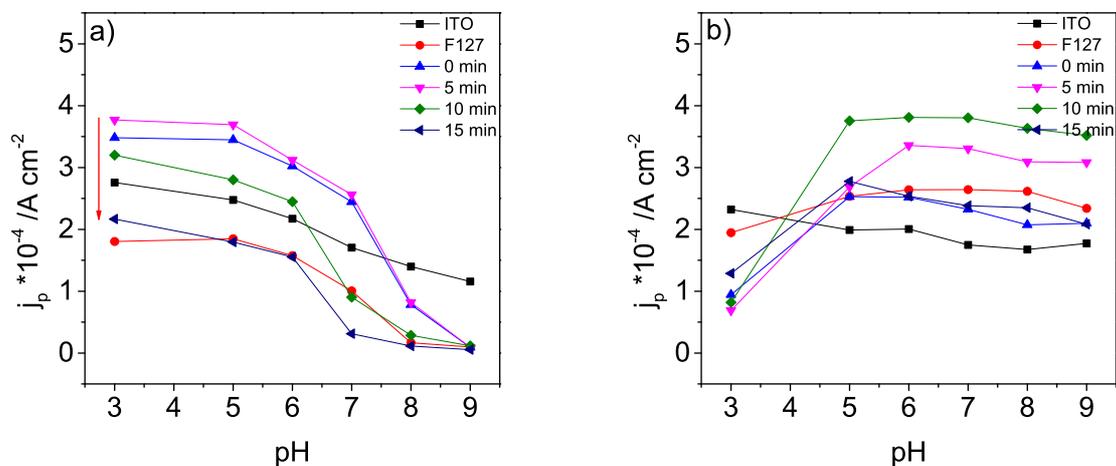


Abbildung 5.48.: Auftragung der maximalen Spitzenstromdichten gegen die pH-Werte in Abhängigkeit der Belichtungszeit (254 nm). Es wird ein Pluronic[®] F127 templatiertes Silicafilm gemessen, der mit 3,5-Dimethoxybenzoin geschützten PCBMA funktionalisiert ist. a) j_p -Werte für das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ und b) für das positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$. Die Original Cyclovoltammetriedaten sind in Abbildung A.20 dargestellt.

10 Minuten Belichtung (Abbildung 5.48 a, grün) werden die ersten Schutzgruppen abgespalten oder das Polymer durch die Belichtung zerstört, da die Spitzenstromdichte bei pH 7-8 für das positiv geladene Testmolekül deutlich unter den Werten des nicht belichteten polymerfunktionalisierten Silica liegt. Damit unterscheiden sich die kleinen Poren (Pluronic[®] F127) zu den größeren Poren (PS-NP): dort konnte nach 5 Minute Belichtung ein Abnehmen der Spitzenstromdichte für das positiv geladene Testmolekül bei pH 9 (Abbildung 5.47 a, magenta) erzielt werden. Nach 10 Minuten Belichtung nimmt die Spitzenstromdichte für polymerfunktionalisiertes mesoporöses Silica bei pH 3 ab und erreicht nach 15 Minuten (Abbildung 5.48 a, dunkelblau) fast den Wert des unmodifizierten Silicafilms (Abbildung 5.48 a, rot). Für pH 9 kann kein Unterschied zwischen den Belichtungszeiten festgestellt werden, da bei diesen pH-Wert die negativ geladenen Testmoleküle durch den Einfluss der deprotonierten Silanolgruppen an der Mesoporenwand aus der Pore ausgeschlossen werden. Für das positiv geladene Testmolekül, ist mit Erhöhung des pH-Wertes analog dazu ein Anstieg der Spitzenstromdichte für alle Belichtungszeiten messbar (Abbildung 5.48 b). Dabei ist bei pH 3 zwischen den Belichtungszeiten nur geringe Unterschiede (Abbildung 5.48 b, blau zu dunkelblau) in der Spitzenstromdichte messbar, da bei diesen pH-Wert die Pore für das positiv geladene Testmolekül geschlossen ist. Der Anstieg der Spitzenstromdichte für Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ in einem relativ wenig mit Benzoin-PCBMA funktionalisierten Silicafilm kann ebenfalls mit dem Zuschalten der negativen Ladung der Silicawand erklärt werden (Abbildung 5.48 b, blau-dunkelblau). Die Zunahme der Spitzenstromdichten zwischen pH 3-5 kann auch für den

unmodifizierten Silicafilm beobachtet werden (Abbildung 5.48 b, rot), nur ist die Zunahme geringer, da das positiv geladene Testmolekül nicht ausgeschlossen wird. Da die Spitzenstromdichten bei pH 3 für die polymerfunktionalisierten Silicafilme (Abbildung 5.48 b, dunkelblau) aber noch tiefer liegen als bei den unmodifizierten Silicafilm (Abbildung 5.48 b, rot) muss die positive Ladung des Polymer noch einen Einfluss auf die ionische Permselectivität haben. Mit der Belichtung wird ein Teil des Polymer und der Schutzgruppe zerstört bzw. abgespalten. Damit wird die negative Ladung in der Pore erhöht und die Spitzenstromdichten steigen für das positiv geladene Testmolekül an. Auf Grund dessen nimmt die Spitzenstromdichte bei pH 9 mit zunehmender Belichtungszeit (Abbildung 5.48 b, blau zu grün) zu. Um zu überprüfen, dass die Belichtung bei 254 nm nicht nur die Schutzgruppe abspalten sondern auch Polymer zerstört, wird ein Benzoin-PCBMA funktionalistischer mesoporöser Silicafilm 15 Minuten bei 254 nm belichtet und vor und nach der Belichtung IR gemessen (Abbildung 5.49 a). Im IR ist die starke Abnahme der Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} mit Belichtung bei 254 nm zu sehen, somit wird bei dieser Wellenlänge Polymer zerstört (Abbildung 5.49 a). Da zuvor bei der Polymerisation eine Wellenlänge von 365 nm verwendet wird, wird eine Benzoin-PCBMA funktionalisierte Probe bei dieser Wellenlänge für 15 Minuten belichtet. Dabei kann zwischen den beiden IR-Spektren keine Abnahme Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} beobachtet werden (Abbildung 5.49 b). Somit sollte zur erfolgreichen Umsetzung des Konzeptes der graduellen Ladungseinstellung über Photoschutzgruppen zwar bei höheren Wellenlängen erfolgen, aber es konnten Einblicke in die Ladungssituation durch Polymerabbau erhalten werden, die komplementär zu den graduellen Füllgraden (Kapitel 5.2.1) sind.

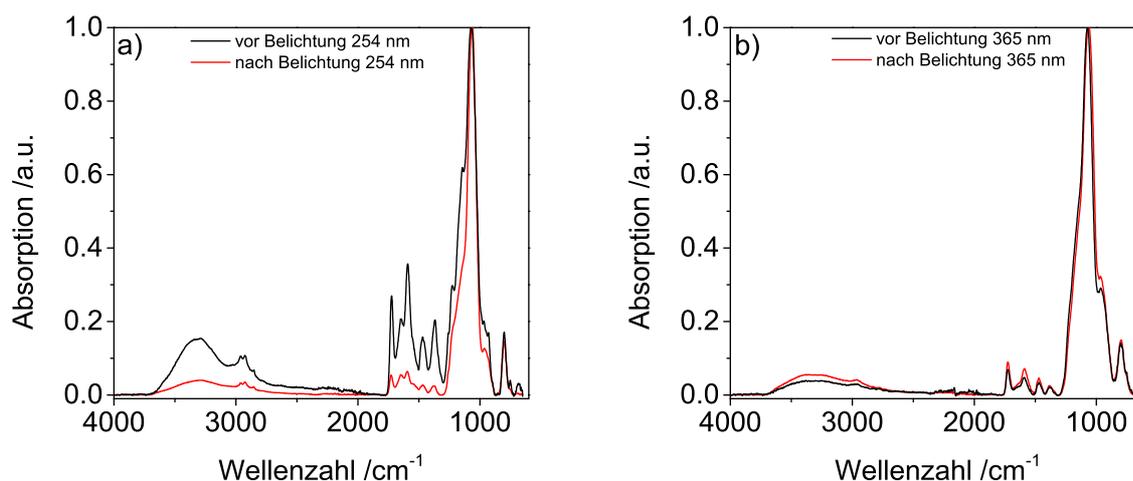


Abbildung 5.49.: IR-Spektren von einem PCBMA funktionalisierten Silicafilm der vor einer 15 Minuten Belichtung (rote Linie) und danach (schwarze Linie) gemessen wird. a) Die Belichtung wird bei 254 nm und b) bei 365 nm durchgeführt.

Um dieses Kapitel kurz zusammenzufassen werden die wichtigsten Punkte nochmals aufgelistet:

- Die Carboxylfunktionen des CBMA 14 Monomer konnten erfolgreich mit Benzoin als photolabile Schutzgruppe geschützt und dieses Monomer in ein Polymer überführt werden. Allerdings konnte nur wenig Polymer im Vergleich zu unmodifiziertem PCBMA in der Pore angebunden werden.
- Auch nach der Polymerisation bei 365 nm ist die Schutzgruppe an dem Polymer noch angebunden.
- Bei der Belichtung bei 254 nm wird nicht nur die Schutzgruppe abgespalten sondern auch das Polymer zerstört und damit nimmt die Ladungsdichte in der Pore mit der Belichtungszeit ab.
- So ist nun die Ladungsdichte abhängig von der Belichtungszeit und dem pH-Wert allerdings basierend auf einem PCBMA Abbau und nicht auf einer Entschützung.
- Die gemessenen Cyclovoltammogramme passen sehr gut zu den Ergebnissen in Kapitel 5.2.1.

5.3 Der Einfluss von Gegenionen auf die Hydrophobizität, Quellgrad und Porenzugänglichkeit

Alle bisher diskutierten Ergebnisse zur ionischen Permselectivität werden in Gegenwart von Kaliumchlorid als Hintergrundelektrolyt erhalten und dabei wird der Einfluss von pH-Wert und Belichtung untersucht. Weiterhin haben auch unterschiedliche Gegenanionen einen Einfluss auf die Hydrophobizität und damit eventuell auf die ionische Permselectivität. Der Einfluss der Gegenionen auf die Hydrophobizität eines planaren Films funktionalisiert mit PMETAC wird von Azzaroni et al.⁹ untersucht. Dabei konnte eine Veränderung des Kontaktwinkels von 19° auf 79° für die unterschiedlichen Gegenanionen erreicht werden. Da hier der Kontaktwinkel graduell mit dem Gegenanion verändert werden konnte, sollte dies auch die Benetzung von Porenwänden beeinflussen, was einen Einfluss auf die ionische Permselectivität haben könnte. Auch schon bei der Messung der ionischen Permselectivität bei kurzen Polymerisationszeiten spiegelt sich eine höhere Hydrophobizität der Porenwände, verursacht durch den Iniferter, in einer reduzierten Porenzugänglichkeit wieder (Kapitel 5.2.1, Abbildung 5.28 a, 4-30 Minuten). Neben der Änderung der Hydrophobizität kann der der Platz des Polymers in der Pore durch das Gegenion¹⁰ geändert werden, welches einen Einfluss auf die ionische Permselectivität haben kann und damit auch die verwendete Salzkonzentration der Gegenionen.¹⁰³ Der Einfluss der Gegenionen kann genutzt werden um die Medikamentenmengenfreigabe zu beeinflussen¹² oder für Trennverfahren und Sensorik.¹¹

Für die Untersuchung des Quellgrades und der ionischen Permselectivität wird zunächst an einem mesoporösen Silicafilm (Kapitel 5.1.2) der Iniferter SBDC 3 angebunden und mit einer 50 wt% METAC-Lösung für 240 Minuten polymerisiert. Die Silicafilme, die zur Untersuchung der ionischen Permselectivität mittels Cyclovoltammetrie dienen, werden zusätzlich nach Iniferteranbindung CO₂-plasmabehandelt, um nur Polymer in den Mesoporen zu generieren. Die funktionalisierten mesoporösen Filme weisen im IR eine Absorption der C=O Valenzschwingung von 0,38 bei 1728 cm⁻¹ auf. Als Gegenanionen werden hauptsächlich Chlorid, Phosphat, Perchlorat und Trifluormethansulfonat verwendet, welche als Kaliumsalze vorlagen. Nur bei Trifluormethansulfonat wird das Natriumsalz verwendet. Ellipsometriemessungen von PMETAC funktionalisierte planaren Siliziumwafern haben gezeigt, dass der Quellungsgrad am höchsten beim Kontakt mit destilliertem Wasser ist und einen Wert von 13 (Tabelle 5.11) hat. Im Kontakt mit 0,1 M Chloridlösung nimmt der Quellgrad stark von 13 auf 8 ab (Tabelle 5.11). Damit zeigen die Ellipsometriemessungen die gleiche Tendenz, wie AFM-Messungen, die von der Gruppe Azzaroni et al.¹⁰ durchgeführt wurden. Dabei nahm die Eindringtiefe der AFM-Spitze in die Polymerschicht in der Reihenfolge Wasser, 1 M Chloridlösung und 1 M Perchloratlösung stark von 48 nm auf 0 nm ab und so auch die Aufnahme von Wasser in die Polymerschicht. Nach diesem Wissen und den Ellipsometriergebnissen (Tabelle 5.11) wird folgendes Schaubild erstellt (Abbildung 5.50).

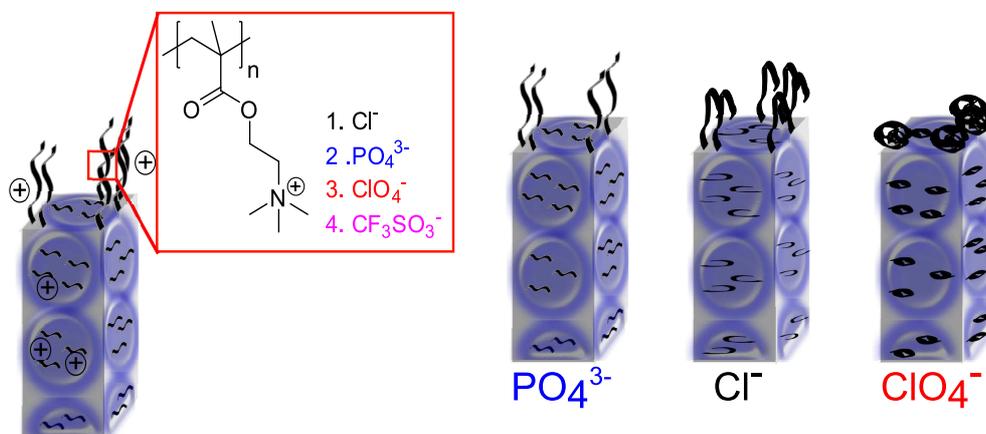


Abbildung 5.50.: Anlagerung der Gegenionen an das quartäre Amin von METAC und die folgende Konformationsänderung.

Um den Quellgrad in Gegenwart unterschiedlicher Gegenionen zu untersuchen wird ein planarer Siliziumwafer mit PMETAC funktionalisiert und in drei Teile geteilt, jeder Teil wird zuerst trocken (an Luft) und nach dem Einlegen in die 0,1 M wässrige Gegenionlösung nach 30 Minuten mittels Ellipsometrie vermessen (Tabelle 5.11). Dabei wird sowohl der Quellgrad auf Basis der Schichtdickenzunahme als auch der Brechungsindex nach dem Quellen gemessen. Der Quellgrad nimmt in der Reihenfolge von Phosphat zu Chlorid zu Perchlorat ab und liegt damit in Reihenfolge der Hofmeister-Serie.¹⁰⁴ Dieses Verhalten konnte schon in vielen Veröffentlichungen beobachtet werden,^{9,105,106} denn das Perchloratanion, welches ein großes Anion mit niedriger Hydrationsenergie ist, bevorzugt die Koordination an große, hydrophobe Kationen (quartäres Amin). Des Weiteren kann mit dem Brechungsindex bestimmt werden, wie hoch der Wasseranteil in der Polymerschicht ist. Mit dem Wissen, dass Wasser einen Brechungsindex von 1,33 und das Polymer einen Brechungsindex von 1,49 hat, kann der prozentuale Anteil berechnet werden. Der prozentuale Wasseranteil beträgt bei der Phosphatlösung 92,5 %, bei der Chloridlösung 88,7 % und bei der Perchloratlösung 62,5 % und ist in der gleichen Reihenfolge wie der Quellgrad.

Tabelle 5.11.: Ergebnisse der Ellipsometriemessung an einer planaren, polymerfunktionalisierten (PMETAC) Siliziumwafer in wässrigen Lösung mit den unterschiedlichen Gegenionen bei einer Konzentration von 0,1 M.

Ion	Schichtdicke trocken /nm	Schichtdicke gequollen /nm	Brechungsindex gequollen	Quellgrad	Wasseranteil /%
Wasser	11,3	147,9	1,342	13,08	92,5
Cl ⁻	12,3	98,8	1,348	8,03	88,7
ClO ₄ ⁻	42,1	98,6	1,39	2,34	62,5
PO ₄ ³⁻	11,7	133,6	1,342	11,41	92,5

Nachdem die Quellung und die Wasseraufnahme in die Polymerschicht bekannt ist, wird nun die Auswirkung der Gegenionen auf die Hydrophobizität gemessen (Abbildung 5.51). Dafür werden die mesoporösen Silicafilme funktionalisiert mit PMETAC in die entsprechende Gegenionlösung für 10 Minuten eingelegt und im Anschluss wird der dynamische Kontaktwinkel gemessen. Dabei nimmt der fortschreitende Kontaktwinkel von 48° auf 65° und der zurück schreitende Kontaktwinkel von 35° auf 43° zu

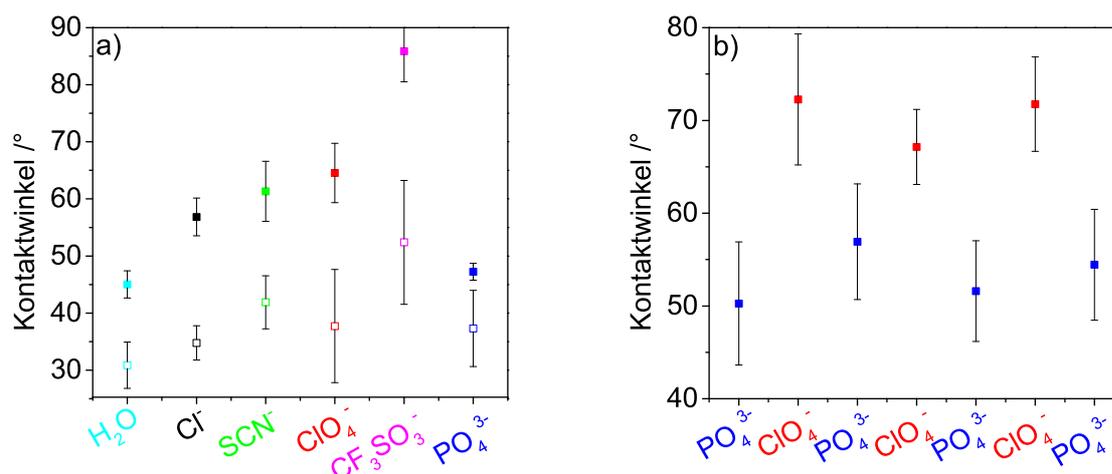
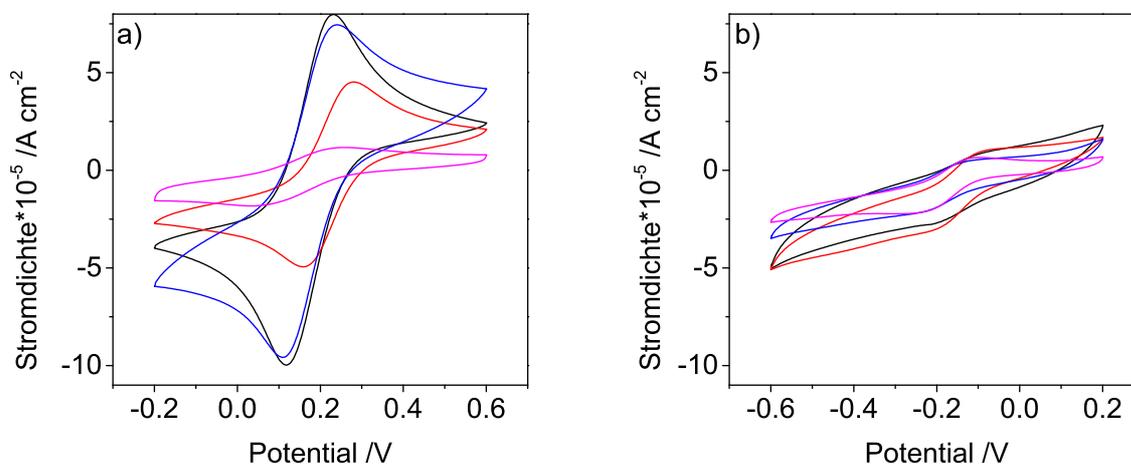


Abbildung 5.51.: a) Aufeinanderfolgende Kontaktwinkelmessung des mit PMETAC funktionalisierten mesoporösen Silicafilm nach dem Einlegen in unterschiedliche 0,1 M Gegenionlösung für 10 Minuten bei Raumtemperatur. Diese Messungen wurden von Adnan Khali in seiner Hilfsarbeit durchgeführt. Zur Messung des Kontaktwinkels werden 3 μ l verwendet. b) Reversibilitätsmessungen des gleichen Filmes zwischen den Gegenionen Phosphat und Perchlorat. Dabei wird der Film zwischen den Gegenionlösungen noch für 30 Minuten in Wasser eingelegt. Für jeden Messpunkt werden 4 Positionen auf einem Substrat gemessen und der Mittelwert und Standardabweichung gebildet. Die Original Kontaktwinkelmessungen sind in Tabelle A.19 und A.20 abgebildet.

(Abbildung 5.51 a). Damit ist die Reihenfolge identisch zu den Literaturergebnissen⁹ an planaren Oberflächen allerdings ist die Kontaktwinkeländerung geringer, da in der Literatur⁹ ein Unterschied von 60° erreicht werden konnte. Eine Erklärung dafür könnte die mesoporöse Struktur oder die im Vergleich zur Literatur geringere Polymermenge sein. Azzaroni et al.⁹ arbeiten mit einer Schichtdicke von 20 nm. Erst mit einem Anion, welches durch die Fluorgruppen sehr hydrophobisierenden Charakter hat, kann an PMETAC funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen ein Kontaktwinkel von 86° erreicht werden. Dadurch wird aus einer zuerst hydrophilen Oberfläche eine hydrophobe Oberfläche. Somit wird es möglich zwischen einem Wasserausschluss in der Pore zu einem Eindringen des Wassers zu schalten, indem das Gegenion gewechselt wird. Wird für die Gegenionen eine geringere Konzentration von 0,01 M verwendet, ändern sich die Kontaktwinkel der einzelnen Gegenionen nicht und die selben Ergebnisse, wie bei einer Gegenionkonzentration von 0,1 M werden erreicht (Abbildung 5.51 a). Damit ist die Benetzbarkeit unter den verwendeten Bedingungen nicht von der Gegenionkonzentration abhängig. Um die Reversibilität des Gegenionenaustausches zu überprüfen, wird der selbe mesoporöse Silicafilm abwechselnd in der Phosphatanionlösung und der Perchloratanionlösung inkubiert (Abbildung 5.51 b). Dabei wird für das Phosphatanion ein Kontaktwinkel von 50-55° und für das Perchlorat ein Kontaktwinkel von 70-75° gemessen. Somit ist für 3 Tauschzyklen der Kontaktwinkel reversibel änderbar (Abbildung 5.51 b).

Effekt der Gegenionen auf die ionische Permselectivität

Da auch auf PMETAC funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen eine Kontaktwinkeländerung induziert durch die Gegenionen gemessen werden konnte, sollte dies auch die ionische Permselectivität ändern. Die mit PMETAC funktionalisierten Silicafilme werden mit einem positiv geladenen Komplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ und einem negativ geladenen Komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bei pH 3 und 9 gemessen. Dabei werden die Komplexe in einer wässrigen 0,1 M Lösung der entsprechenden Gegenionen gelöst (Abbildung 5.52). Es werden mehrere Vorschubgeschwindigkeiten gemessen, um die Diffusionsabhängigkeit zu untersuchen. Bei den folgenden Cyclovoltammogrammen ist der Prozess quasireversibel, da die Abstände der Spitzenpotentiale (ΔE_p , Kapitel 4.2) mit der Zunahme der Vorschubgeschwindigkeit größer werden. Dies bedeutet, dass die Stromstärke sowohl vom Massentransport als auch von der Ladungsübertragung abhängt (Kapitel 4.2). Die Ladung des Polymers sollte mit Veränderung des pH-Wertes gleich bleiben, nur noch freie Silanolgruppen an der Porenwand werden bei höheren pH-Werten deprotoniert. Da für beide Testmoleküle kein Unterschied zwischen pH 3 (Abbildung 5.52 a, b) und 9 (Abbildung 5.52 c, d) zu erkennen ist, hat die Wandladung keinen signifikanten Einfluss auf die ionische Permselectivität. Für das



positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ (Abbildung 5.52 b, d), ist durch die positive Ladung des

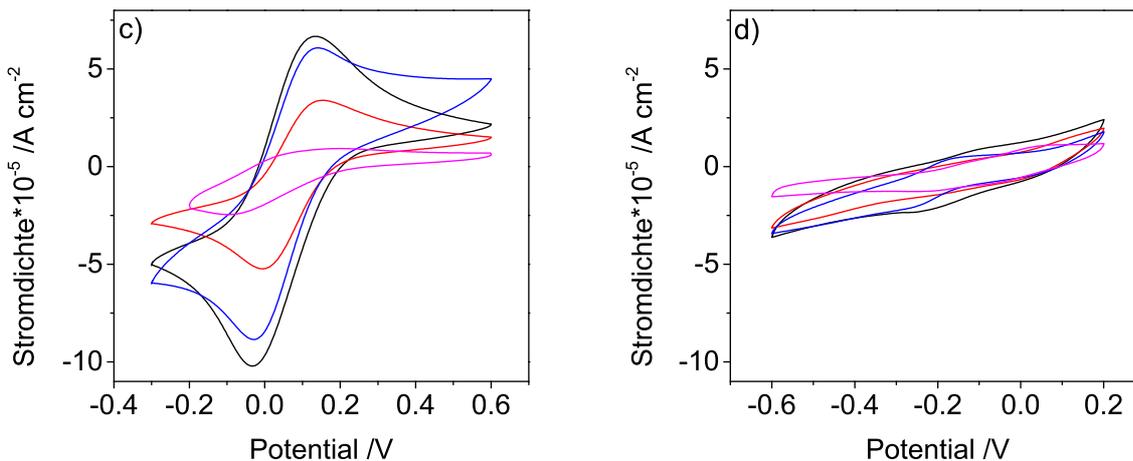


Abbildung 5.52.: Cyclovoltammetrische Messung des mit PMETAC funktionalisierten mesoporösen Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilm für die unterschiedlichen Gegenionen (schwarz KCl, blau K₃PO₄, rot KClO₄ und magenta NaCF₃SO₃) bei einer Konzentration von 0,1 M in Wasser. a, c) Dargestellt sind die Messungen für das negativ geladene Testmolekül [Fe(CN)₆]^{3-/4-} und b, d) für das positiv geladene Testmolekül [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} bei einem pH-Wert von a, b) 3 und c, d) 9.

PMETAC's die Pore für jedes Gegenion geschlossen. Im Gegensatz dazu gibt es, für das negativ geladene Testmolekül [Fe(CN)₆]^{3-/4-} ein Unterschied in der Spitzenstromdichte bei Veränderung des Gegenions (Abbildung 5.52 a, c). Dabei korreliert die Abnahme der Spitzenstromdichten (Abbildung 5.52 a) mit der Zunahme der Kontaktwinkel (Abbildung 5.51 a) und nimmt von Chlorid zu Phosphat zu Perchlorat und zu Trifluormethansulfonat ab. Der einzige Unterschied besteht in der Reihenfolge von Chlorid und Phosphat wobei diese beiden Spitzenstromdichten sehr nah zusammen liegen (Abbildung 5.52 a). Ein kompletter Ausschluss des negativ geladenen Testmoleküls wird nur in Gegenwart des Gegenions Trifluormethansulfonat (Abbildung 5.52 a, magenta) erreicht, bei welchem der Kontaktwinkel bei 86° (Abbildung 5.51 a, magenta) liegt und damit hoch genug ist um ein Eindringen des Wassers in die Pore zu limitieren. Die Abnahme der Spitzenstromdichte in Gegenwart von Perchlorat im Vergleich zu Chlorid kann nicht mit dem Kollaps des Polymers erklärt werden. In Gegenwart von Perchlorat sollte das

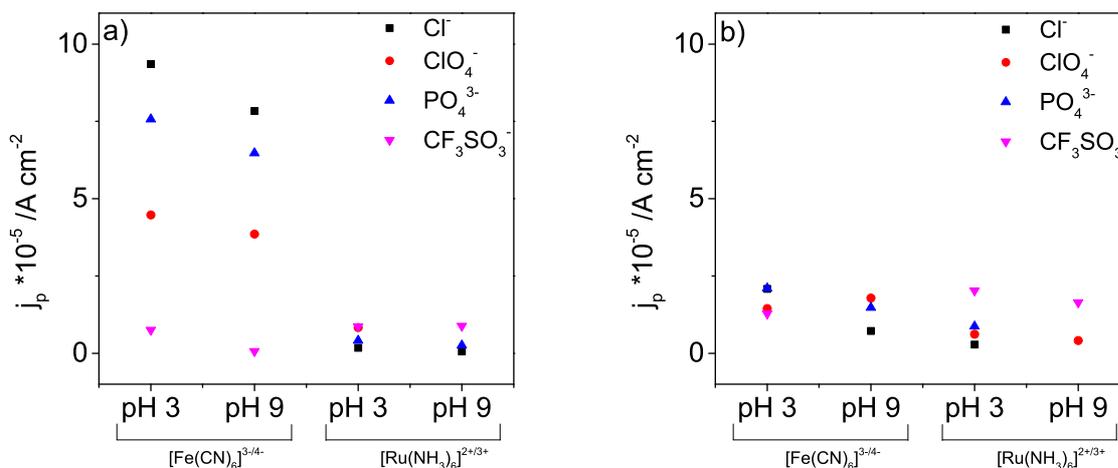


Abbildung 5.53.: Auftragung der maximalen Spitzenstromdichten gegen den pH-Wert von 3 und 9 für das negativ geladene Testmolekül [Fe(CN)₆]^{3-/4-} und das positiv geladene Testmolekül [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}. a) Dabei wird ein mesoporöser Silicafilm gemessen, der mit PMETAC funktionalisiert und in die unterschiedlichen Gegenionlösungen (schwarz KCl, blau K₃PO₄, rot KClO₄ und magenta NaCF₃SO₃) bei einer Konzentration von 0,1 M und b) 0,01 M eingelegt wird. Die Original Cyclovoltammetriedaten sind in Abbildung 5.52 und A.21.

Polymer an der Wand kollabiert sein, legt man die Ergebnisse für planare Oberflächen zugrunde. Damit sollte der Porendurchmesser und damit die Spitzenstromdichte eher zunehmen. Dies kann nicht in den Cyclovoltammogrammen (Abbildung 5.52 a, rot) beobachtet werden. Somit beeinflusst die Stärke der Ladungswechselwirkung zwischen Gegenanion und PMETAC, sowie die Benetzung der Pore die ionische Permselectivität.

Um die Ergebnisse auf einen Blick zusammenzufassen werden die Spitzenstromdichten für beide Testmoleküle und pH-Werte in einer Graphik aufgetragen (Abbildung 5.53 a). Dabei werden die Spitzenstromdichten auch bei einer Monomerkonzentration von 0,01 M Gegenionlösung gemessen (Abbildung 5.53 b). In Gegenwart von nur 0,01 M Gegenionlösung kann kein signifikanter Unterschied in den Spitzenstromdichten für die unterschiedlichen Gegenionen beobachtet werden (Abbildung 5.53 b). Dies ist sowohl der Fall für beide Testmoleküle als auch für alle pH-Werte. Die Pore bleibt auch für das negativ geladene Testmoleküle für jedes Gegenion verschlossen, was auf die zu geringe Leitfähigkeit der Lösungen (0,01 M) zurückzuführen ist.

Weiterhin wird die Reversibilität der ionischen Permselectivität für die Gegenionen Perchlorat und Phosphat untersucht (Abbildung 5.54). Dafür wird nach dem Tauschen der Lösung noch 10 Minuten vor der nächsten Messung gewartet. Dabei kann nach dem ersten Zyklus für die Phosphatmessung ein Sinken der Spitzenstromdichte beobachtet werden (Abbildung 5.54, blau), danach bleiben die Werte für die vier Austauschzyklen zwischen Phosphat und Perchlorat konstant bei $15 \cdot 10^{-5}$ (Abbildung 5.54, blau) bzw. $7,5 \cdot 10^{-5}$ A cm⁻² (Abbildung 5.54, rot). Da das Perchloratanion besser als das Phosphatanion an das quartäre Amin anbindet^{9,10} kann der leichte Abfall der Spitzenstromdichte nach dem ersten Zyklus von dem nicht vollständigen Austausch der Ionen stammen. Ein anderer Grund kann die Veränderung der Probe sein, z.B. kann sich die Polymerkonfiguration mit der Zeit ändern.

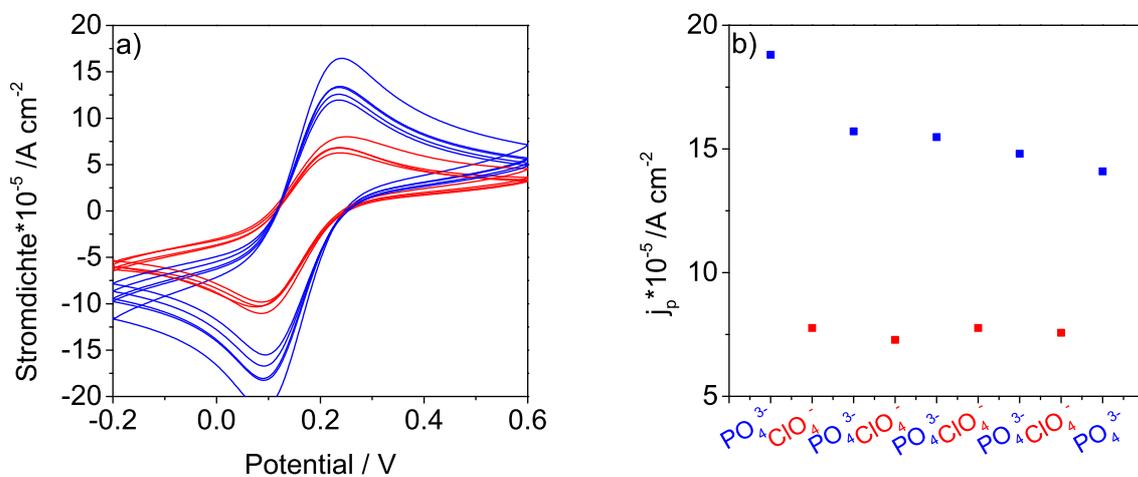


Abbildung 5.54.: a) Cyclovoltammometrische Messung des mit PMETAC funktionalisierten mesoporösen Silicafilm für die Überprüfung der Reversibilität zwischen dem Phosphat und dem Perchlorat Ion für das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bei pH 3. b) Die bestimmten maximalen Spitzenstromdichten der Messung von a).

Berechnungen zur Gegenionabhängigen ionischen Permselectivität

Die in dem folgendem Kapitel vorgestellten Rechnungen und Bilder wurden von Frau Dr. Solveyra (AK Prof. Szleifer, FB Chemie, Northwestern University, Illinois) erstellt bzw. berechnet. Mit der molekular Theorie, welche auf Basis der in dieser Gruppe entwickelten Theorie zu Polymeren in Mesoporen^{6,99} aufgestellt wurde, kann die Konzentration der Testmoleküle (C_{probe}) in Mesoporen bestimmt werden. Dabei wird von einer Polymerkettendichte von 0,9 Molekül/nm² ausgegangen auf Grundlage von Arbeiten von Soler-Illia et al.,⁶ obwohl die bestimmte Anbindungsichte von SBDC 3 bei Raumtemperatur

bei 0,22 Molekül/nm² liegt (Kapitel 5.1.1). Diese bestimmte Anbindungsichte wird in den nächsten Arbeiten von Frau Dr. Solveyra verwendet. Die Kettenlänge wird zwischen 1-8 Monomeren variiert. Des Weiteren wird die Konzentration der Elektrolytlösung auf 0,1 M und die Lösung der Testmoleküle [Fe(CN)₆]^{3-/4-} bzw. [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} auf 6*10⁻³ M festgesetzt. Damit kann die maximale Spitzenstromdichte bestimmt werden, wenn eine zylindrische Pore, bei der das elektrochemische Signal von der Konzentration der Testmoleküle in der Pore beeinflusst wird, vorausgesetzt wird. Damit kann die Gleichung 5.4 erstellt werden.

$$\frac{i_p}{i_{p,ITO}} = kC_{probe} + J \quad (5.4)$$

Dabei sind k und J Fitparameter, die unabhängig von dem pH-Wert und der Polymerkettenlänge (n_{seg}) sind. Der Fitparameter J wird in die Gleichung eingefügt, damit ein nicht permselektiver Weg für den Ionentransport mit beachtet werden kann,⁶ existiert dieser nicht fällt J weg. Bei der Berechnung wird die Größe, die Ladung, die Ladungsverteilung und die Konformation von allen chemischen Spezies in dem System beachtet. Weiterhin wird in die Rechnung, die inter und intramolekulare Wechselwirkungen mit einbezogen. So wird zuerst die maximale Spitzenstromdichte für die unterschiedlichen Kettenlängen berechnet. Dabei werden die Testmoleküle und das Gegenion für pH 3 (Abbildung 5.55 a) und pH 9 (Abbildung 5.55 b) variiert. Erste Rechnung auf Basis von 1 Monomer pro Kette (Abbildung 5.55) ergibt, dass kein Anstieg der maximale Spitzenstromdichte für das negativ geladene Testmolekül (Abbildung 5.55, blau) erreicht werden kann.

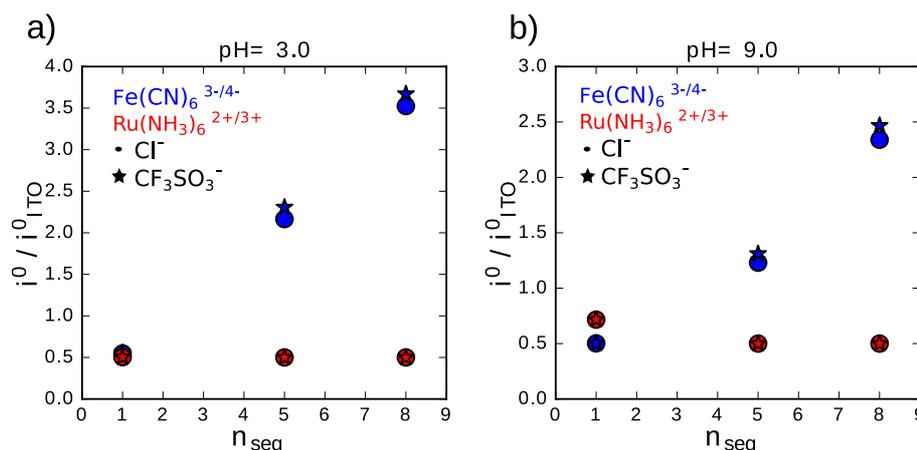


Abbildung 5.55.: Berechnung der maximalen Spitzenstromdichte in Abhängigkeit der Polymerkettenlänge. Dabei wird das Testmolekül [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (blau) und [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+} (rot) und das Gegenion Chlorid (Kreis) und Trifluormethansulfonat (Stern) variiert. a) Es wird für pH 3 und b) pH 9 die Werte berechnet.

Erst bei Erhöhung der Polymerkettenlänge auf 5 wird eine Änderung der Spitzenstromdichte zwischen den beiden unterschiedlich geladenen Testmolekülen ([Fe(CN)₆]^{3-/4-}, [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}) für beide pH-Werte berechnet. Da in den cyclovoltammetrischen Messungen in Abhängigkeit der Gegenionen (Abbildung 5.52) ein Unterschied zwischen den beiden Testmolekülen beobachtet wird, muss die Kettenlänge >1 sein. Da in den cyclovoltammetrischen Messungen bei [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (Abbildung 5.52 a) in Gegenwart verschiedener Gegenionen unterschiedliche maximale Spitzenstromdichten gemessen wird, kann der Unterschied in dem Volumen ($V_{CF_3SO_3^-} 150 \text{ \AA}^3$, $V_{Cl^-} 82 \text{ \AA}^3$) nicht der entscheidende Faktor sein, da diese bei den Berechnungen kein Unterschied in den Spitzenstromdichten erzeugen (Abbildung 5.55, blau). Da sowohl das Tetraalkylammonium^{107,108} (Teil von PMETAC) als auch Trifluormethan hydrophob sind, ist zu vermuten, dass ein Ionenpaar entstehen kann.¹⁰⁹ Deshalb wird als weiterer Parameter die ionische Bindungskonstante ($K_{ion\ Bindung}$) variiert und die Konzentration der Testmoleküle in der Pore wird gegen die Polymerkettenlänge aufgetragen (Abbildung 5.56). Das positiv geladene Testmolekül wird unabhängig der ionischen Bindungskonstante und des pH-Wertes aus der Pore ausgeschlossen. Des Weiteren wird

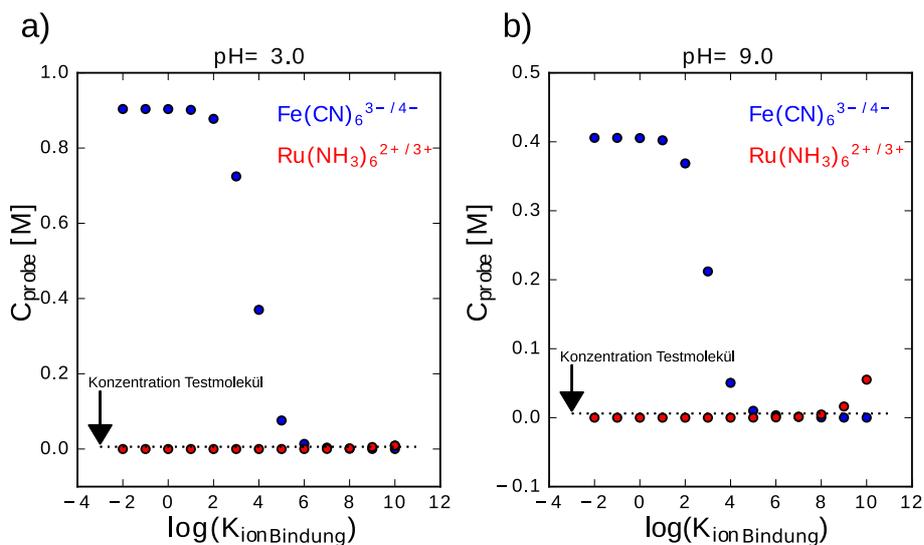


Abbildung 5.56.: Bestimmung der Ionenbindungskonstante zwischen PMETAC und Trifluormethansulfonat. Dafür wird die Ionenbindungskonstante gegen die Konzentration der Testmoleküle in der Pore aufgetragen. a) Die Testmoleküle $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (blau) und $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ (rot) und der pH Wert von 3 und b) 9 wird variiert. Die gestrichelte Linie zeigt die Konzentration der Testmoleküle in der Lösung an.

ein Ausschluss des negativ geladenen Testmoleküls bei einer ionischen Bindungskonstante von 10^6 M^{-1} (Abbildung 5.56) für beide pH-Werte erreicht. Eine der stärksten berichteten ionischen Bindungskonstante ist die Bindung zwischen Streptavidin und Biotin und liegt bei 10^{14} - 10^{15} M^{-1} ,¹¹⁰ damit erscheint ein Wert von 10^6 M^{-1} realistisch für die Bindungskonstante des Ionenpaares. Damit kann unter Einbeziehung der Bindungskonstante die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie (Abbildung 5.52) auch theoretisch dargestellt werden.

Die zuvor bestimmten Bindungskonstante von 10^6 M^{-1} (Abbildung 5.56) wird bei einer Polymerkettenlänge von 5 berechnet. Da ohne Einbeziehung der Bindungskonstanten ein Unterschied zwischen der Porenzugänglichkeiten der Testmoleküle (Abbildung 5.55) auch bei einer Polymerkettenlänge von 8 erreicht wird, wird im folgendem die ionische Bindungskonstante für die Polymerkettenlänge von 5-8 bestimmt. Dabei wird nur das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bei pH 3 (Abbildung

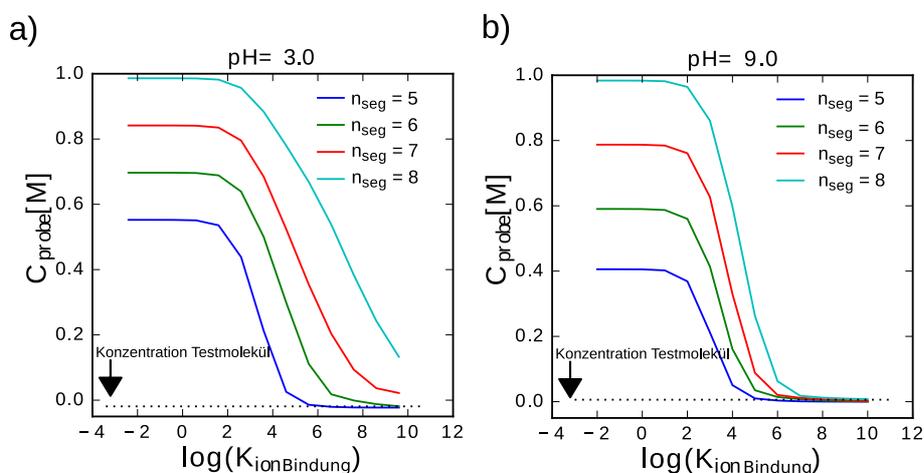


Abbildung 5.57.: Bestimmung der Ionenbindungskonstante zwischen PMETAC und Trifluormethansulfonat. Dafür wird die Ionenbindungskonstante gegen die Konzentration der Testmoleküle in der Pore aufgetragen. a) Für das Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ wird die Polymerkettenlänge (n_{seg}) zwischen 5-8 und der pH-Wert von 3 und b) 9 verändert. Die gestrichelte Linie zeigt die Konzentration der Testmoleküle in der Lösung an.

5.57 a) und 9 (Abbildung 5.57 b) gezeigt. Das positiv geladene Testmolekül ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$) wird bei einer Kettenlänge von 5 (Abbildung 5.56, rote Kreise) bei beiden pH-Werten gleichbleibend aus der Pore ausgeschlossen. Bei der Berechnung der Testmolekülkonzentrationen in der Pore gegen die ionische Bindungskonstante, zwischen PMETAC und Trifluormethansulfonat, nimmt die für den Ausschluss benötigte Bindungskonstante für das negativ geladene Testmolekül mit der PMETAC Kettenlänge zu (Abbildung 5.57 a). Dabei nimmt die ionische Bindungskonstante, für den Ausschluss der negativen Ladung von 10^6 M^{-1} für eine Polymerkettenlänge von 5 (Abbildung 5.57, blau) auf $>10^{10} \text{ M}^{-1}$ für eine Polymerkettenlänge von 8 (Abbildung 5.57 a, cyan) zu. Bei pH 9 ändert sich für eine Polymerkettenlänge von 5-8 (Abbildung 5.57 b) die ionische Bindungskonstante für den Ausschluss des negativ geladenen Testmoleküles aus der Pore nicht. Da in der Cyclovoltammetrie ein Ausschluss des negativ geladenen Testmoleküls für das Trifluormethansulfonat (Abbildung 5.52, magenta) erreicht wird, muss die Polymerkettenlänge im Bereich von 5-6 liegen und eine ionische Bindungskonstante zwischen 10^6 - 10^9 M^{-1} aufweisen (Abbildung 5.57, blaue und grüne Linie).

Als kurze Zusammenfassung können folgende Punkte aufgelistet werden:

- Die Art des Gegenions hat einen Einfluss auf die Hydrophobizität, die Benetzbarkeit und die ionische Permselectivität eines mit Polymer (PMETAC) funktionalisierten Silicafilms.
- Die ionische Permselectivität kann graduell durch Austausch der Gegenionlösung beeinflusst werden und zum kompletten Ausschluss von Ladung führen.
- Der Austausch der Gegenionen ist reversibel.
- Durch Berechnungen in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Szleifer (Dr. Solveyra, FB Chemie, Northwestern University, Illinois) konnte mit Hilfe der molekularen Theorie festgestellt werden,
 - dass die Polymerkettenlänge größer als eins sein muss, um die beobachteten Effekte zu erklären.
 - dass der Ausschluss der negativen Ladung durch die Bildung eines Ionenpaares zwischen METAC und Trifluormethansulfonat erreicht wird.
 - dass die Bindungskonstante im Bereich von 10^6 - 10^9 M^{-1} liegt.
 - dass bei einer Kettenlänge von 5-6 Monomeren die berechneten Testmolekülkonzentrationen in der Poren (die ionische Porenzugänglichkeit) zu den mittels Cyclovoltammetrie gemessenen Werten passen.

5.4 Ausblick: Lokal aufgelöste Polymerfunktionalisierung in Poren

Ein weiterer interessanter Ansatz, um porösen Filmen mehrere Funktionen und Schaltungswege zu geben, ist die Mehrfachfunktionalisierung jeder Pore in einem porösen Film. Dafür können unterschiedliche Oberflächenteile mit unterschiedlichen Polymeren modifiziert werden. So könnten beispielsweise Polymere, die pH- oder Gegenionschaltbar sind (Kapitel 5.2), auf den selben porösen Silicafilm auf anderen Oberflächen (in der Pore oder an der äußeren Oberfläche) existieren. Eine mögliche Methoden um dies zu erreichen, ist die lokal aufgelöste Aufdampfung von Metallen auf eine poröse Silicaoberfläche. Das Aufbringen einer Metallschicht auf die poröse Silicaschicht kann durch thermische Abscheidung erreicht werden. Für viele Funktionalisierung von Oberflächen wird Gold verwendet, welches mit Thiol- oder Selengruppen funktionalisiert werden kann.¹¹¹ Dabei existieren Iniferter die ein Thiol Ankergruppe⁷⁵ besitzen.

Für erste Vorarbeiten zu einer Mehrfachfunktionalisierung von Poren werden inverse Opalmonolagen,¹¹² hergestellt von Herrn Prof. Dr. Vogel (FB Grenzflächenverfahrenstechnik, Universität Erlangen), verwendet (Abbildung 5.58 und 5.60 b). Dabei wird die obere und die untere Oberfläche mit Gold beschichtet (Abbildung 5.58, gelb) wobei die Porenwände aus Silica (grau) bestehen. Der Porendurchmesser beträgt 800 nm. Um diese drei Bereiche mit unterschiedlichen Polymeren zu funktionalisieren, soll zunächst die Silicafläche hydrophobisiert werden. Im Anschluss soll zunächst die obere Goldschicht funktionalisiert werden, indem die Hydrophobizität und Wasserausschluss ausgenutzt wird. In einem dritten Schritt soll durch eine nicht wässrige Lösung die untere Goldschicht selektiv modifiziert werden, da die obere Goldschicht schon funktionalisiert ist. Um die Pore zu Hydrophobisieren wird die schon leicht hydrophobe Silicaoberfläche zuerst mit Allylsilan funktionalisiert, um danach mit Exo-norbornen-5-pentafluorphenylester per Ring öffnende Metathese Polymerisation (ROMP) polymerisiert (Abbildung 5.58, geschlängelte Linie). Im Anschluss soll die äußere Oberfläche mit einer wässrigen Cysteaminlösung funktionalisiert und die andere Goldoberfläche mit Benzophenon-4-Liponsäure (Abbildung 5.58, blau) gelöst in Ethanol und folgender Polymerisation von 2-Bromoethylmethacrylat in Toluol (Abbildung 5.58, rot) funktionalisiert werden. Diese Art der Funktionalisierung wird so gewählt, dass die funktionalen Gruppen einzeln im Anschluss nachgewiesen werden können.

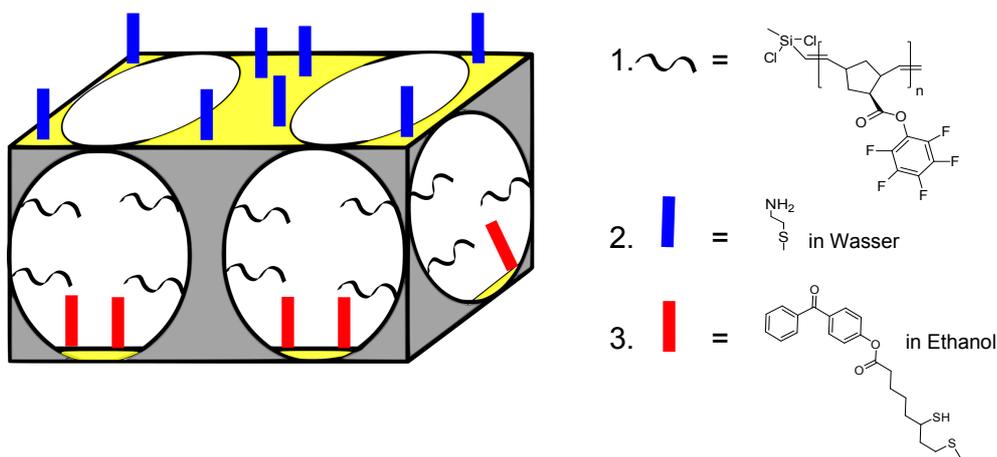


Abbildung 5.58.: Darstellung der Anbindung der funktionellen Gruppen an die unterschiedlichen Oberflächen. Die Zahlen zeigen die Reihenfolge der Anbindung an.

Nach der ersten Polymerisation wird der Anstieg der Hydrophobizität mittels Kontaktwinkelmessungen bestätigt. Dabei stieg der Kontaktwinkel von zuvor 94° auf 133° an (Abbildung 5.59 a). Damit kann noch keine Superhydrophobizität erreicht werden, aber der Kontaktwinkel ist hoch genug, dass kein Wasser in die Pore eindringen sollte. Wird ein Ethanoltröpfchen auf die Oberfläche gegeben, dringt der Tropfen nach wenigen Sekunden ein. Im nächsten Schritt wird an die obere Goldschicht Cysteamin aus Wasser angebunden. Die Aminogruppe im Cysteamin kann mit Ninhydrin nachgewiesen werden, indem bei der

Reaktion von Amin mit Ninhydrin eine purpurne Farbe entsteht (Abbildung 5.59 b, rechte Seite).¹¹³ Als

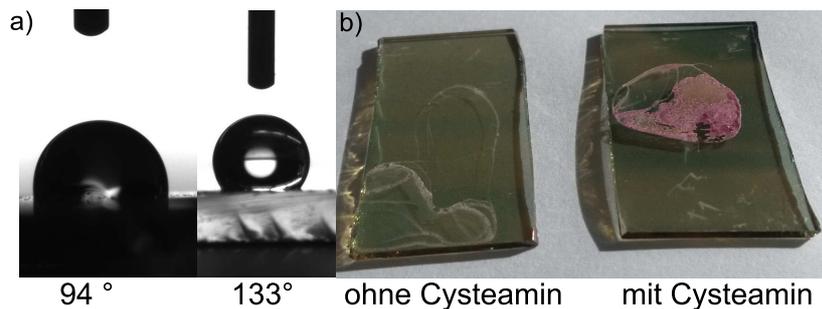


Abbildung 5.59.: a) Kontaktwinkelmessung vor und nach der ROMP-Polymerisation mit Exo-norbornen-5-pentafluorphenylester. b) Nachweis von Aminogruppen bei Verwendung von Ninhydrin, dabei ist auf der linken Seite eine Blindprobe dargestellt. Dieser Nachweis wurde von Marcel Krauße in seinem Forschungspraktikum F2/F3 durchgeführt.

Blindprobe wird ein polymerfunktionalisierter Film ohne Cysteamin mit Ninhydrinlösung betropft und erhitzt. Der Nachweis fiel wie erwartet negativ aus (Abbildung 5.59 b, linke Seite). Allerdings ist dies noch kein Nachweis, dass die lokale Anbindung umgesetzt werden konnte und keine Abscheidung (z.B. über die Gasphase) an der Goldoberfläche am Porenboden stattgefunden hat. Weiterhin konnte nach der Polymerisation von 2-Bromoethylmethacrylat das Lösungspolymer gefällt werden. Die Masse des parallel gebildeten Lösungspolymers betrug nach GPC Messungen $1,08-1,94 \cdot 10^4$ g/mol mit einem PDI von 1,94, was im Bereich einer freien radikalischen Polymerisation liegt. Somit scheinen die einzelnen Funktionalisierungsschritte zu funktionieren. Allerdings könnte in XPS Messungen bisher kein eindeutiger Nachweis aller Funktionalisierungsschritte erfolgen. Dies kann sowohl an einer sehr geringen oder nicht erfolgreichen Anbindung aber auch an einer nicht ausreichenden Eindringtiefe der XPS Messungen (Kooperation Prof. Hess, FB Chemie, TU-Darmstadt) liegen. Somit konnte in dieser Arbeit die Brücke von gradueller Einstellung der Polymermenge zu ersten Vorarbeiten zu multifunktionalen Poren geschlagen werden. Dies bildet eine gute Grundlage für weitere Arbeiten gerade zu multifunktionalen Poren.

Die Goldbeschichtung des Porenbodens und der äußeren Oberfläche liegen im Nanometerbereich und zeigen somit eine Plasmonenabsorption, die hier im Bereich von 1100-600 nm liegen (Abbildung 5.60 a). Diese sollen idealerweise dazu dienen, die lokale Begrenzung der Funktionalisierung nachzuwei-

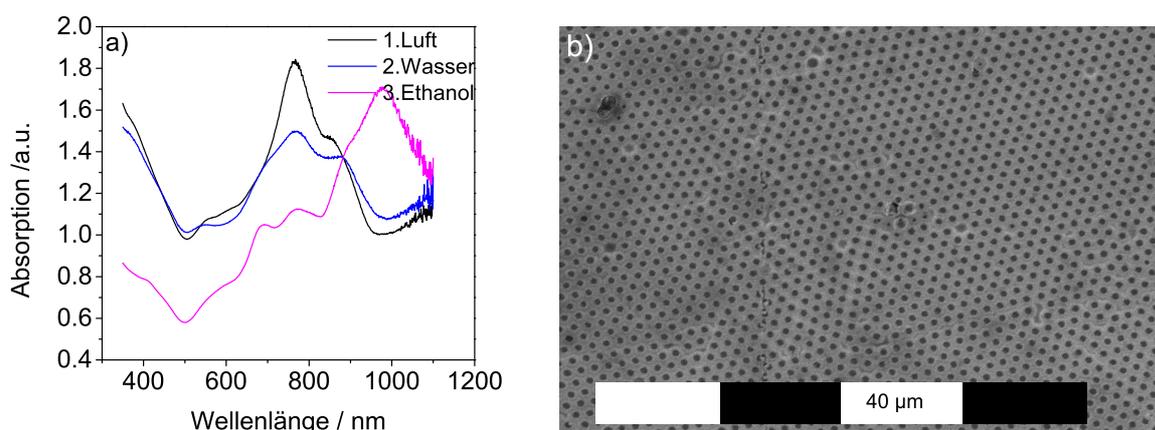


Abbildung 5.60.: a) die UV/VIS Messung der Monolage an Luft (schwarze Linie), in Wasser (blaue Linie) und in Ethanol (magenta Linie). b) ein Elektronenmikroskopiebild der unmodifizierten Monolage.

sen. Die Funktionalisierung der Goldoberflächen sollte zu einer Änderung des Brechungsindex in der Goldumgebung und damit zu einer Plasmonenverschiebung führen. Damit sollte durch Messen der Plasmonenabsorption ein direktes Nanolokal aufgelöstes Auslesen der Funktionalisierung der Goldoberfläche

erlauben. Um die Plasmonen der beiden Goldflächen messen zu können werden UV/VIS Spektren einer unmodifizierten Monolage in unterschiedlichen Medien aufgenommen (Abbildung 5.60 a). Dabei wird untersucht ob die Goldoberflächen unterschiedliche Absorptionswellenlängen haben. Bei der Messung an Luft sind beide Goldoberflächen frei und es gibt eine Absorption bei einer Wellenlänge von 780 nm mit einer Schulter bei 820 nm (Abbildung 5.60 a, schwarz). Im Unterschied dazu sollte bei der Messung mit Wasser nur die obere Goldoberfläche mit Lösungsmittel benetzt werden. Dabei bleibt die Absorptionswellenlänge für Luft und Wasser gleich, nur die Absorption wird für die Wassermessung weniger (Abbildung 5.60 a, blau). Somit ist zu vermuten, dass die Absorption bei dieser Wellenlänge von den Plasmonen der unteren Goldschicht stammen, da bei der wässrigen Messung diese Oberfläche nicht bedeckt wird. Wenn im Kontakt mit Ethanol gemessen wird, welches sowohl die äußerste Goldschicht als auch die innere Goldschicht belegt, verschiebt sich die Absorption auf 1000 nm (Abbildung 5.60 a, magenta). Allerdings sind die erhaltenen Ergebnisse nicht eindeutig, so dass die Plasmonen der unterschiedlichen Goldoberflächen nicht den Absorptionswellenlängen zugeordnet werden können.

Die Funktionalisierung der Goldoberflächen kann eine Verschiebung der Absorptionswellenlängen verursachen. Aus diesem Grund werden die Goldflächen der Monolage funktionalisiert und nach jedem Funktionalisierungsschritt in den unterschiedlichen Medien gemessen. Nochmals wird der unfunktionalisierte Film in den unterschiedlichen Lösungsmitteln gemessen (Abbildung 5.61 a). Dabei ist kein Unterschied zu den zuvor gemessenen unmodifizierten Monolage zu sehen, nur die Absorptionshöhen der beiden Absorptionswellenlängen der Messung in Wasser sind unterschiedlich. Es wird die obere Goldschicht mit Cysteamin modifiziert (Abbildung 5.61 b). Nach der Modifikation der oberen Goldschicht

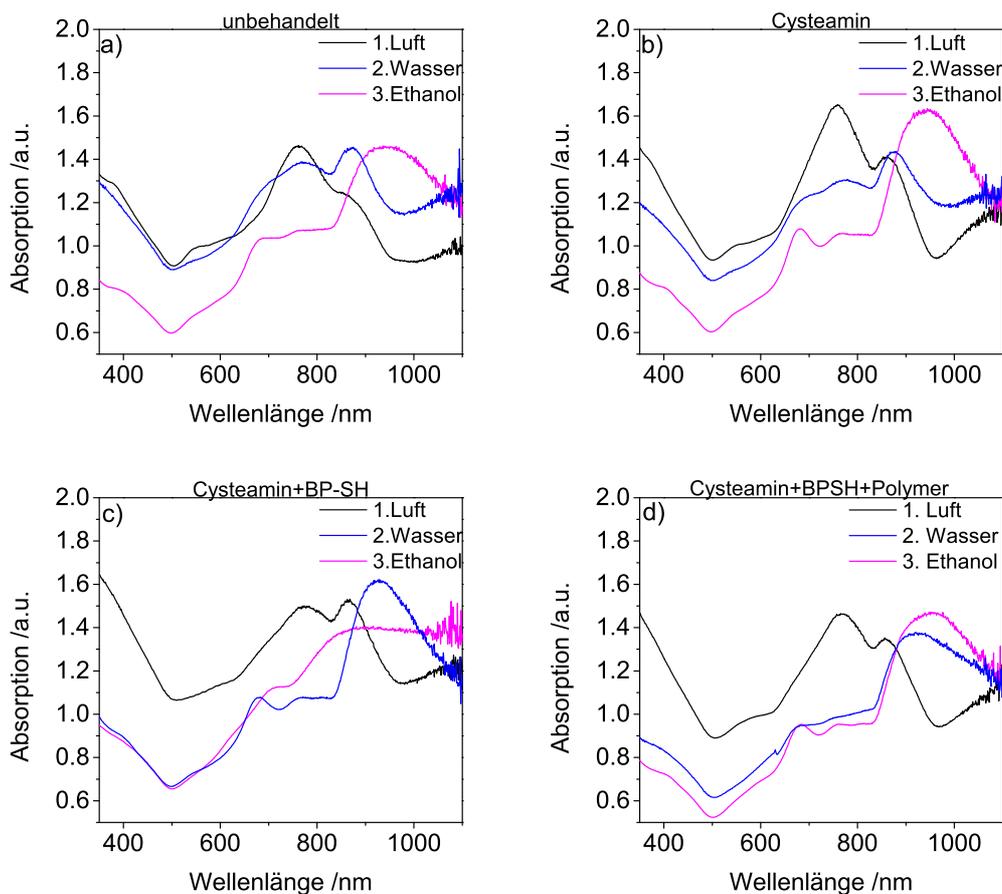


Abbildung 5.61.: a) UV/VIS Messung an Luft (schwarze Linie), in Wasser (blaue Linie) und in Ethanol (magenta Linie) an einen unfunktionalisierten Monolage, b) funktionalisiert mit Cysteamin, c) funktionalisiert mit Cysteamin und Benzophenon-4-liponsäureester (BP-SH) und d) funktionalisiert mit Cysteamin und Benzophenon-4-liponsäureester mit anschließender Polymerisation mit 2-Bromoethylmethacrylat.

ist keine Veränderung in der Absorptionswellenlänge zur unmodifizierten Monolage zu sehen. Nur die Absorption der zuvor als Schulter benannten Bande (820 nm) nimmt nach der Funktionalisierung zu (Abbildung 5.61 b, schwarz). Im Anschluss wird die untere Goldschicht zuerst mit Benzophenon-4-liponsäureester (Abbildung 5.61 c) und danach mit dem Polymer (2-Bromoethylmethacrylat) funktionalisiert (Abbildung 5.61 d). Zwischen diese beiden Funktionalisierungen ist ebenfalls kein Unterschied in den UV/VIS-Spektren für die einzelnen Lösungsmitteln sichtbar. Aber nach diesem Funktionalisierungsschritt der unteren Goldschicht wird im Bereich von 600-800 nm keine Absorption mehr beobachtet (Abbildung 5.61 c, d, blau) und das gemessene Spektrum entspricht dem mit Ethanol (Abbildung 5.61 c, d, magenta) gemessenen Spektrum.

Um zu untersuchen, ob eine Zuordnung von Banden zu der äußeren Goldschichten möglich ist, wird die obere Goldschicht mit einem leicht klebenden Band entfernt und vor und danach werden UV/VIS Spektren in den zwei Lösungsmitteln gemessen (Abbildung 5.62). Dabei verschwindet bei der Messung an Luft und in Wasser jede Bande nach der Behandlung mit dem leicht klebenden Band (Abbildung 5.62, gepunktete Linie). Nur bei der Messung mit Ethanol verändert sich das gemessene UV/VIS-Spektrum durch die Behandlung mit dem Klebeband nicht. Da die obere Goldschicht mit dem Klebeband entfernt werden sollte, könnte man vermuten, dass die Absorptionsbanden in dem UV/VIS-Spektrum von der unteren Goldschicht stammen.

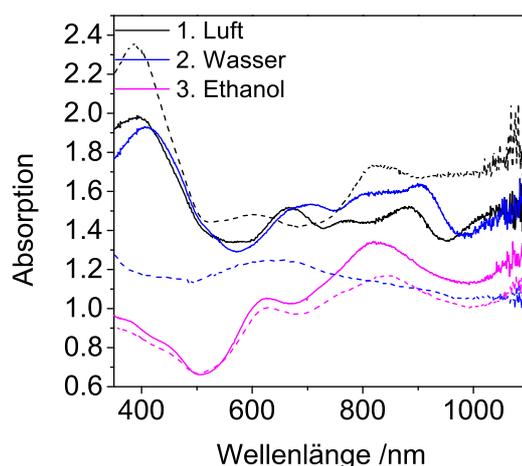


Abbildung 5.62.: UV/VIS Messung der Monolage an Luft (schwarze Linie), in Wasser (blaue Linie) und in Ethanol (magenta Linie) bevor (durchgängige Linie) und nach (gepunktete Linie) dem die oberste Goldschicht mit einem leicht klebenden Band entfernt wird.

Um die Spektren zu verstehen muss die Goldstruktur sichtbar gemacht werden, denn diese bestimmt die Absorption, dafür wird nach der Behandlung mit dem Klebeband Elektronenmikroskopiebilder (*backscattered electrons*) von den Monolagen aufgenommen (Abbildung 5.63). Dabei zeigen die unterschiedlichen Helligkeiten, die Bereiche, wo die Goldschicht abgelöst wird. Eindeutig wird der Unterschied, beim Vergleich zu einem Elektronenmikroskopiebild, bei dem die Goldschicht komplett unbeschädigt ist (Abbildung 5.62 b). Die Ablösung der obersten Goldschicht ist nicht regelmäßig über den kompletten Film. Bei den vergrößerten Bildern kann die erfolgreiche Entfernung der obersten Goldschicht in vielen Bereichen gesehen werden, obwohl auch ein Teil der unteren Goldschicht beschädigt wird. Aus diesem Grund und wegen möglichen Kleberesten in der Pore ist die eindeutige Zuordnung der Plasmonenabsorption auch auf diesem Wege leider nicht möglich. Hinzukommen theoretische Hinweise, dass durch die gleichen Größenverhältnisse des Loches und der Scheibe der Goldlochstruktur die Plasmonenabsorption gleich ist. Außerdem können die beiden Plasmonen interagieren, da die Distanz eventuell nicht ausreichend ist um dies vollständig zu verhindern.

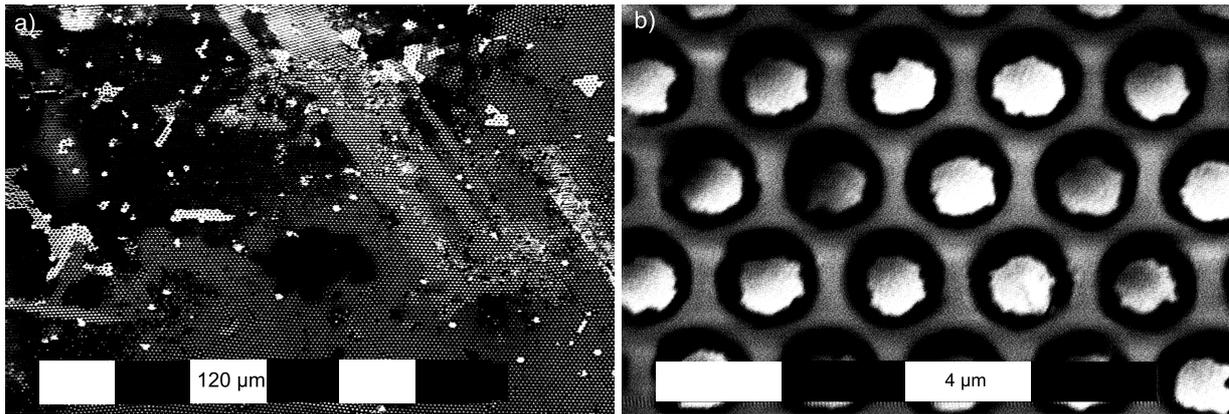


Abbildung 5.63.: a, b) Elektronenmikroskopie Aufnahmen der Monolagen nach dem ablösen der obersten Goldschicht mit einem leicht klebenden Band

Somit konnte gezeigt werden, dass die drei Funktionalisierungsschritte einzeln funktionieren, welches durch Ninhydrin und dem Lösungspolymer nachgewiesen werden konnte, allerdings kann nicht nachgewiesen werden, dass die Funktionalisierung lokal begrenzt ist. Weiterhin kann die Plasmonenabsorption mittels UV/VIS Messungen einfach verfolgt werden allerdings kann nicht zwischen den Goldoberflächen unterschieden werden, da sowohl das Loch als auch die Scheibe die gleiche Größe haben. Das in diesem Kapitel vorgestellte Konzept ist weiterhin für viele Anwendungen interessant, deswegen sollen die Probleme, die sich ergeben haben, in einem jetzt startenden Projekt geklärt werden. In diesem Projekt soll die Größe der Scheibe und des Loches der Goldlochstruktur unterschiedlich sein um die Plasmonenabsorption im UV/VIS unterscheiden zu können. In dieser Arbeit wurde vorgestellt, wie durch die Verwendung einer Iniferter initiierten Polymerisation eine gewisse Kontrolle der Polymermenge in der Pore erreicht werden konnte, welche dann für die Mehrfachfunktionalisierung der Oberflächen verwendet werden kann. Mit der Kombination der kontrollierten Polymerisation und der Mehrfachfunktionalisierung können die Eigenschaften von porösen Materialien lokal und polymermengenabhängig beeinflusst werden, welches für Anwendungen, wie z.B. *Lap on a Chip*, entscheidend ist.



6 Zusammenfassung

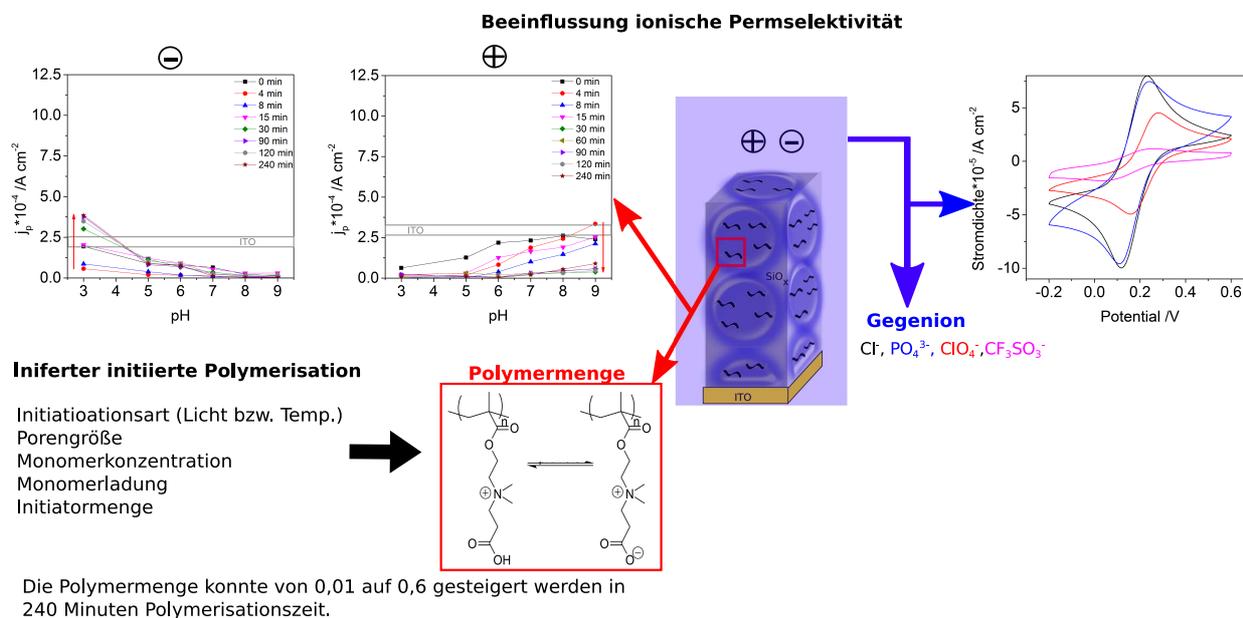


Abbildung 6.1.: Die ionischen Permselectivität für ein positiv bzw. negativ geladenes Testmoleküle bei Veränderung der Polymermenge, mit einer Iniferter-initiierten Polymerisation, und unter Berücksichtigung von Gegenionen.

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Polymerfunktionalisierung in Mesoporen zu kontrollieren und damit die ionische Porenzugänglichkeit graduell zu steuern. Somit kann die komplexe Ladungssituation in den Poren untersucht und verstanden werden. Dazu wurde die Iniferter-initiierte Polymerisation für das zwitterionische Polymer PCBMA ausgewählt und systematisch untersucht. Um die optimalen Bedingungen für die Kontrolle der Polymermenge zu finden, wird die Iniferterart, die Porengröße, die Monomerkonzentration, die Monomerladung und Inifertermenge variiert (Abbildung 6.1). Dabei konnte festgestellt werden, dass bei den Inifertertypen unter den verwendeten experimentellen Bedingungen mehr Polymer entsteht, wenn der Photoiniferter SBDC **3** verwendet wird (Absorption C=O 0,25), als wenn die Polymerisation mit dem thermisch induzierten Iniferter DHTD **8** (Absorption C=O 0,06) initiiert wird. Weiterhin wird der Einfluss der Porengröße untersucht. Dabei ist besonders der Unterschied zwischen Mesoporen (Pluronic[®] F127 8 nm Porendurchmesser, CTAB Porendurchmesser 3 nm) und Makroporen (PS-NP Porendurchmesser 115 nm) für die ionische Permselectivität interessant. Dabei kann festgestellt werden, dass die Polymermenge für alle untersuchten Porengrößen, bei einer Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm⁻¹ von 0,1 liegt, wenn die spezifischen Oberflächen nicht mit einbezogen werden. Wird die spezifische Oberfläche in die IR Messung mit berücksichtigt, können sehr unterschiedliche Polymerdichten pro Oberfläche ermittelt werden. Die größte Polymermenge pro Oberfläche wird für PS-NP und Pluronic[®] F127 templatierter Filme beobachtet (6 g/m²) und die geringste Polymermenge pro Oberfläche für CTAB templatierte Filme (2 g/m²). Somit hat nicht nur die Porengröße sondern auch die Porosität und die Porenkonnektivität einen starken Einfluss auf die gesamten Polymermenge. Auch mit der Erhöhung der Monomerkonzentration von 0,3 M auf 1,3 M CBMA **14** nimmt der Füllgrad von 15 vol% auf 35 vol% zu, was einen großen Einfluss auf die Porenzugänglichkeit hat. Die maximal erreichte Polymermenge in den Poren ist in Gegenwart von 1,3 M CBMA **14** bei einer Absorption der C=O Valenzschwingung von 0,6 und einer Molmasse von 400-700 g/mol, welches 1-3 Monomeren entspricht. Zusätzlich kann durch eine kurze CO₂-Plasmabehandlung, die inneren zu der gesamten

Oberfläche getrennt betrachtet werden. Somit kann bestimmt werden, dass bei kleinen Poren (8 nm) das Polymerwachstum in den ersten Minuten in der Pore aufhört und die Schichtdicke nach 60 Minuten stark zunimmt auf 75 nm. Bei den größeren Poren (115 nm) ist die Polymermenge hauptsächlich von der inneren Oberfläche abhängig und erreicht eine Absorption der C=O Valenzschwingung von 0,4.

Um zu untersuchen, ob die Monomerladung einen Einfluss auf die Polymermenge hat, durch mögliche Anlagerung an die geladene Silicafläche, werden Monomere mit unterschiedlicher Ladung verwendet. Mit den unterschiedlich geladenen Monomeren, die alle auf Methylmethacrylat basieren, entsteht in der Pore unabhängig von der Monomerladung gleich viel Polymer legt man die IR Absorption zugrunde, obwohl die Adsorption der Monomere an die poröse Oberfläche unterschiedlich ist. Da mit geringer Inifertermengen und geringer Monomerkonzentration die Polymermenge in den Poren nicht linear mit der Polymerisationszeit sondern nur exponentiell zunimmt, wird der Inifertergehalt zum einem an der Silicawand als auch in der Lösung erhöht. Für die kleinen Poren (<10 nm) kann auch mit Erhöhung der Inifertermenge keine kontrollierte Polymerisation im klassischen Sinn in den Poren erreicht werden. Nur für die großen Poren (>100 nm) konnte durch die Erhöhung der Inifertermenge an den Oberflächen eine lineare Zunahme der Polymermenge in Abhängigkeit der Reaktionszeit in den Poren erzielt werden und somit hat die Enge in den Mesoporen einen starken Effekt auf die Polymerisation.

Obwohl die Absorption der C=O Valenzschwingung bei 1728 cm^{-1} in den Mesoporen nicht linear mit der Polymerisationszeit zunimmt ist trotzdem eine Zunahme der Polymermenge von 0,01 zu 0,6 (C=O Absorption) in der Pore in Abhängigkeit der Polymerisationszeit nachweisbar. Dies bedeutet eine Zunahme des Füllgrades von nahezu 0 vol% auf 35 vol% und kann erreicht werden, indem zum einem eine geringe Monomerkonzentration von 0,3 M und eine geringe Inifertermenge (Anbindung bei Raumtemperatur) und zum anderen eine hohe Monomerkonzentration (1,3 M CBMA 14) und eine hohe Inifertermenge (Anbindung bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) verwendet wird.

Durch die Variation der Polymermenge in den Poren kann auch die ionische Permselectivität eingestellt werden. Dabei nimmt die Spitzenstromdichte und damit die Porenzugänglichkeit für das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ mit zunehmenden pH-Wert ab. Des Weiteren nimmt für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ die Spitzenstromdichte, also die Porenzugänglichkeit, bei pH 3 mit zunehmender Polymermenge zu. Dies entspricht den Erwartungen für eine positiv geladene Pore mit zunehmender Ladungsdichte durch eine zunehmende Polymermenge. Für das positiv geladene Testmolekül $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ wird eine Zunahme der Spitzenstromdichte mit Zunahme des pH-Wertes und eine Abnahme der Spitzenstromdichte bei pH 3 mit zunehmender Polymermenge gemessen. Nur für den positiv geladenen Komplex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ bei pH 3, wird für die großen Poren (>100 nm) kein Ausschluss der Ladung erreicht. Der Grund dafür ist, dass die Poren nicht ausreichend mit Polymer gefüllt werden. So ist der Füllgrad nicht im Bereich der Debye Screeninglänge (1 nm) und kann die Mitte der Pore ungestört passieren. Erst bei höheren Polymerisationszeiten (ab 30 Minuten für 1,3 M CBMA 14) und damit höherer Polymermenge (IR Absorption bei 1728 cm^{-1} von 0,25) in den Poren, kann bei den kleinen Poren (<10 nm) der Ausschluss der Ladung erreicht werden (Abbildung 6.1), weil durch den geringeren Porendurchmesser im Bereich der Debye Screeninglänge, die Pore elektrostatisch geschlossen werden kann. Weiterhin zeigt sich, dass in den ersten Minuten der Polymerisation die Polymermenge zu gering sind, um einen Effekt auf die ionische Permselectivität zu haben, erst mit höheren Polymerisationszeiten beeinflusst das Polymer die ionische Permselectivität. Der pH-Wert, an dem die Konzentration des positiv und negativ geladene Komplexes gleich ist, wird mit Zunahme der Polymermenge zu höheren Werten verschoben und nimmt von pH 5 auf 8 zu, nähert sich also dem Äquivalenzpunkt des PCBMA an. Somit konnte die Menge von zwitterionischen CBMA 14 durch Iniferter-initiierte Polymerisation graduell eingestellt werden. Eine Polymerisationskontrolle im klassischen Sinne, also linearer Kettenwachstum mit der Polymerisationszeit, ist in kleinen Poren mit einem Durchmesser <10 nm nicht umsetzbar. Diese graduell modulierte Ladungsdichte lässt sich zum einen in eine graduell modulierbare ionische Permselectivität bei saurem pH-Wert und somit positiv geladenem Polymer übersetzen, wohingegen im zwitterionischen Zustand bei ausreichender PCBMA Menge in kleinen Poren ein Ladungsunabhängiger Ausschluss von Ionen und somit eine sogenannte bipolare Pore beobachtet wird.

Die Ladungsdichte in der Pore kann nicht nur mit der Polymermenge sondern auch mit Freisetzung von Ladung durch Licht erreicht werden, wenn die Carboxylgruppen mit einer Photoschutzgruppe geschützt werden. Das geschützte Monomer ist erfolgreich hergestellt und polymerisiert worden. Allerdings ist die erreichte maximal angebundene Polymermenge geringer als für ungeschütztes PCBMA. Sie erreicht eine maximale Absorption der C=O Valenzschwingung von 0,12. Bei der Untersuchung der ionische Permselectivität wird festgestellt, dass ein Teil des Polymers durch die Belichtung zerstört wird. Somit ist unter den verwendeten Bedingungen nur möglich die Ladungsdichte in der Pore durch graduellen Abbau des Polymers aber nicht durch Entschützung zu verändern. Hierzu wäre eine Schutzgruppe nötig, die bei höheren Wellenlängen (> 350 nm) abspaltbar ist.

Arbeiten von Azzaroni et al.⁹ zeigen starken Einfluss von Gegenionen auf Benetzung von Polyelektrolytfunktionen planarer Oberflächen. Die Benetzung ist ein wichtiger Faktor um die ionische Permselectivität zu beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass Benetzung und auch die ionische Permselectivität in PMETAC funktionalisierten Mesoporen (Polymermenge Absorption C=O 0,38, Füllgrad 67 vol%) stark von dem verwendeten Gegenion abhängt. Dabei werden Kontaktwinkeländerungen von 48° bis 65° in der Hofmeister-Reihe¹⁰⁴ von Chlorid zu Phosphat zu Perchlorat zu Trifluormethansulfonat beobachtet. Diese Kontaktwinkeländerung ist reversibel und kann für mehrere Zyklen wiederholt werden. Analog zum Einfluss auf Benetzung variiert die ionische Permselectivität in Gegenwart von 0,1 M von einer zugänglichen Pore unter Phosphat und Chlorid zu einem Ausschluss in Gegenwart von Trifluormethansulfonat. Dies ist zum einem sehr relevant z.B. in Trennprozessen, kann aber andererseits zur Steuerung von Porenzugänglichkeit genutzt werden. Die beobachtete Porenzugänglichkeit lässt sich in theoretischen Arbeiten von Frau Dr. Solveyra (AK Prof. Szleifer, FB Chemie, Northwestern University, Illinois) reproduzieren. Ein Manuskript zu diesen Arbeiten ist derzeit in Vorbereitung.

Die vorher gezeigten Arbeiten zur Einstellung der Polymerdichte, komplexe Ladungssituation und Porenzugänglichkeit können langfristig genutzt werden um nicht nur Kontrolle in Bezug auf Polymermenge sondern auch um Mehrfachfunktion in Poren zu ermöglichen und so z.B. eine Miniaturisierung für *Lap-Chip Devices* zu erreichen. Um mehrere Funktionen an eine Pore zu binden wurden Monolagen verwendet, die an der Bodenfläche und an der äußeren Fläche mit Gold und an den Wänden mit Silica beschichtet sind und zwischen diesen Schichten liegen Poren mit einem Porendurchmesser von 800 nm. Ein Versuch die beiden Goldoberflächen durch die Plasmonenabsorption aus UV/VIS-Messungen zu unterscheiden war bisher nicht erfolgreich. Allerdings konnte die Funktionalisierung von Poren mit drei unterschiedlichen Funktionen erreicht werden. Diese Vorarbeiten zu diesem Thema haben zu einem von der DFG geförderten Projektantrag geführt.

Somit konnte die Funktionalisierung kleiner Poren in Bezug auf graduelle Variation der Ladungsdichte und zwitterionische Pore bis hin zu ersten Versuchen zur Genese multifunktionaler Poren erweitert werden. Zudem ist es gelungen die resultierende ionische Porenzugänglichkeit zu verstehen und den Gegenionen zur Steuerung der Porenzugänglichkeit zu nutzen, was in Trennprozessen von hoher Relevanz sein kann.



A Originaldaten

Hier werden die gemessenen Originaldaten der Ellipsometrie, der Cyclovoltammetrie und des IR's abgebildet. Dabei wird in den Abbildungen auf die Originaldaten verwiesen.

A.1 Messmethoden und Experimentalteil

Tabelle A.1.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von MMA (1,3 M) mittels SBDC 3 (Anbindung bei Raumtemperatur) für mesoporöses Silica templatiert bei Pluronic® F127 für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Diese Daten gehören zu Abbildung 4.2 und Abbildung 5.21.

Probe	Schichtdicke /nm	Fehler Schichtdicke	Brechungsindex /a.u.	Fehler Brechungsindex	RMSE
mesoporös	272,1	0,8	1,277	0,002	0,864
4 min-ini-1	322,5	1,5	1,296	0,003	0,468
4 min-ini-2	323,8	1,1	1,271	0,002	0,379
4 min-ini-3	307,5	0,8	1,281	0,002	0,313
8 min-ini-1	263,4	0,9	1,263	0,002	0,888
8 min-ini-2	274	1	1,27	0,002	0,84
8 min-ini-3	278,9	1,3	1,3	0,003	0,775
15 min-ini-1	289,9	3,4	1,324	0,009	1,293
15 min-ini-2	317,1	2,1	1,282	0,005	0,731
15 min-ini-3	290,2	0,9	1,318	0,002	0,375
30 min-ini-1	265,5	1,3	1,241	0,002	1,27
30 min-ini-2	261,2	2	1,267	0,004	1,928
30 min-ini-3	276,2	2,2	1,273	0,005	1,802
60 min-ini-1	282,9	1,1	1,311	0,003	0,514
60 min-ini-2	296	2,6	1,306	0,006	1,011
60 min-ini-3	296,9	0,6	1,288	0,002	0,289
90 min-ini-1	319	1,6	1,29	0,004	0,537
90 min-ini-2	322,3	1,5	1,29	0,003	0,488
90 min-ini-3	327,1	1,6	1,287	0,003	0,525
120 min-ini-1	277,4	1,1	1,287	0,004	0,801
120 min-ini-2	307,6	1,9	1,295	0,003	0,708
120 min-ini-3	290,5	1	1,29	0,003	0,527
240 min-ini-1	302,7	1,1	1,288	0,003	0,458
240 min-ini-2	311,1	1	1,27	0,002	0,439
240 min-ini-3	294,4	0,9	1,258	0,002	0,666
4 min-poly-1	340,3	3	1,329	0,006	1,039
4 min-poly-2	321,4	2,3	1,318	0,005	0,744
4 min-poly-3	304,6	1,2	1,331	0,003	0,388
8 min-poly-1	263,2	1,8	1,34	0,006	1,005

8 min-poly-2	268	1,4	1,348	0,004	0,638
8 min-poly-3	275,1	1,1	1,342	0,003	0,484
15 min-poly-1	277,6	3	1,405	0,006	1,057
15 min-poly-2	314,3	1,2	1,324	0,004	0,385
15 min-poly-3	293,7	1,4	1,34	0,003	0,495
30 min-poly-1	309,3	13,9	1,317	0,032	4,648
30 min-poly-2	302,2	11,2	1,1,317	0,005	6,059
30 min-poly-3	302,2	17,6	1,415	0,003	8,011
60 min-poly-1	305,2	4,1	1,385	0,01	1,472
60 min-poly-2	321,7	7,4	1,378	0,017	2,976
60 min-poly-3	320,1	4,8	1,357	0,011	1,701
90 min-poly-1	335,3	1,5	1,321	0,003	0,485
90 min-poly-2	322,4	2,1	1,37	0,005	0,817
90 min-poly-3	333,5	6,3	1,417	0,015	1,949
120 min-poly-1	300,2	7,4	1,40	0,002	3,288
120 min-poly-2	347,9	6,2	1,369	0,013	2,231
120 min-poly-3	306,6	7,4	1,426	0,019	3,447
240 min-poly-1	322,7	18,7	1,423	0,003	6,906
240 min-poly-2	331,1	13,4	1,4	0,002	5,418
240 min-poly-3	314,4	8,3	1,384	0,001	3,445

Tabelle A.2.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von MMA (1,3 M) mittels SBDC 3 für mesoporöses Silica templatiert mit Pluronic® F127 für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Dabei wurden die Filme vor der Polymerisation mit einem CO₂-Plasma behandelt (Kapitel 4.12). Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Diese Daten gehören zu Abbildung 4.2.

Probe	Brechungsindex /a.u.	Fehler Brechungsindex	RMSE	Probe	Brechungsindex /a.u.	Fehler Brechungsindex	RMSE
4 min-ini-1	1,333	0,005	0,769	4 min-poly-1	1,375	0,009	1,392
4 min-ini-2	1,289	0,003	0,547	4 min-poly-2	1,324	0,005	0,813
4 min-ini-3	1,281	0,004	0,894	4 min-poly-3	1,304	0,006	0,933
8 min-ini-1	1,265	0,005	0,967	8 min-poly-1	1,344	0,006	0,941
8 min-ini-2	1,285	0,003	0,452	8 min-poly-2	1,389	0,006	0,766
8 min-ini-3	1,267	0,004	0,864	8 min-poly-3	1,362	0,006	0,89
15 min-ini-1	1,278	0,002	0,722	15 min-poly-1	1,314	0,002	0,372
15 min-ini-2	1,263	0,002	0,877	15 min-poly-2	1,293	0,001	0,531
15 min-ini-3	1,25	0,002	1,145	15 min-poly-3	1,312	0,002	0,401
30 min-ini-1	1,272	0,002	0,712	30 min-poly-1	1,356	0,002	0,296
30 min-ini-2	1,268	0,002	0,745	30 min-poly-2	1,337	0,001	0,254
30 min-ini-3	1,251	0,003	1,488	30 min-poly-3	1,331	0,005	0,751
60 min-ini-1	1,292	0	1,088	60 min-poly-1	1,39	0,008	3,046
60 min-ini-2	1,281	0,005	0,719	60 min-poly-2	1,38	0,006	1,888
60 min-ini-3	1,276	0,005	0,831	60 min-poly-3	1,31	0,007	2,922

90 min-ini-1	1,323	0,002	0,331	90 min-poly-1	1,422	0,01	1,3
90 min-ini-2	1,306	0,002	0,272	90 min-poly-2	1,386	0,007	0,896
90 min-ini-3	1,284	0,002	0,372	90 min-poly-3	1,325	0,002	0,272
120 min-ini-1	1,299	0,004	0,593	120 min-poly-1	1,328	0,005	1,736
120 min-ini-2	1,286	0,004	0,696	120 min-poly-2	1,323	0,005	1,604
120 min-ini-3	1,283	0,002	0,361	120 min-poly-3	1,348	0,006	2,234
240 min-ini-1	1,309	0,003	0,459	240 min-poly-1	1,446	0,007	0,976
240 min-ini-2	1,305	0,002	0,383	240 min-poly-2	1,429	0,015	2,749
240 min-ini-3	1,296	0,002	0,347	240 min-poly-3	1,562	0,002	1,701

Tabelle A.3.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von MMA (1,3 M) mittels SBDC 3 (Anbindung bei Raumtemperatur) für Siliziumwafer, die bei der Polymerisation der Pluronic® F127 templatierten Filme dabei lagen, für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Diese Daten gehören zu Abbildung 4.2 und Abbildung 5.21.

Probe	Schicht- dick /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE	Probe	Schicht- dicke /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE
4 min-ini-1	4	0,1	0,907	4 min-poly-1	18,3	0,7	3,374
4 min-ini-2	5,4	0,2	1,317	4 min-poly-2	8,9	0,2	1,631
4 min-ini-3	5,7	0,2	1,327	4 min-poly-3	11,4	0,4	2,296
8 min-ini-1	0,8	0,1	0,765	8 min-poly-1	2,7	0	0,45
8 min-ini-2	1	0,1	0,838	8 min-poly-2	2,7	0,1	0,985
8 min-ini-3	1	0	0,605	8 min-poly-3	3,8	0,1	0,764
15 min-ini-1	1,7	0,1	1,214	15 min-poly-1	3	0,1	0,495
15 min-ini-2	3,1	0,1	0,765	15 min-poly-2	7	0,2	1,211
15 min-ini-3	0,9	0,1	1,562	15 min-poly-3	2,9	0,1	0,761
30 min-ini-1	3	0,1	1,381	30 min-poly-1	6,8	0,4	2,693
30 min-ini-2	3,3	0,2	1,857	30 min-poly-2	5,5	0,3	2,495
30 min-ini-3	2,6	0	0,19	30 min-poly-3	5,5	0,2	1,213
60 min-ini-1	0,4	0	0,587	60 min-poly-1	5,3	0	0,328
60 min-ini-2	0	0,4	0,4	60 min-poly-2	11,4	0,4	2,109
60 min-ini-3	1,1	0	0,622	60 min-poly-3	13,6	0,5	2,622
90 min-ini-1	1,8	0,1	0,895	90 min-poly-1	3,9	0,2	1,882
90 min-ini-2	3,2	0,1	1,376	90 min-poly-2	5,3	0,2	1,229
90 min-ini-3	9	0,2	1,159	90 min-poly-3	9,3	0,2	1,496
120 min-ini-1	0,9	0	0,609	120 min-poly-1	13,5	0,3	1,931
120 min-ini-2	2	0	0,448	120 min-poly-2	15,3	0,3	1,763
120 min-ini-3	2	0	0,438	120 min-poly-3	13,6	0,3	1,919
240 min-ini-1	2	0,1	0,971	240 min-poly-1	43,9	0,2	0,783
240 min-ini-2	3,7	0,1	0,645	240 min-poly-2	32	0,2	0,854
240 min-ini-3	6,2	0,1	0,89	240 min-poly-3	64	0,4	1,23

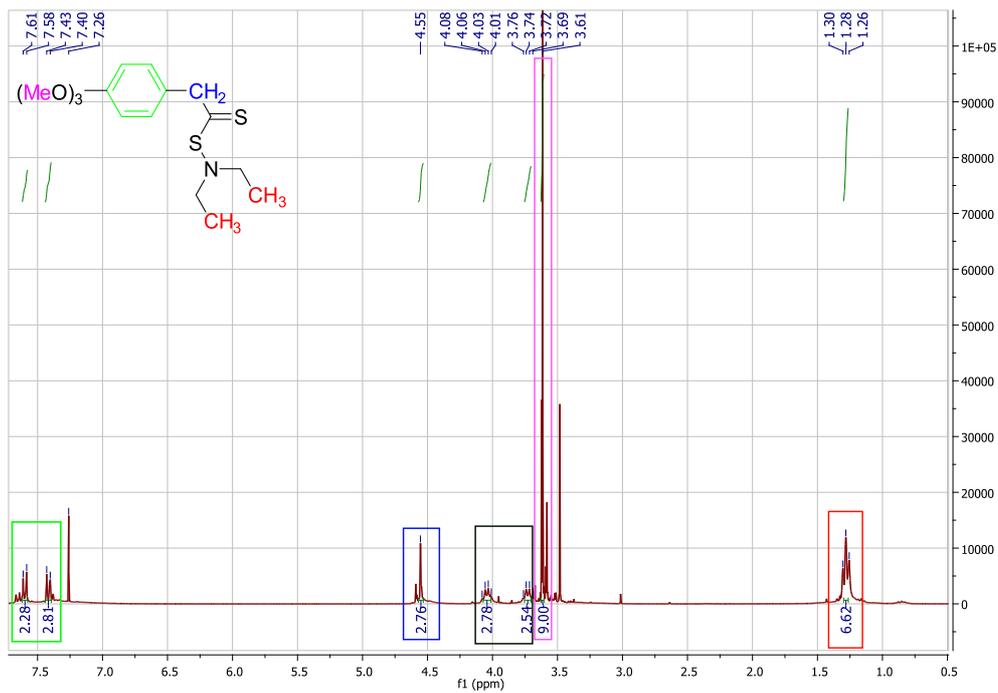


Abbildung A.1.: ¹H-NMR-Spektrum des Iniferters SBDC 3, dabei sind die Peaks der dazugehörigen Protonen mit der gleichen Farbe markiert. Die Verschiebungen sind in Kapitel 4.17 aufgelistet.

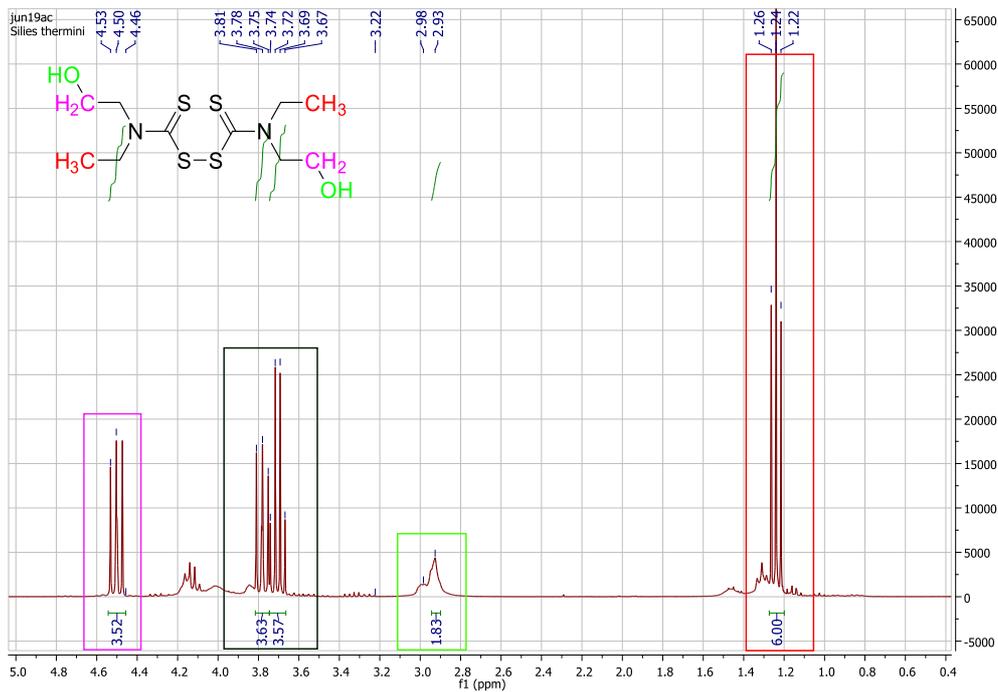


Abbildung A.2.: ¹H-NMR-Spektrum des Iniferters DHTD 8, dabei sind die Peaks der dazugehörigen Protonen mit der gleichen Farbe markiert. Die Verschiebungen sind in Kapitel 4.19 aufgelistet.

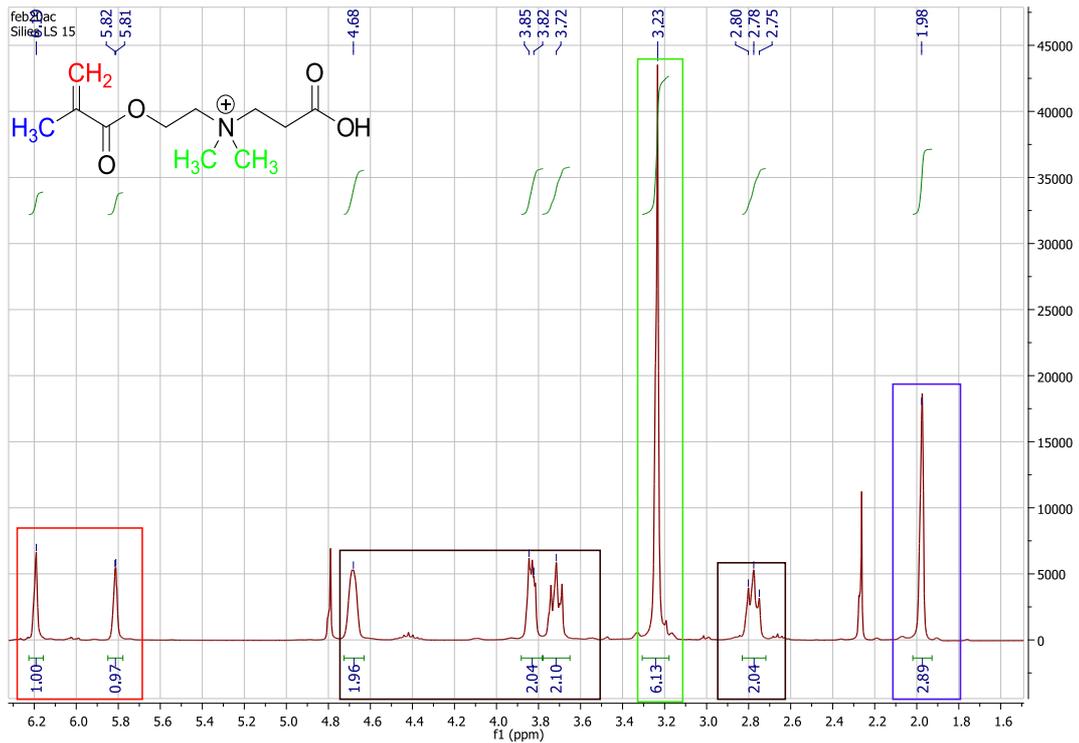


Abbildung A.3.: ^1H -NMR-Spektrum des Monomers CBMA 14, dabei sind die Peaks der dazugehörigen Protonen mit der gleichen Farbe markiert. Die Verschiebungen sind in Kapitel 4.21 aufgelistet.

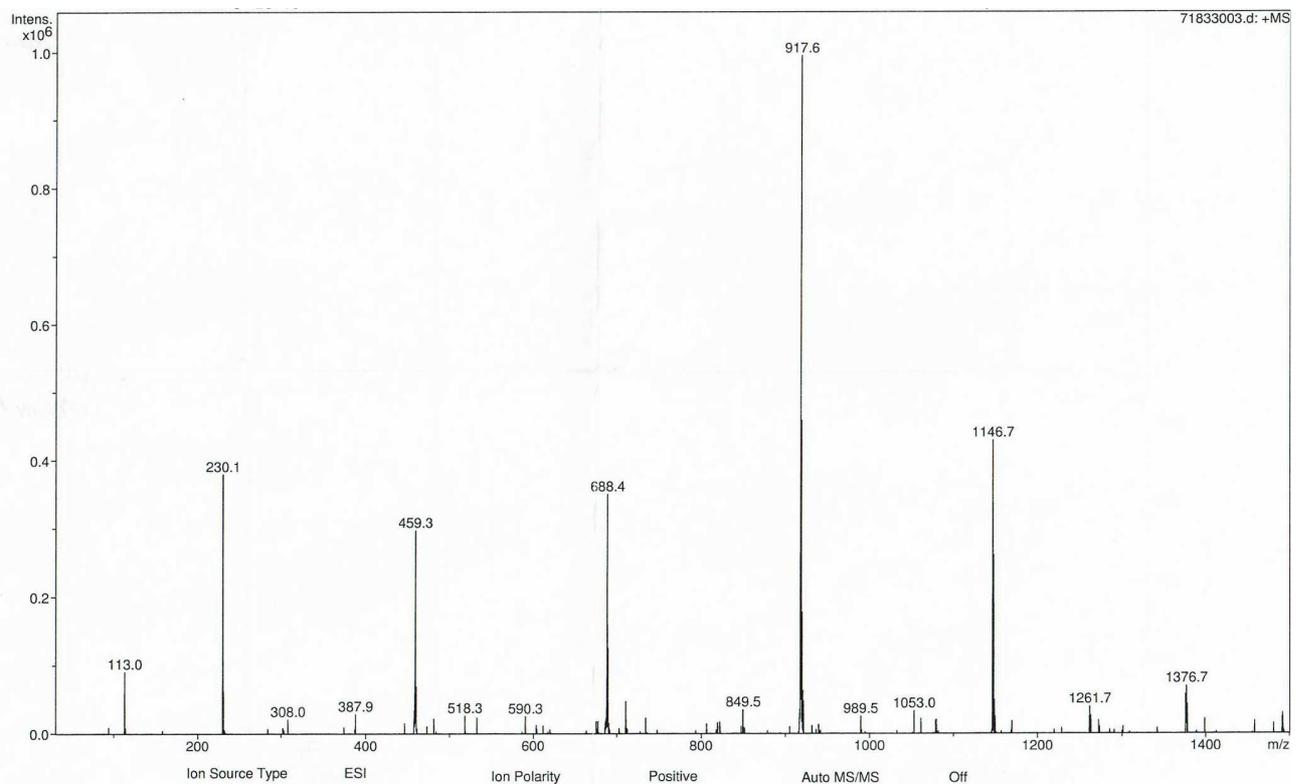


Abbildung A.4.: Ergebnisse der Massenspektroskopie von CBMA 14 (229 g/mol).

A.2 Der Weg zur besseren Kontrolle der Polymerfunktionalisierung poröser Oberflächen

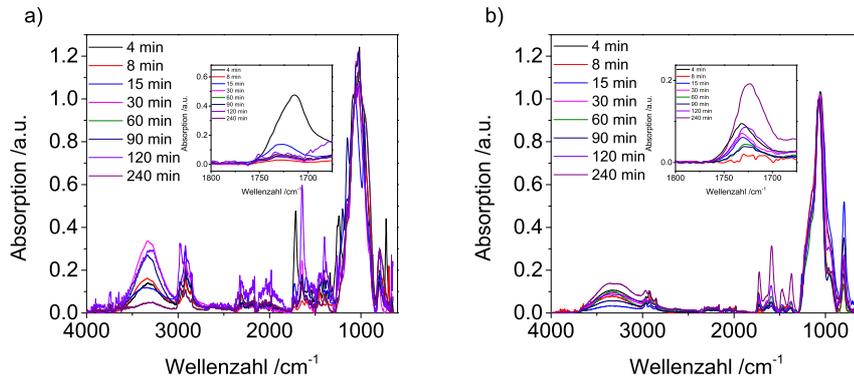


Abbildung A.5.: a) IR Spektren von mesoporösem Silica templatiert mit Pluronic® F127 nach Polymerisation von CBMA 14 (0,3 M) mit DHTD 8 bei 60 °C und b) SBDC 3 bei 365 nm für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Die Daten sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

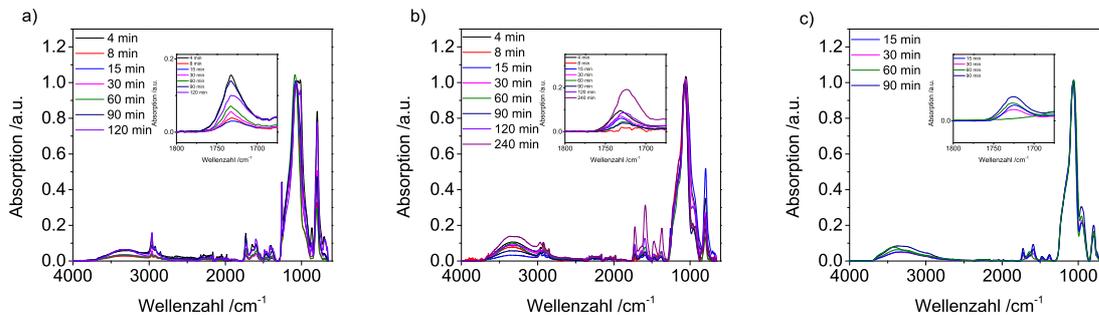


Abbildung A.6.: a) IR Spektren von mesoporösem Silica templatiert mit PS-NP; b) Pluronic® F127 oder c) CTAB nach Polymerisation von CBMA 14 (0,3 M) belichtet bei 365 nm für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Die Daten sind in Abbildung 5.6 und Abbildung 5.11 dargestellt.

Tabelle A.4.: Ellipsometrieergebnisse vor und nach der Polymerisation von CBMA 14 (0.3 M) mittels SBDC 3 (Anbindung bei Raumtemperatur) für mesoporöses Silica templatiert mit Pluronic® F127 für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.7 und Abbildung 5.12 dargestellt

Probe	Schichtdicke /nm	Fehler Schichtdicke	Brechungsindex /a.u.	Fehler Brechungsindex	RMSE
mesoporös	147,3	0,1	1,326	0	0,35
4 min-ini-1	139,1	0,2	1,339	0,001	0,528
4 min-ini-2	143,3	0,2	1,338	0,001	0,828
4 min-ini-3	143,9	0,1	1,33	0,001	0,469
8 min-ini-1	152,9	0,1	1,313	0,0	0,327
8 min-ini-2	157,8	0,1	1,313	0,001	0,456
8 min-ini-3	152,3	0,1	1,325	0,0	0,324
15 min-ini-1	157,9	0,1	1,331	0,001	0,532
15 min-ini-2	156,8	0,1	1,333	0,001	0,582
15 min-ini-3	157,6	0,1	1,324	0,0	0,369
30 min-ini-1	151,6	0,1	1,318	0,0	0,34

30 min-ini-2	150,3	0,3	1,326	0,001	0,928
30 min-ini-3	146,8	0,2	1,312	0,001	0,488
60 min-ini-1	146,9	0,1	1,316	0,0	0,294
60 min-ini-2	148,4	0,1	1,311	0,0	0,328
60 min-ini-3	142,2	0,1	1,311	0,0	0,195
90 min-ini-1	149,9	0,7	1,36	0,003	2,906
90 min-ini-2	148,5	0,4	1,389	0,002	1,934
90 min-ini-3	151,4	0,1	1,398	0,001	0,949
120 min-ini-1	156,3	0,1	1,335	0,0	0,448
120 min-ini-2	156,8	0,2	1,334	0,001	0,603
120 min-ini-3	157,6	0,2	1,333	0,001	0,919
240 min-ini-1	148,9	0,1	1,341	0,001	0,481
240 min-ini-2	153,1	0,2	1,342	0,001	0,732
240 min-ini-3	157,7	0,2	1,338	0,001	0,781
4 min-poly-1	140,8	0,4	1,384	0,002	1,783
4 min-poly-2	143,9	0,2	1,382	0,001	0,782
4 min-poly-3	145,3	0,2	1,4	0,001	0,922
8 min-poly-1	159,1	0,0	1,343	0,004	3,651
8 min-poly-2	162,4	0,3	1,343	0,001	1,559
8 min-poly-3	154,4	0,5	1,332	0,002	1,939
15 min-poly-1	160,1	0,3	1,366	0,002	2,015
15 min-poly-2	156,4	0,5	1,39	0,003	4,943
15 min-poly-3	159,4	0,2	1,369	0,001	0,981
30 min-poly-1	157,5	0,8	1,34	0,003	3,238
30 min-poly-2	151,6	1,7	1,375	0,008	7,301
30 min-poly-3	148	0,3	1,348	0,001	1,174
60 min-poly-1	147,9	0,2	1,347	0,001	0,597
60 min-poly-2	154,3	0,5	1,324	0,002	1,617
60 min-poly-3	145,3	0,3	1,364	0,001	1,056
90 min-poly-1	147,5	0,3	1,384	0,001	1,349
90 min-poly-2	150,2	0,3	1,395	0,002	1,874
90 min-poly-3	157,1	1,5	1,371	0,007	7,401
120 min-poly-1	177	0,3	1,406	0,001	0,817
120 min-poly-2	183	2,6	1,393	0,009	5,418
120 min-poly-3	176,6	0,7	1,39	0,002	1,966
240 min-poly-1	190	5,2	1,379	0,017	9,936
240 min-poly-2	192,6	0,5	1,424	0,002	0,623
240 min-poly-3	201,9	0,9	1,428	0,003	0,966

Tabelle A.5.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von CBMA 14 (0,3 M) mittels SBDC 3 (Anbindung bei Raumtemperatur) für mesoporöses Silica templatiert mit CTAB für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

Probe	Schichtdicke /nm	Fehler Schichtdicke	Brechungsindex /a.u.	Fehler Brechungsindex	RMSE
-------	------------------	---------------------	----------------------	-----------------------	------

mesoporös	165,5	0,2	1,426	0,001	0,833
4 min-ini-1	163,4	0,1	1,453	0,001	0,451
4 min-ini-2	165,3	0,2	1,458	0,001	0,43
4 min-ini-3	160,1	0,1	1,454	0,0	0,286
8 min-ini-1	157,3	0	1,443	0,0	0,206
8 min-ini-2	164,3	0	1,442	0,0	0,145
8 min-ini-3	160,9	0	1,442	0,0	0,191
15 min-ini-1	197,9	0,2	1,434	0,001	0,184
15 min-ini-2	195,6	0,1	1,434	0,001	0,177
15 min-ini-3	199,7	0,1	1,443	0,001	0,141
30 min-ini-1	200,5	0,2	1,431	0,001	0,267
30 min-ini-2	192,6	0,2	1,437	0,001	0,258
30 min-ini-3	191,3	0,2	1,436	0,001	0,271
60 min-ini-1	187,7	0,1	1,443	0,0	0,149
60 min-ini-2	183,5	0,1	1,445	0,0	0,147
60 min-ini-3	196,2	0,1	1,444	0,0	0,067
90 min-ini-1	172,1	0,1	1,441	0,0	0,151
90 min-ini-2	172,9	0	1,443	0,0	0,106
90 min-ini-3	175,9	0,1	1,444	0,0	0,214
120 min-ini-1	152,3	0,1	1,467	0,0	0,51
120 min-ini-2	155,7	0,1	1,465	0,0	0,353
120 min-ini-3	153,7	0,1	1,457	0,001	0,583
240 min-ini-1	170,2	0,1	1,44	0,0	0,285
240 min-ini-2	169,9	0,1	1,437	0,0	0,254
240 min-ini-3	166,3	0	1,44	0,0	0,107
4 min-poly-1	164,4	0,8	1,465	0,004	2,076
4 min-poly-2	170,4	0,8	1,455	0,008	4,122
4 min-poly-3	165,1	1	1,453	0,005	2,452
8 min-poly-1	163,5	0,5	1,456	0,002	1,647
8 min-poly-2	167,1	0,4	1,465	0,002	1,034
8 min-poly-3	168,5	0,7	1,473	0,003	1,444
15 min-poly-1	198,7	1,9	1,468	0,008	1,704
15 min-poly-2	195	1,3	1,463	0,002	1,277
15 min-poly-3	201,9	1,5	1,474	0,006	1,228
30 min-poly-1	203,1	2,3	1,478	0,01	1,787
30 min-poly-2	194,4	0,9	1,479	0,004	0,841
30 min-poly-3	193,9	0,9	1,479	0,004	0,863
60 min-poly-1	190,4	1	1,448	0,004	1,211
60 min-poly-2	189,1	0,7	1,445	0,003	0,89
60 min-poly-3	198	0,9	1,455	0,004	0,891
90 min-poly-1	188,6	0,8	1,451	0,003	1,045
90 min-poly-2	188,1	0,7	1,447	0,003	0,912
90 min-poly-3	190,6	1	1,47	0,004	1,139
120 min-poly-1	161,2	0,3	1,464	0,001	2,866
120 min-poly-2	171,6	0,1	1,465	0,002	2,989

120 min-poly-3	171,5	1,1	1,46	0,005	2,063
240 min-poly-1	244	5,2	1,46	0,019	1,902
240 min-poly-2	211,6	3,2	1,48	0,014	1,972
240 min-poly-3	208,6	3,3	1,459	0,014	2,516

Tabelle A.6.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von CBMA 14 (0,3 M) mittels SBDC 3 (Anbindung bei Raumtemperatur) für Siliziumwafer, die bei der Polymerisation der PS-NP templatierten Filme dabei lagen, für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

Probe	Schicht- dick /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE	Probe	Schicht- dicke /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE
4 min-ini-1	4,7	0,1	1,296	4 min-poly-1	6,8	0,2	1,794
4 min-ini-2	4,4	0	0,476	4 min-poly-2	5,2	0,2	1,73
4 min-ini-3	4,8	0,1	0,91	4 min-poly-3	7	0,3	2,481
8 min-ini-1	5,4	0,1	0,674	8 min-poly-1	6,6	0,2	1,434
8 min-ini-2	11,3	0,2	1,157	8 min-poly-2	11,3	0,3	2,002
8 min-ini-3	5,8	0,1	0,544	8 min-poly-3	6,5	0,1	0,596
15 min-ini-1	5,6	0,1	0,546	15 min-poly-1	7,7	0,2	1,122
15 min-ini-2	5,5	0,1	0,567	15 min-poly-2	7	0,1	1,028
15 min-ini-3	5	0,1	0,646	15 min-poly-3	6,8	0,1	0,944
30 min-ini-1	5,3	0,1	0,518	30 min-poly-1	7,6	0,2	1,39
30 min-ini-2	6,2	0,1	0,635	30 min-poly-2	7	0,1	0,882
30 min-ini-3	5,4	0	0,254	30 min-poly-3	10	0,3	2,186
60 min-ini-1	15	26,6	26,567	60 min-poly-1	11,7	0,4	2,409
60 min-ini-2	5,8	0,1	1,243	60 min-poly-2	10,5	0,4	2,708
60 min-ini-3	15	24,9	24,919	60 min-poly-3	7,7	0,4	2,31
90 min-ini-1	3,9	0	0,349	90 min-poly-1	7,9	0,3	2,11
90 min-ini-2	4,5	0,1	1,08	90 min-poly-2	7,1	0,2	1,553
90 min-ini-3	4,2	0,1	0,869	90 min-poly-3	6	0,1	0,98
120 min-ini-1	4,4	0,1	0,86	120 min-poly-1	14,7	0,4	2,337
120 min-ini-2	6,2	0	0,369	120 min-poly-2	18,7	0,4	2,046
120 min-ini-3	5,9	0,1	0,688	120 min-poly-3	9,7	0,4	2,34
240 min-ini-1	12,7	1	5,975	240 min-poly-1	53,9	0,8	2,674
240 min-ini-2	9,7	0,2	1,786	240 min-poly-2	54,5	0,7	2,185
240 min-ini-3	8,1	0,2	1,244	240 min-poly-3	62,1	0,3	0,985

Tabelle A.7.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von CBMA 14 (0,3 M) mittels SBDC 3 (Anbindung bei Raumtemperatur) für Siliziumwafer, die bei der Polymerisation der Pluronic® F127 templatierten Filme dabei lagen, für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

Probe	Schicht- dick /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE	Probe	Schicht- dicke /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE
-------	-------------------------	-----------------------------	------	-------	--------------------------	-----------------------------	------

4 min-ini-1	2,1	0	0,333	4 min-poly-1	7,8	0,2	1,257
4 min-ini-2	2,1	0	0,333	4 min-poly-2	11,6	0,2	1,099
4 min-ini-3	5,1	0,2	2,01	4 min-poly-3	6,6	0,1	0,718
8 min-ini-1	11,3	0,6	3,318	8 min-poly-1	11,9	0,5	2,833
8 min-ini-2	5,4	0,4	2,71	8 min-poly-2	15,1	0,5	2,894
8 min-ini-3	6,2	0,5	3,608	8 min-poly-3	8,5	0,5	3,32
15 min-ini-1	2,1	0,1	1,243	15 min-poly-1	9,8	0,2	1,166
15 min-ini-2	1,7	0,1	0,756	15 min-poly-2	5,1	0,1	0,791
15 min-ini-3	1,7	0,1	0,779	15 min-poly-3	6,4	0,1	0,876
30 min-ini-1	1,4	0,1	0,814	30 min-poly-1	4,7	0	0,395
30 min-ini-2	2,3	0,1	0,868	30 min-poly-2	5,2	0,1	0,813
30 min-ini-3	3,8	0,1	1,905	30 min-poly-3	5,2	0,1	0,666
60 min-ini-1	2,1	0,1	0,887	60 min-poly-1	11,1	0,2	1,461
60 min-ini-2	1,5	0,1	0,858	60 min-poly-2	12,8	0,2	1,12
60 min-ini-3	3,8	0,1	0,763	60 min-poly-3	8,6	0,2	1,213
90 min-ini-1	4,2	0,1	0,762	90 min-poly-1	13,8	1,8	9,769
90 min-ini-2	1,7	0,1	0,664	90 min-poly-2	9,1	1,5	10,159
90 min-ini-3	2,6	0,1	1,253	90 min-poly-3	9,6	1,6	10,023
120 min-ini-1	19	1,4	7,041	120 min-poly-1	13,5	3,1	14,878
120 min-ini-2	10	0,4	2,382	120 min-poly-2	21,5	1,8	8,203
120 min-ini-3	8,5	0,4	2,566	120 min-poly-3	26,6	1,2	5,37
240 min-ini-1	4,7	0,1	1,215	240 min-poly-1	46,6	1,4	4,701
240 min-ini-2	3,3	0,1	1,173	240 min-poly-2	36,6	1,1	4,035
240 min-ini-3	2,4	0,1	0,687	240 min-poly-3	40,5	1,2	4,464

Tabelle A.8.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von CBMA 14 (0,3 M) mittels SBDC 3 (Anbindung bei Raumtemperatur) für Siliziumwafer, die bei der Polymerisation der CTAB erstplatzierten Filme dabei lagen, für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

Probe	Schicht- dick /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE	Probe	Schicht- dicke /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE
4 min-ini-1	1,6	0,1	1,598	4 min-poly-1	7,8	0,8	5,879
4 min-ini-2	1,6	0,1	1,387	4 min-poly-2	6,9	0,9	6,329
4 min-ini-3	1,8	0,1	1,234	4 min-poly-3	7	0,9	6,576
8 min-ini-1	2,9	0,1	0,667	8 min-poly-1	10,3	1	5,986
8 min-ini-2	3	0,2	2,095	8 min-poly-2	8,2	0,8	5,8
8 min-ini-3	2,4	0,2	1,65	8 min-poly-3	7	0,9	6,231
15 min-ini-1	1,7	0	0,246	15 min-poly-1	9,2	0,8	5,524
15 min-ini-2	1,2	0,2	1,987	15 min-poly-2	9,4	0,8	5,299
15 min-ini-3	1,6	0,2	1,604	15 min-poly-3	11,8	0,9	5,348
30 min-ini-1	1,2	0,1	1,38	30 min-poly-1	8,2	0,8	5,673
30 min-ini-2	0,7	0,2	2,132	30 min-poly-2	16,6	0,9	4,616
30 min-ini-3	1,3	0,1	0,782	30 min-poly-3	10,6	0,9	5,614
60 min-ini-1	1,1	0,1	1,684	60 min-poly-1			
60 min-ini-2	1,3	0,1	1,574	60 min-poly-2	8,6	0,8	5,231

60 min-ini-3	1,6	0,1	1,494	60 min-poly-3	19,7	1	5,059
90 min-ini-1	2,3	0,1	1,28	90 min-poly-1	16,5	0,7	3,67
90 min-ini-2	2,1	0,1	1,534	90 min-poly-2	19,2	0,7	3,505
90 min-ini-3	2,1	0,1	1,313	90 min-poly-3	21,5	1,1	4,931
120 min-ini-1	1,6	0,1	1,391	120 min-poly-1	15,9	0,8	4,131
120 min-ini-2	0,5	0,1	1,19	120 min-poly-2	25,5	1	4,398
120 min-ini-3	1,7	0,1	0,657	120 min-poly-3	15,8	0,8	4,389
240 min-ini-1	0,3	0,1	1,009	240 min-poly-1	34,6	0,9	3,518
240 min-ini-2	0,4	0,1	0,899	240 min-poly-2	20,6	0,8	3,661
240 min-ini-3	0,7	0,1	0,783	240 min-poly-3	41,7	0,8	2,7

Tabelle A.9.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von CBMA 14 (1,3 M) mittels SBDC 3 (Anbindung bei Raumtemperatur) für mesoporöses Silica templatiert bei Pluronic® F127 für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.12 abgebildet.

Probe	Schichtdicke /nm	Fehler Schichtdicke	Brechungsindex /a.u.	Fehler Brechungsindex	RMSE
mesoporös	209,3	0,4	1,245	0,001	0,982
4 min-ini-1	204	0,7	1,242	0,002	1,926
4 min-ini-2	210,3	0,3	1,236	0,001	0,738
4 min-ini-3	205,3	0,4	1,247	0,001	1,146
8 min-ini-1	203,5	0,4	1,235	0,001	1,105
8 min-ini-2	218,9	0,9	1,235	0,002	1,723
8 min-ini-3	180,6	0,2	1,241	0,001	0,522
15 min-ini-1	220,2	0,8	1,292	0,002	1,19
15 min-ini-2	229,2	0,8	1,251	0,001	1,24
15 min-ini-3	212,5	0,7	1,244	0,002	1,618
30 min-ini-1	206,2	0,4	1,252	0,001	1,417
30 min-ini-2	218,2	0,7	1,24	0,001	1,555
30 min-ini-3	199,4	0,4	1,244	0,001	1,179
60 min-ini-1	216,1	0,9	1,238	0,002	1,975
60 min-ini-2	225,9	0,6	1,235	0,001	1,143
60 min-ini-3	220,7	0,7	1,23	0,001	1,305
90 min-ini-1	208,7	0,7	1,253	0,002	2,022
90 min-ini-2	222,1	0,6	1,243	0,001	1,18
90 min-ini-3	207,5	0,6	1,245	0,002	2,006
120 min-ini-1	220,8	0,7	1,286	0,002	1,139
120 min-ini-2	226,3	0,7	1,277	0,001	0,985
120 min-ini-3	219,2	0,8	1,273	0,002	1,352
240 min-ini-1	188,3	0,2	1,255	0,001	0,629
240 min-ini-2	195,6	0,3	1,275	0,001	1,513
240 min-ini-3	188,1	0,5	1,276	0,002	1,809
4 min-poly-1	209,9	1,1	1,214	0,002	2,545

4 min-poly-2	219,8	0,7	1,219	0,001	1,599
4 min-poly-3	214,7	0,7	1,233	0,001	1,363
8 min-poly-1	189,3	0,9	1,269	0,003	2,353
8 min-poly-2	226,7	1	1,221	0,002	1,881
8 min-poly-3	193,8	0,6	1,232	0,002	1,610
15 min-poly-1	219,2	1,9	1,331	0,005	2,64
15 min-poly-2	210,6	1,8	1,319	0,0025	2,884
15 min-poly-3	202,8	1,8	1,265	0,004	4,13
30 min-poly-1	217,7	1,5	1,237	0,003	2,761
30 min-poly-2	234,3	4,6	1,244	0,009	6,009
30 min-poly-3	202,2	4,3	1,27	0,008	13,779
60 min-poly-1	175,4	2,2	1,328	0,008	5,597
60 min-poly-2	230,3	1,1	1,338	0,003	1,107
60 min-poly-3	180,6	4,6	1,389	0,016	10,587
90 min-poly-1	280,3	0,5	1,459	0,003	2,155
90 min-poly-2	287,1	4,3	1,405	0,012	1,549
90 min-poly-3	264,2	0,8	1,556	0,005	7,659
120 min-poly-1	396,1	3,7	1,453	0,0019	5,199
120 min-poly-2	400,4	2,1	1,48	0,005	3,785
120 min-poly-3	394,4	2,2	1,456	0,006	3,107
240 min-poly-1	190,6	0,7	1,445	0,003	0,875
240 min-poly-2	197,7	1,4	1,482	0,006	1,285
240 min-poly-3	230,2	5,5	1,398	0,02	3,928

Tabelle A.10.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von CBMA 14 (1,3 M) mittels SBDC 3 (Anbindung bei Raumtemperatur) für mesoporöses Silica templatiert bei Pluronic® F127 für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten, welches mit Plasma behandelt wurde. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.12 abgebildet.

Probe	Brechungsindex /a.u.	Fehler Brechungsindex	RMSE	Probe	Brechungsindex /a.u.	Fehler Brechungsindex	RMSE
15 min-ini-1	1,256	0,03	2,228	15 min-poly-1	1,345	0,005	1,568
15 min-ini-2	1,267	0,02	1,121	15 min-poly-2	1,328	0,002	0,649
15 min-ini-3	1,27	0,01	0,666	15 min-poly-3	1,335	0,006	2,039
45 min-ini-1	1,266	0,002	1,267	45 min-poly-1	1,468	0,006	0,704
45 min-ini-2	1,271	0,001	0,923	45 min-poly-2	1,476	0,016	1,684
45 min-ini-3	1,268	0,001	1,012	45 min-poly-3	1,441	0,009	1,327
90 min-ini-1	1,313	0,006	2,581	90 min-poly-1	1,372	0,023	2,836
90 min-ini-2	1,262	0,002	1,52	90 min-poly-2	1,423	0,009	1,009
90 min-ini-3	1,267	0,001	0,994	90 min-poly-3	1,444	0,01	0,989
240 min-ini-1	1,247	0,003	2,858	240 min-poly-1	1,433	0,011	1,255
240 min-ini-2	1,258	0,002	1,795	240 min-poly-2	1,445	0,01	1,125
240 min-ini-3	1,262	0,001	0,975	240 min-poly-3	1,599	0,022	1,69

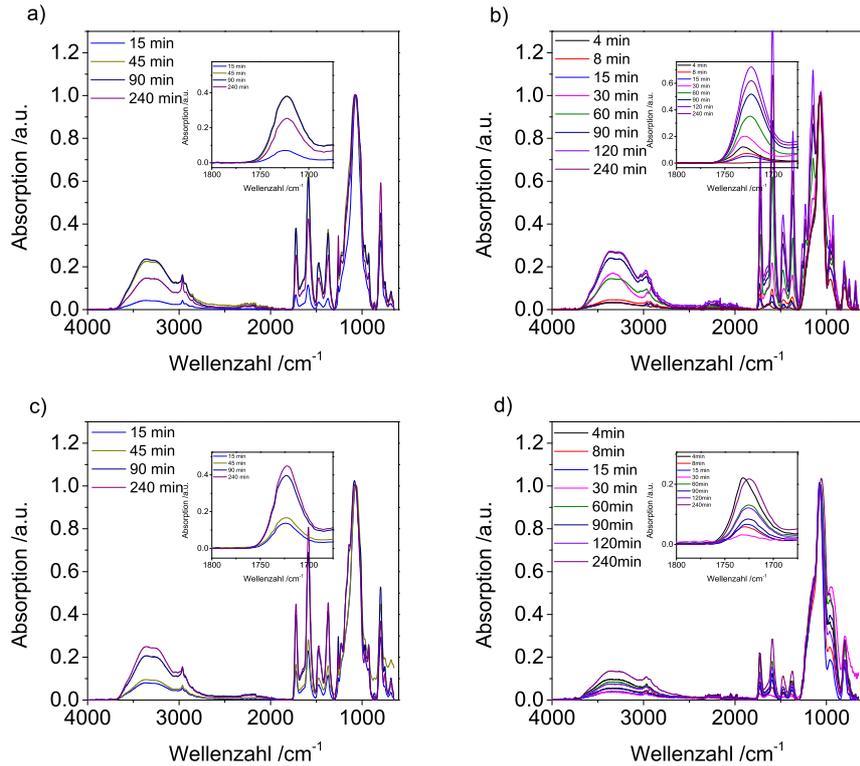


Abbildung A.7.: a, c) IR Spektren von mesoporösem Silica templatiert mit PS-NP b, d) oder Pluronic[®] F127 nach Polymerisation von CBMA 14 (1,3 M) belichtet bei 365 nm für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Dabei sind die Silicafilmen in c, d) mit einem CO₂-Plasma behandelt (Kapitel 4.12). Die Daten sind in Abbildung 5.11 abgebildet.

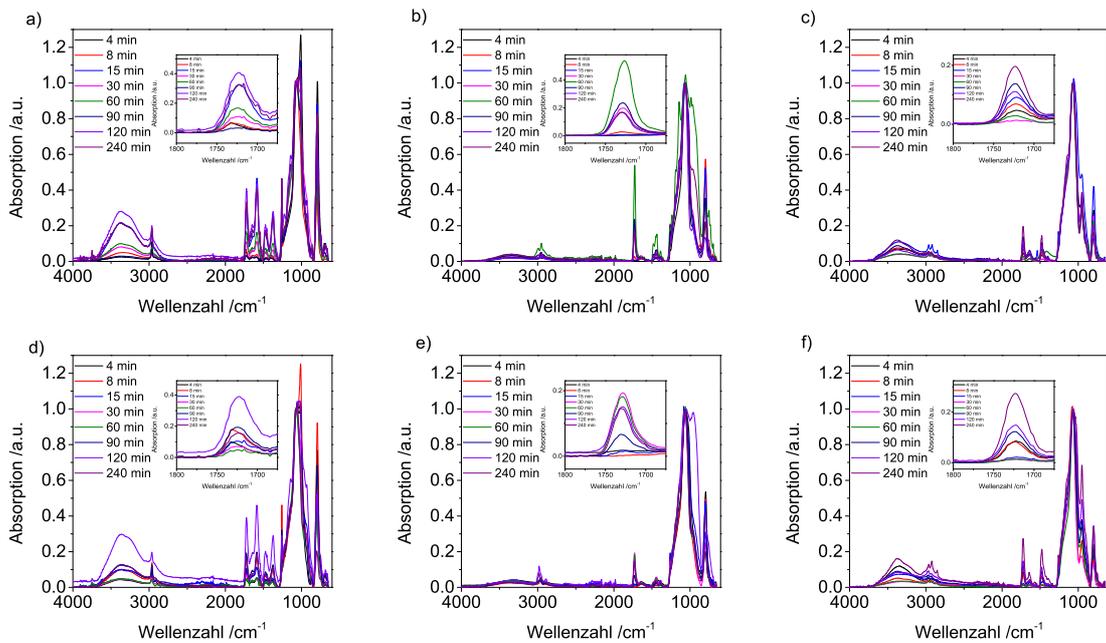


Abbildung A.8.: a, d) IR Spektren von mesoporösem Silica templatiert mit Pluronic[®] F127 nach Polymerisation von CBMA 14 pH 4-5 b, e) MMA und c, f) METAC (1,3 M) belichtet bei 365 nm für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Dabei sind die Silicafilmen in d, e, f) mit einem CO₂-Plasma behandelt (Kapitel 4.12). Die Daten sind in Abbildung 5.20 dargestellt.

Zur Überprüfung, ob die Polymerisation an einer planaren Oberfläche kontrolliert ablaufen würde, wird die Polymerisation auch an einem Siliziumwafer durchgeführt (Abbildung A.9). Dabei nimmt die Polymermenge für MMA linear mit der Polymerisationszeit zu, allerdings stützt sich diese Annahme stark auf den Wert bei 240 Minuten der einen großen Fehlerbalken (Abbildung A.9, orange) besitzt. Bei CBMA 14 bei pH 4-5 sind die Fehlerbalken zu groß um von einer linearen Zunahme der Schichtdicke zu sprechen (Abbildung A.9, pink). Die erreichten Schichtdicken nach 240 Minuten beträgt im Fall von MMA 35 nm (Abbildung A.9, orange) und entspricht der Schichtdicke, die bei der Polymerisation an mesoporösen Silica erreicht wird (Abbildung 5.12 b, orange). Bei CBMA 14 bei pH 4-5 nimmt die Schichtdicke nur auf 25 nm zu (Abbildung 5.12 c, pink) und liegt damit unter dem Wert der bei CBMA 14 bei pH 8-9 (0,3 M CBMA 14) erreicht wird, denn dort wird eine Schichtdickenzunahme von 50 nm gemessen (Abbildung 5.7 c, schwarze Quadrate). So zeigt sich, dass die Polymerisation an der planaren Oberfläche eher linear verläuft (Abbildung 5.12 c) aber an mesoporösen Silica die Polymerisation in den Poren (Abbildung 5.12 b) und an der äußeren Oberfläche (Abbildung 5.12 a, Ausnahme CBMA 14 pH 8-9) exponentiell verläuft. Das lässt darauf schließen, dass bei planaren Oberflächen die Polymerisation gesteuert werden kann, aber bei mesoporösen Silica im Fall von MMA und CBMA 14 bei pH 4-5 die Polymerisation an der inneren und äußeren Oberfläche gleichzeitig startet aber nach wenigen Minuten abgebrochen wird.

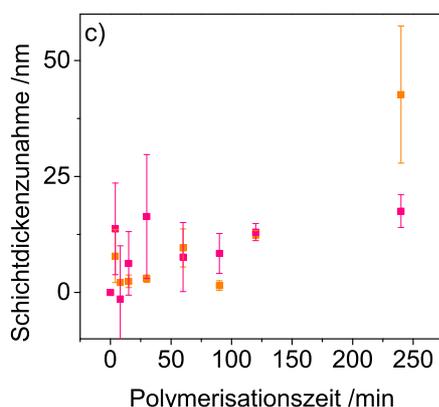


Abbildung A.9.: Zunahme der Schichtdicke mit der Polymerisationszeit für ein planaren Siliziumwafer der mit MMA (orange) und CBMA 14 bei pH 4-5 (pink) polymerisiert wird.

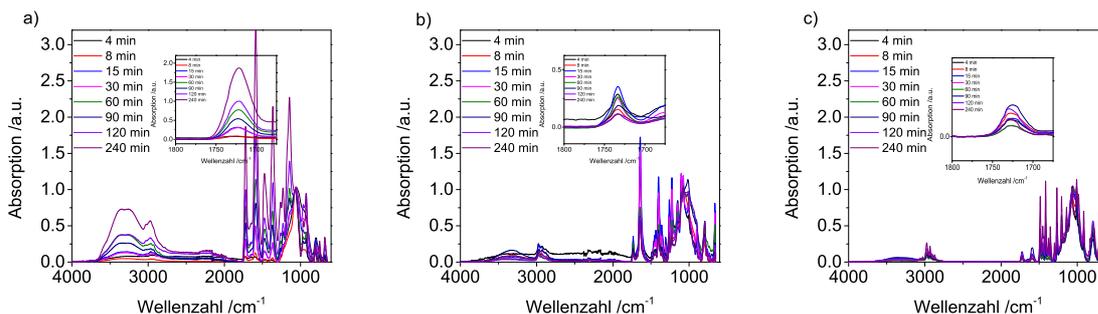
Tabelle A.11.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von CBMA 14 bei pH 4-5 (1,3 M) mittels SBDC 3 (Anbindung bei Raumtemperatur) für mesoporöses Silica templatiert bei Pluronic® F127 für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.21 dargestellt.

Probe	Schichtdicke /nm	Fehler Schichtdicke	Brechungsindex /a.u.	Fehler Brechungsindex	RMSE
mesoporös	190,3	0,4	1,304	0,001	1,576
4 min-ini-1	217,3	6,1	1,59	0,029	2,173
4 min-ini-2	179	22,6	1,24	0,066	39,401
4 min-ini-3	234,5	9,2	1,249	0,017	13,679
8 min-ini-1	170	0,3	1,297	0,001	0,869
8 min-ini-2	184,6	0,1	1,314	0,001	4,333
8 min-ini-3	170,6	0,4	1,319	0,001	1,545
15 min-ini-1	202,4	0,6	1,298	0,001	1,542
15 min-ini-2	199,5	1	1,315	0,003	2,366

15 min-ini-3	214,5	8	1,276	0,017	16,175
30 min-ini-1	194,5	0,4	1,317	0,001	1,102
30 min-ini-2	187,2	0,7	1,32	0,002	3,452
30 min-ini-3	167,8	0,2	1,35	0,001	1,307
60 min-ini-1	192,2	1	1,298	0,003	2,765
60 min-ini-2	199,2	0,4	1,312	0,001	1,039
60 min-ini-3	238,5	4,8	1,248	0,009	6,452
90 min-ini-1	202,7	0,2	1,319	0,0	0,316
90 min-ini-2	200,5	1	1,337	0,003	1,91
90 min-ini-3	182,9	0,4	1,329	0,001	2,698
120 min-ini-1	198,4	0,6	1,334	0,002	1,23
120 min-ini-2	206,9	0,8	1,403	0,003	0,902
120 min-ini-3	274,3	12,4	1,237	0,021	11,108
240 min-ini-1	195,3	0,2	1,332	0,0	0,401
240 min-ini-2	188,8	0,3	1,322	0,001	1,304
240 min-ini-3	331,8	5,5	1,174	0,006	4,696
4 min-poly-1	254,3	2,9	1,419	0,017	8,174
4 min-poly-2	287,1	6,7	1,3	0,02	15,486
4 min-poly-3	288,6	2,4	1,3	0,014	5,574
8 min-poly-1	202,3	3,3	1,36	0,01	4,885
8 min-poly-2	223,1	0,7	1,395	0,003	0,608
8 min-poly-3	212,7	1,6	1,39	0,005	1,718
15 min-poly-1	214	0,4	1,392	0,001	0,398
15 min-poly-2	212,8	0,5	1,421	0,002	0,429
15 min-poly-3	262,8	6,2	1,384	0,02	2,467
30 min-poly-1	230,1	0,3	1,432	0,001	0,31
30 min-poly-2	205,2	0,6	1,433	0,002	0,588
30 min-poly-3	183,8	0,5	1,457	0,002	0,771
60 min-poly-1	222,7	2,8	1,389	0,01	2,543
60 min-poly-2	211,9	0,7	1,435	0,003	0,625
60 min-poly-3	225	2,4	1,399	0,009	1,926
90 min-poly-1	282,7	19,6	1,32	0,054	8,664
90 min-poly-2	220,2	0,8	1,441	0,003	0,524
90 min-poly-3	210,2	1,8	1,499	0,008	1,068
120 min-poly-1	218	6,3	1,506	0,006	4,019
120 min-poly-2	232,9	10,3	1,503	0,042	3,822
120 min-poly-3	300	14,2	1,324	0,006	7,444
240 min-poly-1	204,1	3,7	1,506	0,018	2,419
240 min-poly-2	213,6	1,4	1,437	0,006	1,149
240 min-poly-3	283,9	6,3	1,377	0,016	2,193

Tabelle A. 12.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von CBMA 14 bei pH 4-5 (1,3 M) mittels SBDC 3 (Anbindung bei Raumtemperatur) für Siliziumwafer, die bei der Polymerisation der Pluronic® F127 templatierten Filme dabei lagen, für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.21 dargestellt.

Probe	Schicht- dick /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE	Probe	Schicht- dicke /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE
4 min-ini-1	32,2	2,3	9,256	4 min-poly-1	57,3	6,1	19
4 min-ini-2	24,2	0,9	3,954	4 min-poly-2	31,9	1,7	7,028
4 min-ini-3	10,3	0,6	3,87	4 min-poly-3	18,6	0,6	2,829
8 min-ini-1	3,4	0,1	0,927	8 min-poly-1	10,1	0,4	2,215
8 min-ini-2	47,1	1,5	4,913	8 min-poly-2	37,6	0,8	3,098
8 min-ini-3	8,2	4,9	31,058	8 min-poly-3	185,4	5,2	17,137
15 min-ini-1	8,9	0,9	5,647	15 min-poly-1	13,1	0,8	4,554
15 min-ini-2	4,8	0,2	1,516	15 min-poly-2	18,7	1	4,71
15 min-ini-3	19,2	1,7	8,095	15 min-poly-3	19,9	1,9	9,154
30 min-ini-1	23,1	0,9	4,21	30 min-poly-1	30	2,4	9,966
30 min-ini-2	33,6	3,6	14,249	30 min-poly-2	59,4	8,5	25,049
30 min-ini-3	59	8,1	23,545	30 min-poly-3	185,9	5,9	19,25
60 min-ini-1	8,9	0,6	3,672	60 min-poly-1	14,4	0,9	5,17
60 min-ini-2	8,3	0,4	2,563	60 min-poly-2	9,8	0,5	3,195
60 min-ini-3	7,5	0,6	4,227	60 min-poly-3	23,4	1,5	7,022
90 min-ini-1	22,7	1,7	7,781	90 min-poly-1	26,4	1,1	4,947
90 min-ini-2	11,1	0,6	3,622	90 min-poly-2	20,6	0,9	3,302
90 min-ini-3	3,4	0,1	0,798	90 min-poly-3	15,5	0,7	3,64
120 min-ini-1	10	0,8	3,809	120 min-poly-1	24,3	1,1	4,947
120 min-ini-2	9	2,4	16,055	120 min-poly-2	20,7	0,9	3,302
120 min-ini-3	27,3	0,3	1,309	120 min-poly-3	15,5	0,7	3,64
240 min-ini-1	4,9	0,3	2,252	240 min-poly-1	26,2	0,9	3,894
240 min-ini-2	16,6	0,6	3,307	240 min-poly-2	30,9	1,4	4,149
240 min-ini-3	16,5	3,2	12,561	240 min-poly-3	33,5	3,7	14,637



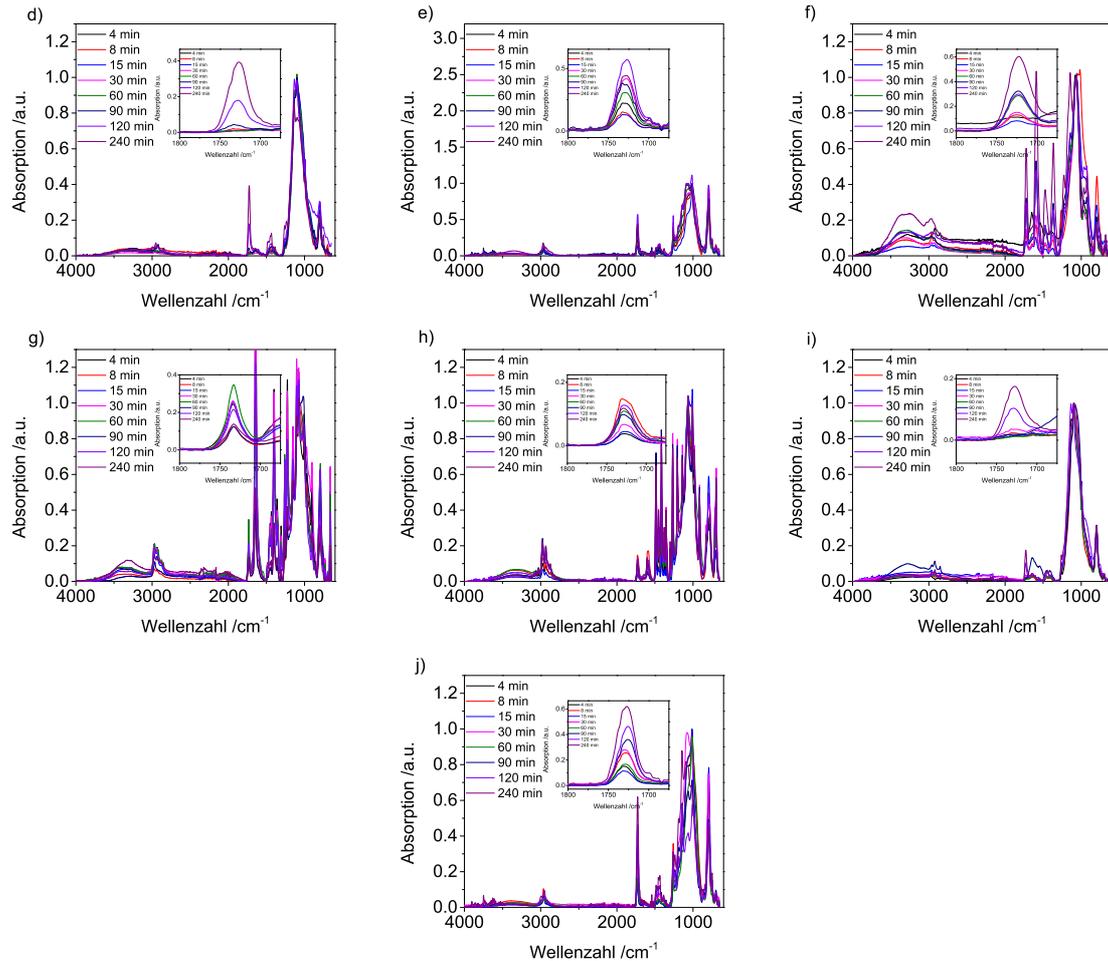


Abbildung A.10.: a, b, c, f, g, h) IR Spektren von mesoporösem Silica templatiert mit Pluronic® F127 nach Polymerisation von CBMA 14 und d, e, i, j) MMA (1,3 M) belichtet bei 365 nm für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. a, d, f, i) Dabei wird der Iniferter SBDC 3 bzw. DHTD 8 an der Oberfläche bei 70°C angebunden oder zu der Monomerlösung dazugegeben (c, e, h, j) SBDC 3, b, g) DHTD 8) Die Silicafilmen in f, g, h, i, j) sind mit einem CO₂-Plasma behandelt (Kapitel 4.12). Die Daten sind in Abbildung 5.23 dargestellt.

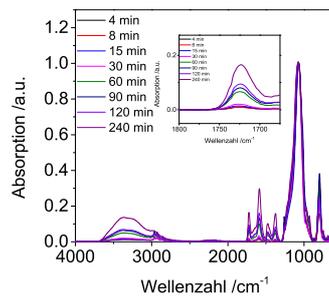


Abbildung A.11.: IR Spektren von porösem Silica templatiert mit PS-NP nach Polymerisation von CBMA 14 (1,3 M) belichtet bei 365 nm für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Dabei wird der Iniferter SBDC 3 an der Oberfläche bei 70°C angebunden und die Silicafilmen sind mit einem CO₂-Plasma behandelt (Kapitel 4.12). Die Daten sind in Abbildung 5.24 dargestellt.

Tabelle A.13.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von CBMA 14 (1,3 M) mittels SBDC 3 (70°C) für Siliziumwafer, die bei der Polymerisation der PS-NP templatierten Filme dabei lagen, für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.24 dargestellt.

Probe	Schicht- dick /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE	Probe	Schicht- dicke /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE
4 min-ini-1	4,8	0,1	0,634	4 min-poly-1	8,9	0,1	0,528
4 min-ini-2	13,2	0,6	3,285	4 min-poly-2	8,8	0,1	0,448
4 min-ini-3	29,2	2,6	10,709	4 min-poly-3	24,9	1,5	6,494
8 min-ini-1	10,6	0,5	2,973	8 min-poly-1	20,5	0,3	1,304
8 min-ini-2	2,5	0,2	1,815	8 min-poly-2	7,7	0,1	0,662
8 min-ini-3	6,5	0,3	2,425	8 min-poly-3	14,7	0,4	1,949
15 min-ini-1	2,2	0,3	2,776	15 min-poly-1	9,6	0,2	1,317
15 min-ini-2	6,4	0,6	4,337	15 min-poly-2	10,7	0,4	2,279
15 min-ini-3	12,9	0,9	4,937	15 min-poly-3	21,5	0,8	3,554
30 min-ini-1	35,8	2,9	11,94	30 min-poly-1	28,7	1,4	5,841
30 min-ini-2	32,4	0,6	2,391	30 min-poly-2	21,2	0,3	1,302
30 min-ini-3	37,2	1,5	5,738	30 min-poly-3	32,4	1,2	4,717
60 min-ini-1	5,5	0,3	2,333	60 min-poly-1	27,2	0,6	2,402
60 min-ini-2	13,2	0,7	4,117	60 min-poly-2	19,9	0,6	2,666
60 min-ini-3	5,7	0,2	1,502	60 min-poly-3	23,3	0,9	4,205
90 min-ini-1	18,8	0,4	1,802	90 min-poly-1	47,1	1	3,356
90 min-ini-2	2,1	0,1	0,806	90 min-poly-2	18,9	0,1	0,641
90 min-ini-3	27,2	0,7	3,16	90 min-poly-3	60,4	1,2	3,493
120 min-ini-1	4,6	0,1	0,656	120 min-poly-1	52,4	2	6,341
120 min-ini-2	46,3	1,6	5,205	120 min-poly-2	47,5	2,3	7,587
120 min-ini-3	38,1	0,5	1,82	120 min-poly-3	49,8	0,9	2,887
240 min-ini-1	10	0,3	2,124	240 min-poly-1	25,9	1	4,23
240 min-ini-2	14,5	0,6	3,11	240 min-poly-2	32	0,6	2,372
240 min-ini-3	16,5	0,5	2,48	240 min-poly-3	63,8	2,3	6,866

Tabelle A.14.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von CBMA 14 (1,3 M) mittels SBDC 3 (70°C) für Siliziumwafer, die bei der Polymerisation der Pluronic® F127 templatierten Filme dabei lagen, für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.24 dargestellt.

Probe	Schicht- dick /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE	Probe	Schicht- dicke /nm	Fehler Schicht- dicke	RMSE
4 min-ini-1	3,3	0,1	0,515	4 min-poly-1	5,6	0,1	0,404
4 min-ini-2	3	0	0,408	4 min-poly-2	4,9	0,1	0,461
4 min-ini-3	4,3	0,1	1,035	4 min-poly-3	8,6	0,3	1,973
8 min-ini-1	2,8	0,1	1,365	8 min-poly-1	6,9	0,2	1,505
8 min-ini-2	1,2	0	0,34	8 min-poly-2	8,4	0,2	1,171
8 min-ini-3	2,8	0,1	0,567	8 min-poly-3	10,9	0,1	0,765
15 min-ini-1	4,1	0	0,389	15 min-poly-1	23,5	0,4	1,62
15 min-ini-2	2,5	0	0,409	15 min-poly-2	12,9	0,1	0,747
15 min-ini-3	3,1	0,1	1,445	15 min-poly-3	17,7	0,3	1,444

30 min-ini-1	2,8	0,1	0,504	30 min-poly-1	9,9	0,4	2,618
30 min-ini-2	6,3	0	0,115	30 min-poly-2	12,1	0,4	2,152
30 min-ini-3	3,9	0,1	1,183	30 min-poly-3	11,3	0,1	0,415
60 min-ini-1	8,4	0,1	0,624	60 min-poly-1	20	0,5	2,618
60 min-ini-2	9,8	0,1	0,801	60 min-poly-2	15,4	0,4	2,156
60 min-ini-3	9,5	0,2	1,126	60 min-poly-3	15,2	0,4	2,203
90 min-ini-1	9,6	0,3	2,136	90 min-poly-1	40,7	0,4	1,461
90 min-ini-2	8,3	0,2	1,134	90 min-poly-2	43,3	0,5	1,706
90 min-ini-3	5	0,1	1,112	90 min-poly-3	28,8	0,3	1,455
120 min-ini-1	8,7	0,2	1,59	120 min-poly-1	85,7	1,2	4,348
120 min-ini-2	8,5	0,1	0,601	120 min-poly-2	89	0,6	2,16
120 min-ini-3	6,4	0,1	0,913	120 min-poly-3	102,9	0,5	3,434
240 min-ini-1	13,1	0,1	0,684	240 min-poly-1	161	0,9	6,386
240 min-ini-2	4,3	0,1	0,868	240 min-poly-2	192,8	0,6	1,791
240 min-ini-3	5,4	0,1	0,405	240 min-poly-3	165,1	0,5	2,819

Tabelle A.15.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von CBMA 14 (1,3 M) mittels SBDC 3, welches bei 70°C angebunden wurde, für mesoporöses Silica templatiert mit Pluronic® F127 für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.25 dargestellt.

Probe	Schichtdicke /nm	Fehler Schichtdicke	Brechungsindex /a.u.	Fehler Brechungsindex	RMSE
mesoporös	176,4	0,3	1,297	0,001	1,053
4 min-ini-1	174,6	0,4	1,297	0,002	1,615
4 min-ini-2	178,3	0,3	1,295	0,001	1,159
4 min-ini-3	176,3	0,2	1,297	0,001	0,685
8 min-ini-1	174,7	0,2	1,308	0,001	0,953
8 min-ini-2	183,8	0,2	1,304	0,001	1,034
8 min-ini-3	179,9	0,2	1,301	0,001	0,875
15 min-ini-1	270,4	8	1,233	0,013	7,839
15 min-ini-2	183,8	0,1	1,314	0,0	1,236
15 min-ini-3	179,9	0,9	1,332	0,003	3,392
30 min-ini-1	174,4	0,4	1,324	0,001	2,079
30 min-ini-2	191	0,6	1,317	0,002	2,082
30 min-ini-3	179,4	0,4	1,298	0,001	1,623
60 min-ini-1	173	0,5	1,312	0,002	2,186
60 min-ini-2	179,8	0,3	1,302	0,001	1,489
60 min-ini-3	179,2	0,7	1,287	0,002	2,302
90 min-ini-1	166,9	0,8	1,29	0,003	2,522
90 min-ini-2	173,3	0,1	1,284	0,0	0,378
90 min-ini-3	164,2	0,2	1,285	0,001	0,595
120 min-ini-1	167,2	0,2	1,329	0,001	0,943
120 min-ini-2	168,7	0,2	1,332	0,001	0,903
120 min-ini-3	160,6	0,3	1,32	0,001	1,27
240 min-ini-1	166,8	0,2	1,343	0,001	1,212

240 min-ini-2	172,5	0,2	1,328	0,001	0,942
240 min-ini-3	170,6	0,5	1,336	0,0	6,155
4 min-poly-1	170,4	0,8	1,295	0,011	6,711
4 min-poly-2	171,9	0,9	1,295	0,013	7,95
4 min-poly-3	163,1	1,5	1,297	0,019	10,895
8 min-poly-1	203,8	1,3	1,338	0,004	2,145
8 min-poly-2	212,6	2,1	1,349	0,006	2,633
8 min-poly-3	210,4	1,7	1,368	0,005	2,051
15 min-poly-1					
15 min-poly-2	178,6	0,7	1,314	0,023	10,733
15 min-poly-3	169,7	0,6	1,334	0,015	6,309
30 min-poly-1	238	1,4	1,42	0,039	3,961
30 min-poly-2	223,1	1,5	1,42	0,018	3,837
30 min-poly-3	218,8	1,5	1,39	0,022	3,674
60 min-poly-1	174,5	0,84	1,33	0,006	6,181
60 min-poly-2	200,5	0,9	1,34	0,009	4,708
60 min-poly-3	183,9	0,7	1,33	0,013	12,566
90 min-poly-1					
90 min-poly-2	224,5	7,1	1,7	0,037	2,941
90 min-poly-3	251	0,6	1,7	0,047	3,264
120 min-poly-1	214	1,7	1,42	0,013	4,338
120 min-poly-2	217,7	1,5	1,43	0,011	03,919
120 min-poly-3	206,7	1,9	1,42	0,019	5,177
240 min-poly-1	201	3,7	1,458	0,015	3,492
240 min-poly-2	258,3	11,1	1,381	0,036	4,81
240 min-poly-3	201,5	3,7	1,419	0,014	4,191

Tabelle A.16.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von CBMA 14 (1,3 M) mittels SBDC 3 (Anbindung bei Raumtemperatur) und SBDC 3 in Lösung für mesoporöses Silica templatiert mit Pluronic® F127 für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.25 dargestellt.

Probe	Schichtdicke /nm	Fehler Schichtdicke	Brechungsindex /a.u.	Fehler Brechungsindex	RMSE
mesoporös	190,3	0,4	1,304	0,001	1,576
4 min-ini-1	193,7	2,4	1,327	0,007	5,119
4 min-ini-2	191,6	0,3	1,301	0,001	1,307
4 min-ini-3	189,5	0,5	1,298	0,002	2,532
8 min-ini-1	194,1	0,7	1,31	0,002	2,299
8 min-ini-2	183,9	0,2	1,313	0,001	3,466
8 min-ini-3	167,4	2,3	1,356	0,009	11,462
15 min-ini-1	260,2	4,2	1,253	0,008	4,235
15 min-ini-2	253,8	4,8	1,275	0,01	4,755
15 min-ini-3	251,5	8,2	1,246	0,014	9,229
30 min-ini-1	205,9	3,8	1,362	0,011	5,131

30 min-ini-2	193,7	3,2	1,371	0,01	5,663
30 min-ini-3	200,1	2,1	1,379	0,007	2,952
60 min-ini-1	267,4	13,4	1,394	0,042	4,903
60 min-ini-2	328,2	9,6	1,211	0,017	6,629
60 min-ini-3	207,7	2,3	1,322	0,006	3,819
90 min-ini-1	211,6	6,7	1,375	0,021	7,683
90 min-ini-2	202,7	3,3	1,345	0,009	5,354
90 min-ini-3	201,5	5,7	1,346	0,016	9,572
120 min-ini-1	167,7	2	1,407	0,008	8,408
120 min-ini-2	199,7	2,4	1,343	0,007	4,307
120 min-ini-3	212,9	4,2	1,413	0,016	3,987
240 min-ini-1	192,1	2,2	1,339	0,006	5,471
240 min-ini-2	199,8	1,8	1,31	0,005	4,402
240 min-ini-3	198,8	1,8	1,322	0,005	4,053
4 min-poly-1	209,2	4,9	1,419	0,0018	4,769
4 min-poly-2	202	0,7	1,382	0,002	0,953
4 min-poly-3	199,3	0,5	1,415	0,002	0,654
8 min-poly-1	210,2	1,1	1,42	0,004	1,007
8 min-poly-2	194,7	0,6	1,496	0,003	0,523
8 min-poly-3	183,3	2,3	1,47	0,01	3,16
15 min-poly-1	270	6,5	1,361	0,004	4,13
15 min-poly-2	263	5,5	1,398	0,002	1.845
15 min-poly-3	261	6,3	367	0,006	4,813
30 min-poly-1	202,9	1,6	1,505	0,008	1,11
30 min-poly-2	204	2,2	1,464	0,009	1,873
30 min-poly-3	218,9	2,8	1,425	0,011	2,114
60 min-poly-1	218,9	16,3	1,699	0,086	6,035
60 min-poly-2	499,7	42	1,416	0,063	32,533
60 min-poly-3	216,5	2,5	1,365	0,007	2,711
90 min-poly-1	224,2	6,4	1,461	0,004	2,872
90 min-poly-2	230	5,2	1,485	0,003	2,288
90 min-poly-3	206	1,9	1,53	0,011	8,796
120 min-poly-1	176,5	2	1,6	0,011	5,243
120 min-poly-2	206,7	0,9	1,5	0,019	2,515
120 min-poly-3	214	0,9	1,466	0,036	2,864
240 min-poly-1	206,7	2,5	1,53	0,012	8,76
240 min-poly-2	203	0,8	1,49	0,009	2,154
240 min-poly-3	207,2	0,6	1,47	0,013	1,67

Tabelle A.17.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von MMA (1,3 M) mittels SBDC 3, welches bei 70°C angebunden wurde, für mesoporöses Silica templatiert mit Pluronic® F127 für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.25 dargestellt.

Probe	Schichtdicke /nm	Fehler Schichtdicke	Brechungsindex /a.u.	Fehler Brechungsindex	RMSE
-------	------------------	---------------------	----------------------	-----------------------	------

mesoporös	168,6	0,3	1,289	0,001	0,965
4 min-ini-1	169,2	0,1	1,336	0,0	0,576
4 min-ini-2	170,5	0,4	1,341	0,002	2,607
4 min-ini-3	155,6	0,2	1,306	0,002	1,75
8 min-ini-1	164,4	0,3	1,29	0,001	0,806
8 min-ini-2	172,1	0,3	1,293	0,001	0,931
8 min-ini-3	169,1	0,3	1,285	0,001	0,819
15 min-ini-1	171,7	0,4	1,308	0,001	1,271
15 min-ini-2	178,3	0,5	1,331	0,001	2,057
15 min-ini-3	173,6	0,8	1,35	0,002	6,106
30 min-ini-1	171,2	0,4	1,304	0,001	1,298
30 min-ini-2	176,2	0,5	1,295	0,002	1,886
30 min-ini-3	171,1	0,7	1,292	0,003	2,471
60 min-ini-1	173,3	0,4	1,302	0,002	1,561
60 min-ini-2	177,9	0,3	1,297	0,001	1,106
60 min-ini-3	171,3	0,4	1,309	0,001	1,397
90 min-ini-1	171,7	0,5	1,313	0,002	2,153
90 min-ini-2	178,7	0,2	1,308	0,001	0,885
90 min-ini-3	176,8	0,2	1,299	0,001	0,944
120 min-ini-1	176,2	0,2	1,3	0,001	0,82
120 min-ini-2	182	0,4	1,307	0,001	1,924
120 min-ini-3	178	0,3	1,31	0,001	1,533
240 min-ini-1	161,8	0,2	1,317	0,001	0,778
240 min-ini-2	169,3	0,1	1,32	0,001	0,597
240 min-ini-3	166,2	0,2	1,318	0,001	0,609
4 min-poly-1	171,5	0,2	1,378	0,001	1,091
4 min-poly-2	174	0,5	1,368	0,002	2,592
4 min-poly-3	151,1	0,6	1,357	0,003	2,635
8 min-poly-1	162,1	0,2	1,335	0,001	0,75
8 min-poly-2	168,8	0,5	1,336	0,002	2,48
8 min-poly-3	172,9	1,2	1,347	0,005	9,888
15 min-poly-1	168,8	0,7	1,333	0,003	3,297
15 min-poly-2	175,1	0,9	1,362	0,003	3,402
15 min-poly-3	164,9	1,9	1,384	0,008	10,194
30 min-poly-1	170,9	0,3	1,346	0,001	2,402
30 min-poly-2	172,8	0,7	1,341	0,003	4,975
30 min-poly-3	165,2	0,8	1,353	0,003	4,543
60 min-poly-1	176,2	0,5	1,33	0,002	3,393
60 min-poly-2	175,2	0,5	1,347	0,001	3,249
60 min-poly-3	183,2	1,7	1,335	0,005	5,104
90 min-poly-1	170,7	0,2	1,346	0,001	1,991
90 min-poly-2	172,4	0,6	1,343	0,002	5,201
90 min-poly-3	170,1	0,9	1,337	0,003	4,774
120 min-poly-1	172,5	0,2	1,331	0,001	1,111
120 min-poly-2	185,6	0,9	1,327	0,002	2,418

120 min-poly-3	172,3	0,8	1,364	0,003	4,581
240 min-poly-1	163,1	0,9	1,419	0,004	4,352
240 min-poly-2	173,6	2,2	1,388	0,008	7,714
240 min-poly-3	168,3	0,9	1,366	0,004	5,708

Tabelle A.18.: Ellipsometrieergebnisse der Polymerisation von MMA (1,3 M) mittels SBDC 3 (Anbindung bei Raumtemperatur), mit SBDC 3 in Lösung, für mesoporöses Silica templatiert mit Pluronic® F127 für die unterschiedlichen Polymerisationszeiten. Für die Fits wurde ein Einschichtmodell verwendet. Die Daten sind in Abbildung 5.25 dargestellt.

Probe	Schichtdicke /nm	Fehler Schichtdicke	Brechungsindex /a.u.	Fehler Brechungsindex	RMSE
mesoporös	192,3	0,2	1,341	0,001	1,034
4 min-ini-1	195,2	1	1,381	0,003	1,594
4 min-ini-2	191,6	2,3	1,369	0,007	4,461
4 min-ini-3	178,6	0,2	1,334	0,001	1,214
8 min-ini-1	194,7	0,5	1,323	0,001	1,311
8 min-ini-2	190,8	0,6	1,314	0,002	2,334
8 min-ini-3	186,7	0,27	1,323	0,002	3,2
15 min-ini-1	182,6	0,5	1,357	0,001	1,489
15 min-ini-2	183,6	0,2	1,342	0,001	0,922
15 min-ini-3	166,4	0,2	1,35	0,001	1,071
30 min-ini-1	181	0,3	1,349	0,001	1,215
30 min-ini-2	178,5	0,5	1,346	0,002	3,018
30 min-ini-3	202,1	12,8	1,369	0,04	14,365
60 min-ini-1	248,6	3,7	1,266	0,007	3,931
60 min-ini-2	269,3	3,2	1,248	0,006	3,051
60 min-ini-3	271,6	3,6	1,258	0,007	3,271
90 min-ini-1	186,1	0,4	1,321	0,001	2,387
90 min-ini-2	187,1	0,1	1,304	0,0	0,93
90 min-ini-3	182,6	0,2	1,322	0,001	1,331
120 min-ini-1	189,4	1,3	1,323	0,004	4,855
120 min-ini-2	197,7	1,9	1,308	0,005	5,473
120 min-ini-3	219,2	4,6	1,319	0,011	5,937
240 min-ini-1	330,2	5,7	1,203	0,021	12,747
240 min-ini-2	225,4	6,7	1,439	0,027	3,874
240 min-ini-3	218	13,5	1,691	0,071	4,85
4 min-poly-1	190,1	2,1	1,412	0,008	3,207
4 min-poly-2	194,4	1,5	1,379	0,005	2,514
4 min-poly-3	181,6	0,5	1,336	0,002	3,036
8 min-poly-1	224,2	7,9	1,482	0,033	3,568
8 min-poly-2	220	13,2	1,529	0,008	6,212
8 min-poly-3	219	5,2	1,346	0,002	5,623
15 min-poly-1	191,6	2,7	1,363	0,008	5,387
15 min-poly-2	220	4,2	1,358	0,004	3,521

15 min-poly-3	204,2	8,2	1,357	0,024	11,928
30 min-poly-1	192,5	2,3	1,401	0,008	3,477
30 min-poly-2	188,5	0,5	1,352	0,001	1,238
30 min-poly-3					
60 min-poly-1	270	8,5	1,313	0,007	5,056
60 min-poly-2	290	4,9	1,259	0,005	3,802
60 min-poly-3	290	25	1,336	0,009	9,639
90 min-poly-1	192,7	4,8	1,604	0,026	2,493
90 min-poly-2	199,7	3,2	1,577	0,016	1,555
90 min-poly-3	226,8	9,1	1,551	0,04	3,252
120 min-poly-1	225	15,2	1,491	0,018	13,597
120 min-poly-2	230,5	8,6	1,417	0,033	5,28
120 min-poly-3	248,6	6,5	1,358	0,021	4,289
240 min-poly-1	340	48,6	1,334	0,008	16,158
240 min-poly-2	240	45,2	1,46	0,004	3,504
240 min-poly-3	237	46,7	1,7	0,23	21,097

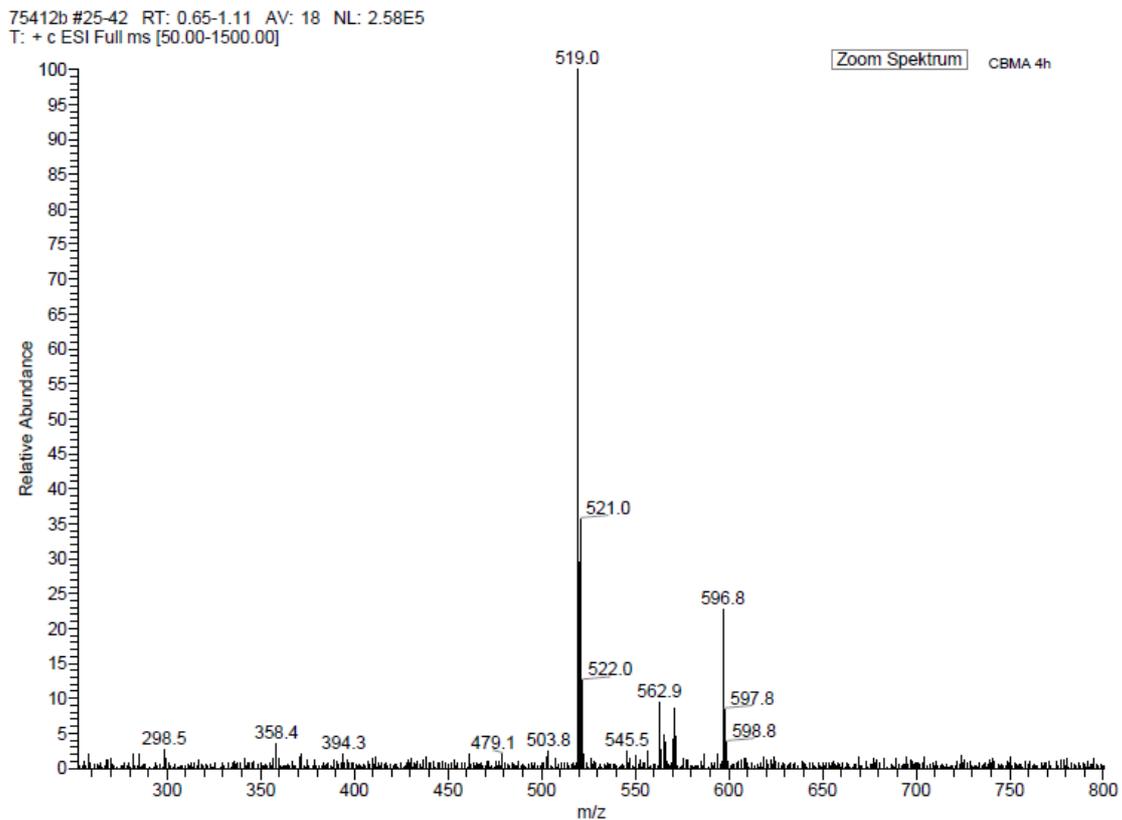


Abbildung A.12.: Aufgenommene Masse der von der Oberfläche abgelösten Polymer nach der Funktionalisierung mit CBMA 14 (1,3 M), wobei der Iniferter SBDC 3 bei 70 °C angebunden wurde. Die Daten sind in Tabelle 5.8 aufgelistet.

75356 #25-35 RT: 2.24-3.44 AV: 11 NL: 3.24E6
T: - c ESI Full ms [50.00-2000.00]

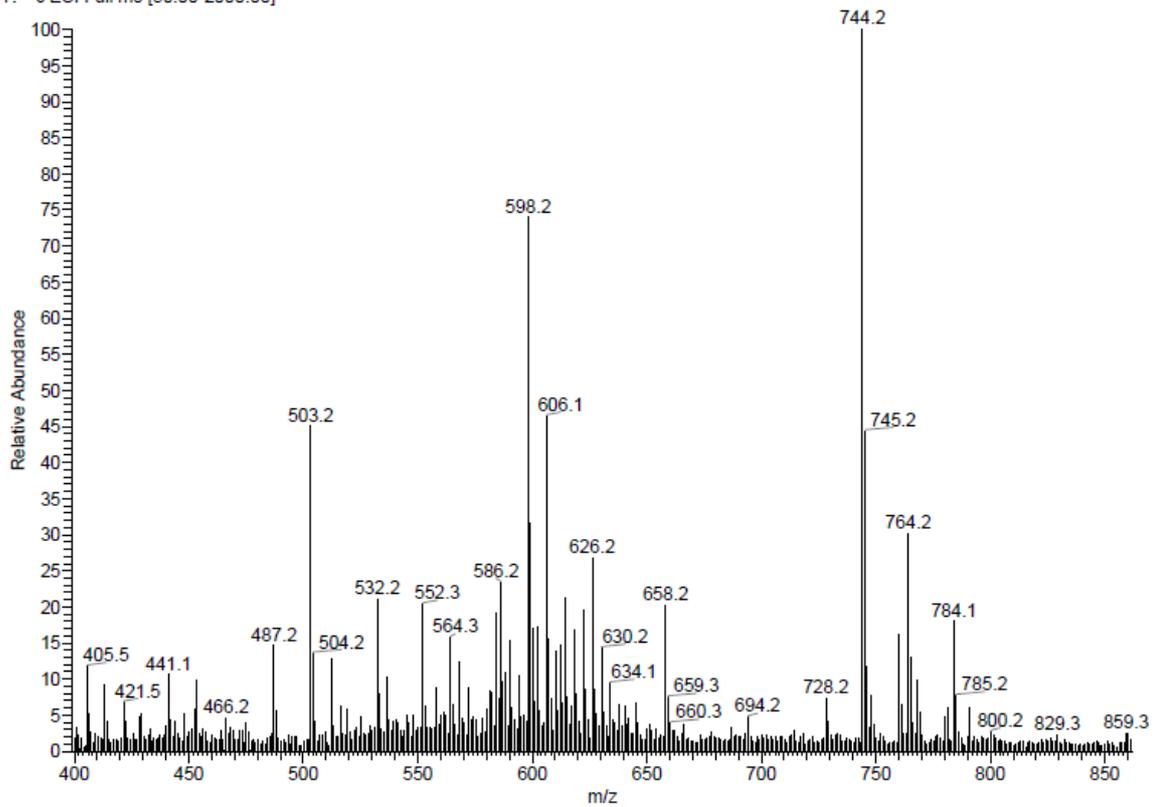
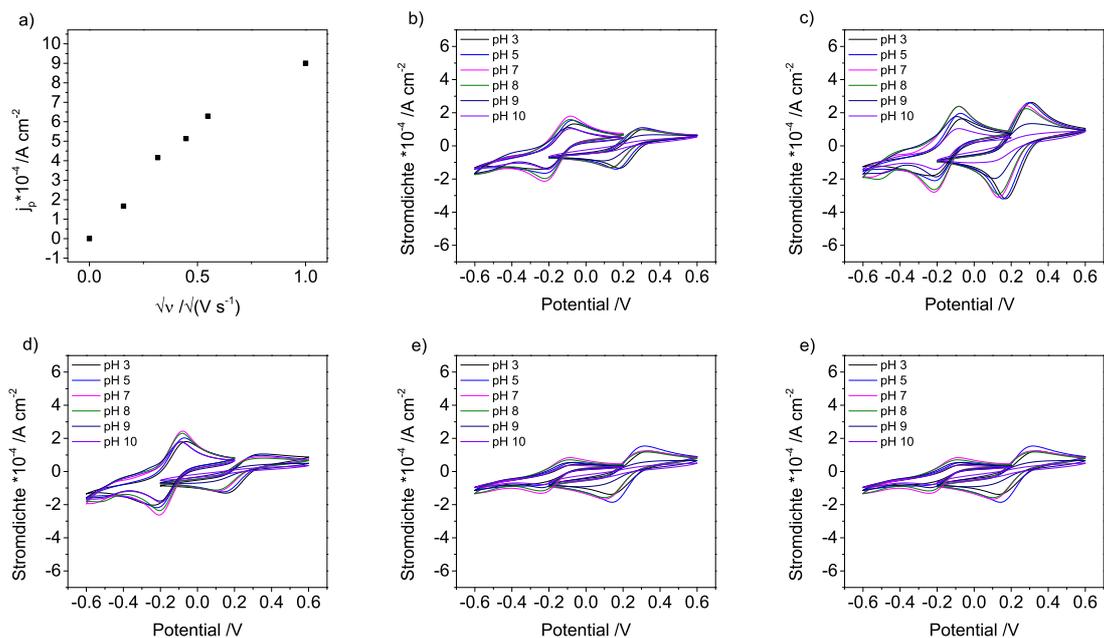


Abbildung A.13.: Aufgenommene Masse der von der Oberfläche abgelösten Polymer nach der Funktionalisierung mit MMA (1,3 M), wobei der Iniferter SBDC 3 bei 70 °C angebunden wurde. Die Daten sind in Tabelle 5.8 aufgelistet.

A.3 Ionische Permselectivität in Abhängigkeit der Porengröße und der Polymerisationszeit



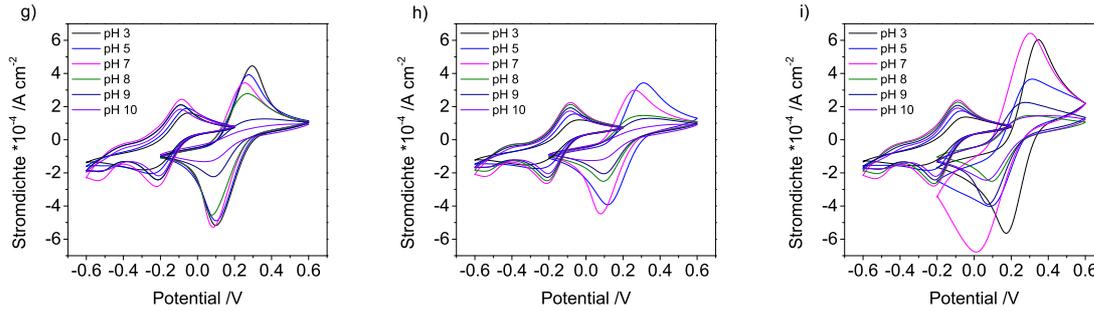


Abbildung A.14.: Cyclovoltammetriemessungen der PS-NP templatierten Silicafilme (SBDC 3 bei Raumtemperatur) die mit CBMA 14 (0,3 M) funktionalisiert werden. a) Dabei wird in der unmodifizierte Film und b-i) die unterschiedlichen Polymerisationszeiten von 4, 8, 15, 30, 60, 90, 120 und 240 Minuten dargestellt. Die Daten sind in Abbildung 5.28 dargestellt.

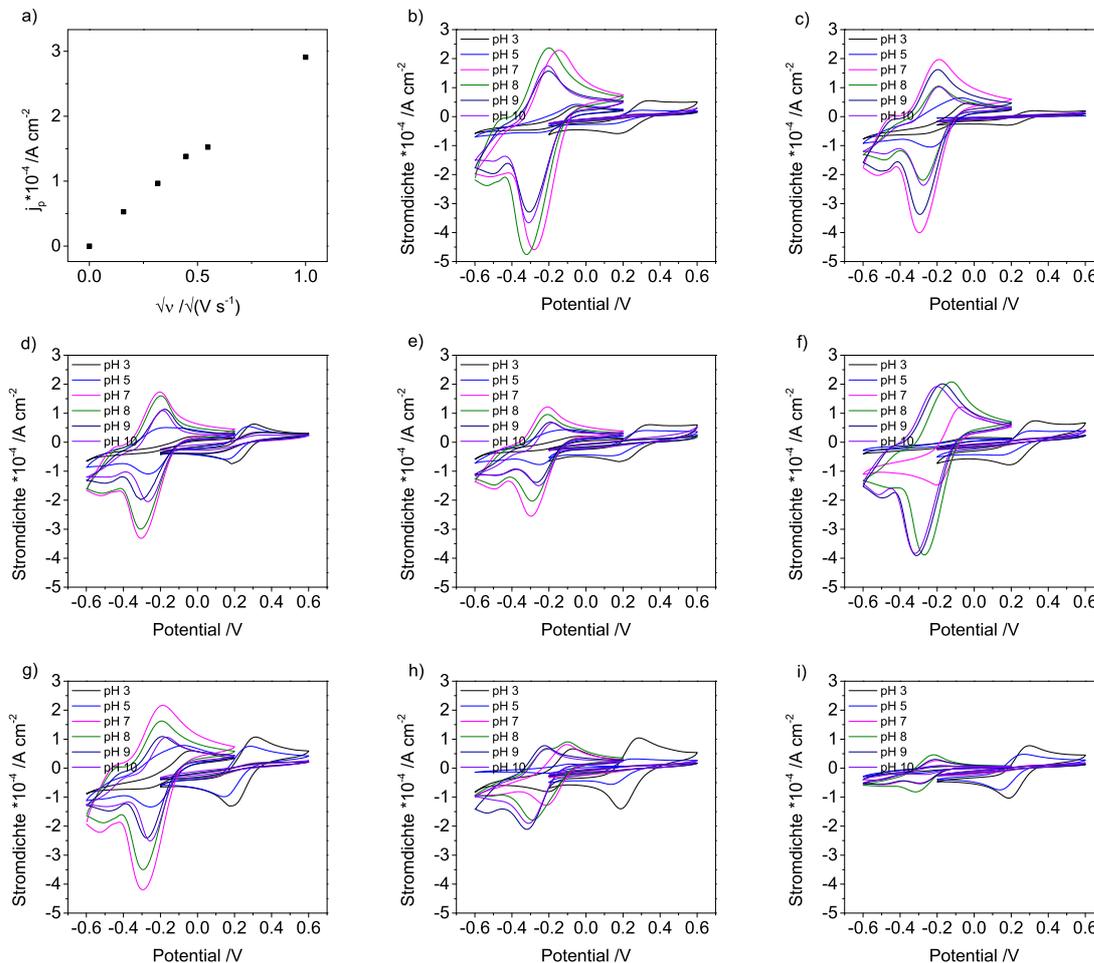


Abbildung A.15.: Cyclovoltammetriemessungen der Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilme (SBDC 3 bei Raumtemperatur) die mit CBMA 14 (0,3 M) funktionalisiert werden. a) Dabei wird der unmodifizierte Film und b-i) die unterschiedlichen Polymerisationszeiten von 4, 8, 15, 30, 60, 90, 120 und 240 Minuten dargestellt. Die Daten sind in Abbildung 5.30 dargestellt.

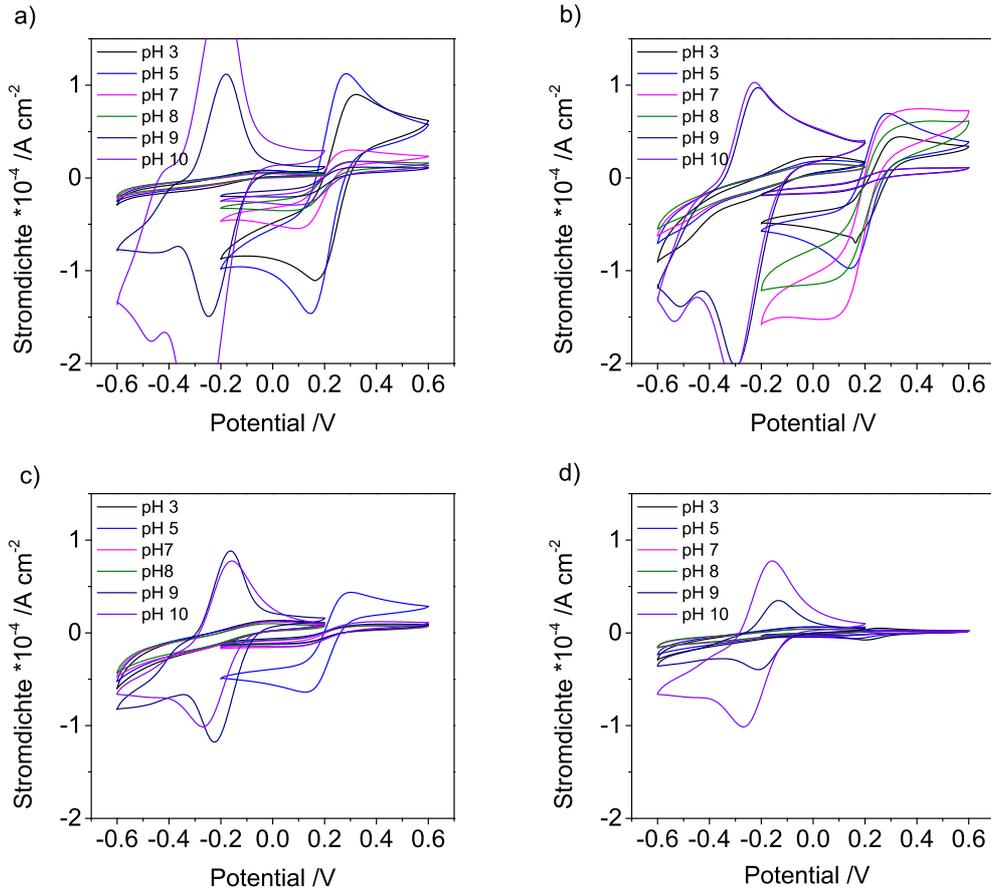
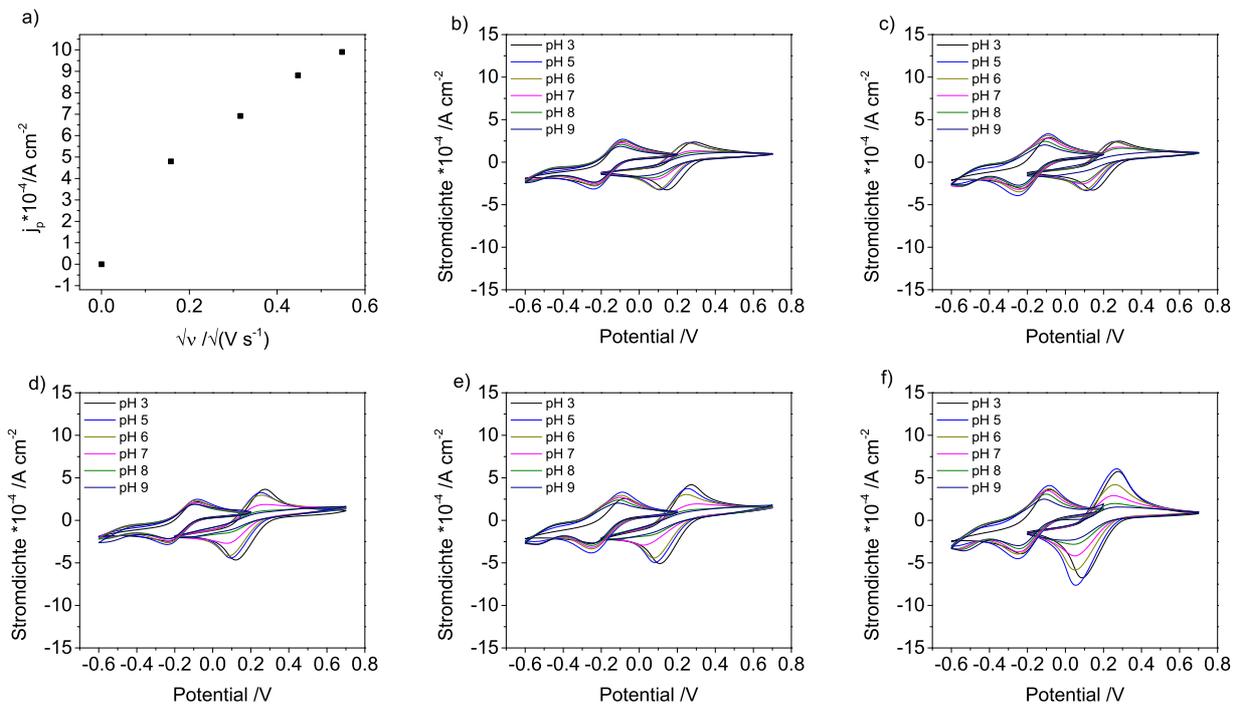


Abbildung A.16.: Cyclovoltammetriemessungen der CTAB templatierten Silicafilme (SBDC 3 bei Raumtemperatur) die mit CBMA 14 (0,3 M) funktionalisiert werden. a) Dabei wird der unmodifizierte Film und b-e) die unterschiedlichen Polymerisationszeiten von 15, 30, 60 und 90 Minuten dargestellt. Die Daten sind in Abbildung 5.32 dargestellt.



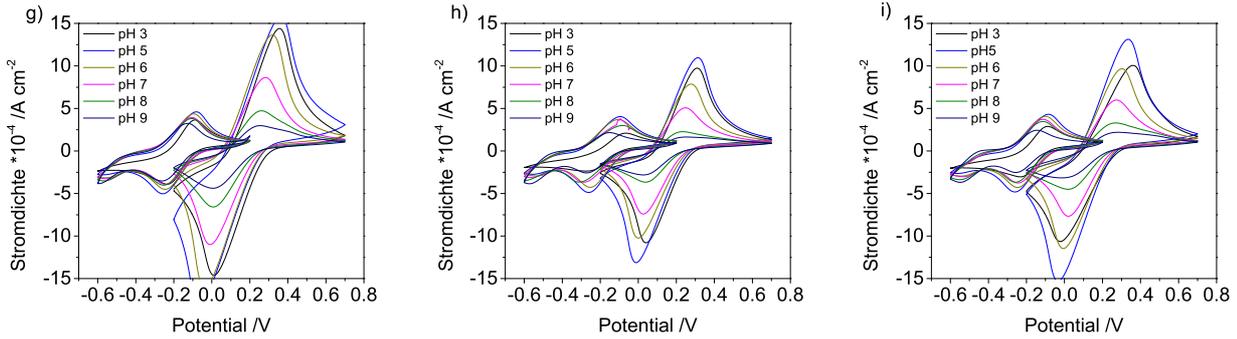


Abbildung A.17.: Cyclovoltammetriemessungen der PS-NP templatierten Silicafilme (SBDC 3 bei 70°C) die mit CBMA 14 (1,3 M) funktionalisiert werden. a) Dabei wird der unmodifizierte Film und b-i) die unterschiedlichen Polymerisationszeiten von 4, 8, 15, 30, 60, 90, 120 und 240 Minuten dargestellt. Die Silicafilme sind mit einem CO₂-Plasma behandelt (Kapitel 4.12). Die Daten sind in Abbildung 5.34 dargestellt.

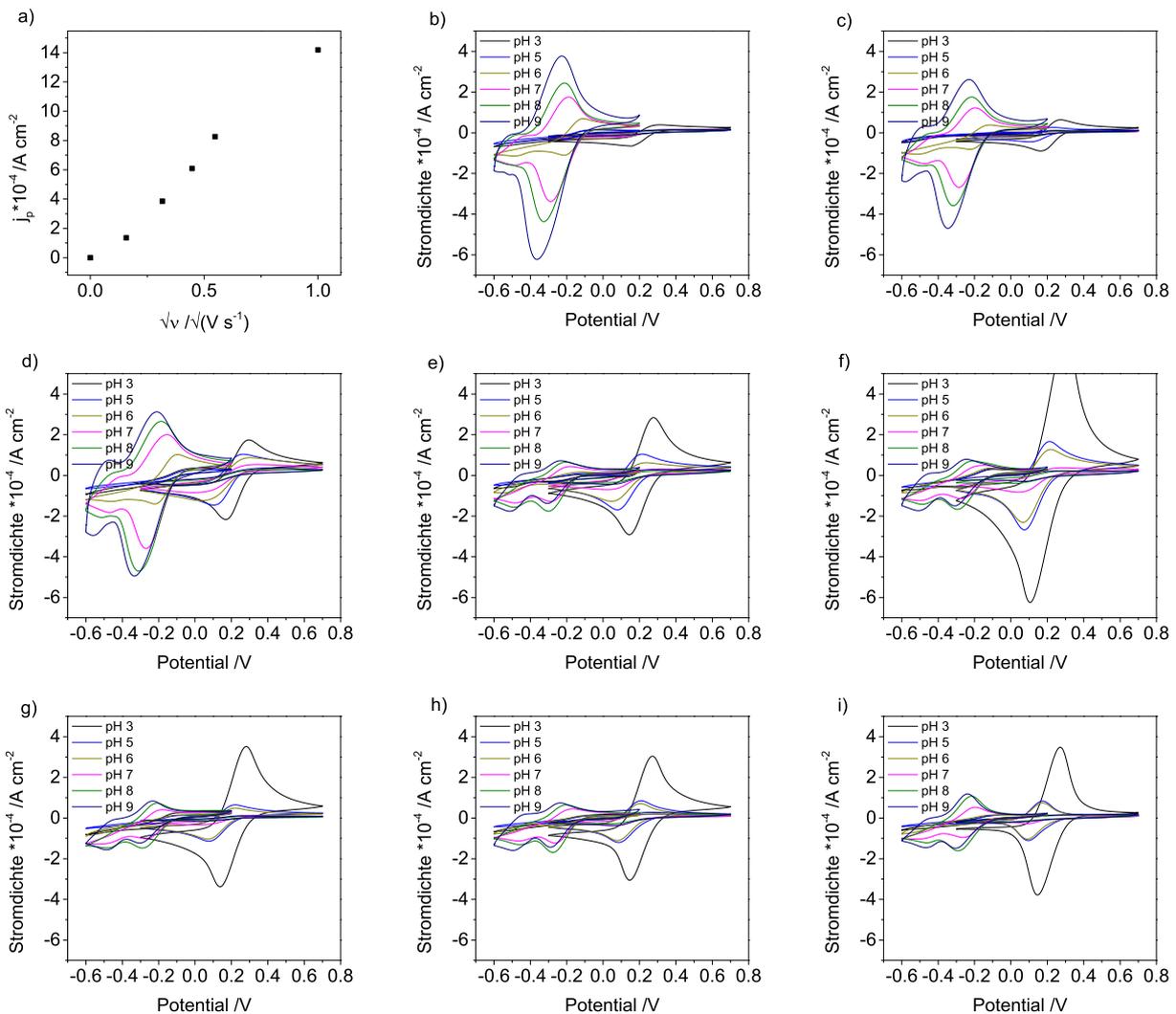


Abbildung A.18.: Cyclovoltammetriemessungen der Pluronic® F127 templatierten Silicafilme (SBDC 3 bei 70°C) die mit CBMA 14 (1,3 M) funktionalisiert werden. a) Dabei wird der unmodifizierte Film und b-i) die unterschiedlichen Polymerisationszeiten von 4, 8, 15, 30, 60, 90, 120 und 240 Minuten dargestellt. Die Silicafilme sind mit einem CO₂-Plasma behandelt (Kapitel 4.12). Die Daten sind in Abbildung 5.36 dargestellt.

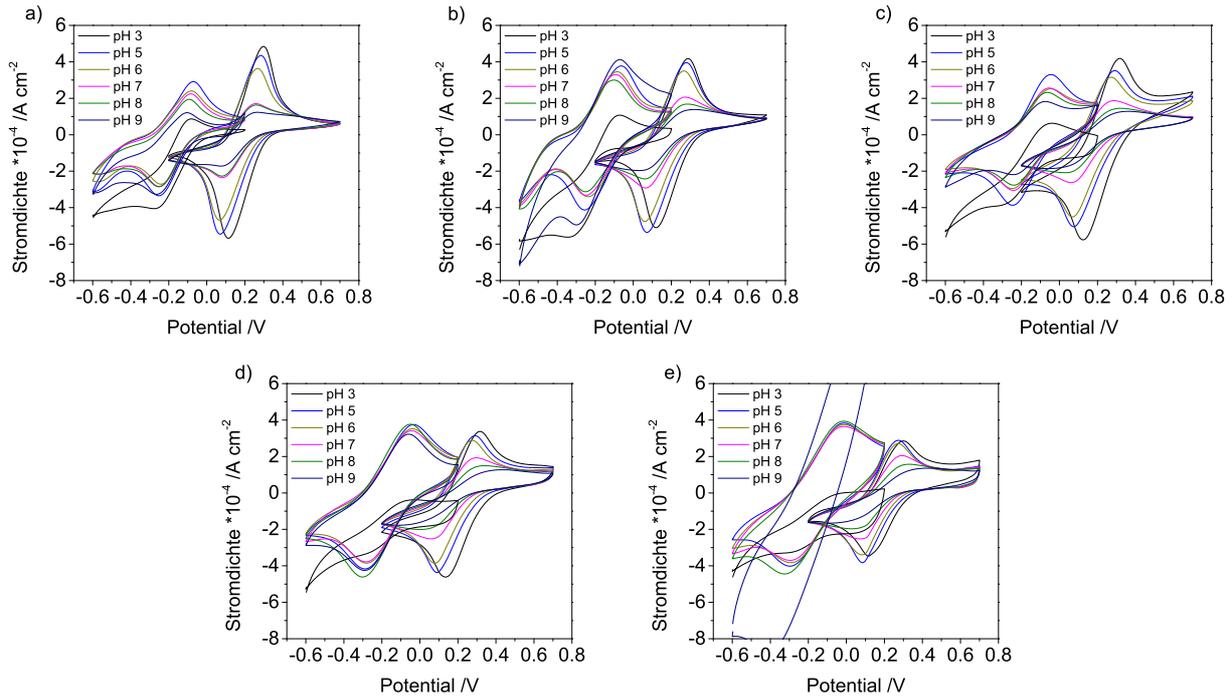


Abbildung A.19.: Cyclovoltammetriemessungen der PS-NP templatierten Silicafilme die mit 3,5-Dimethoxybenzoin geschützten CBMA 14 funktionalisiert werden und danach für die unterschiedlichen Zeiten bei 254 nm belichtet. a) Dabei beträgt die Belichtungszeit 0 b) 5 c) 10 d) 15 und e) 30 Minuten. Die Daten sind in Abbildung 5.47 dargestellt.

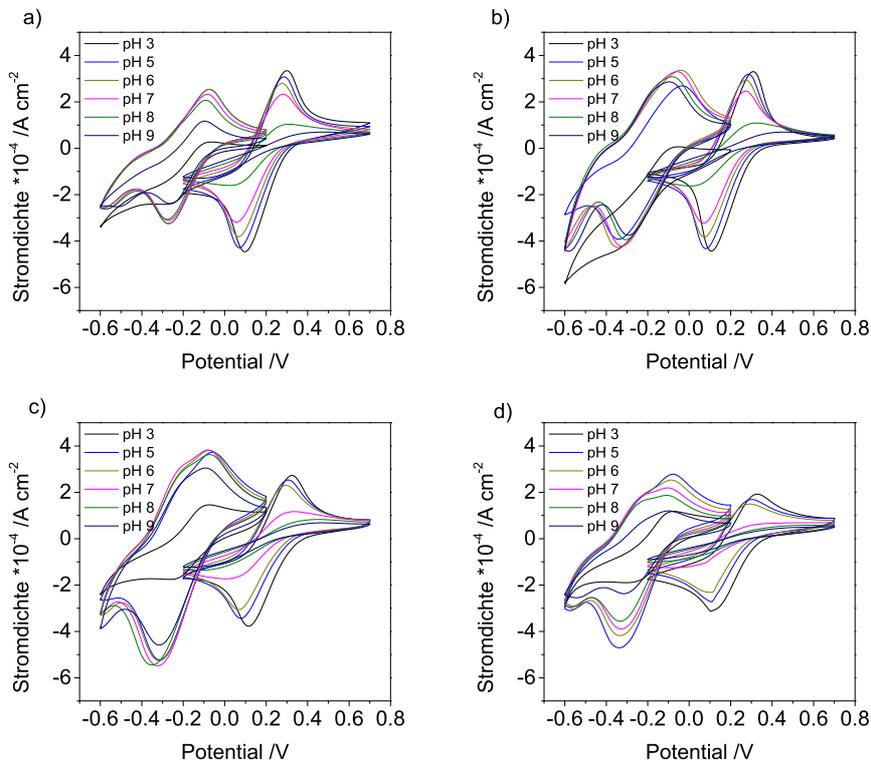


Abbildung A.20.: Cyclovoltammetriemessungen der Pluronic[®] F127 templatierten Silicafilme die mit 3,5-Dimethoxybenzoin geschützten CBMA 14 funktionalisiert werden und danach für die unterschiedlichen Zeiten bei 254 nm belichtet. a) Dabei beträgt die Belichtungszeit 0 b) 5 c) 10 d) 15 und e) 30 Minuten. Die Daten sind in Abbildung 5.48 dargestellt.

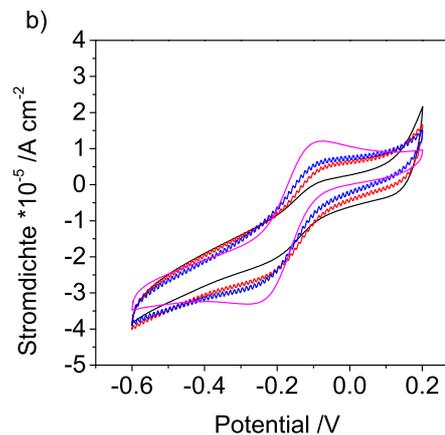
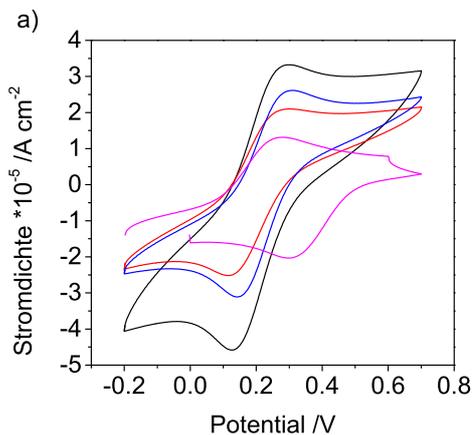
A.4 Der Einfluss von Gegenionen auf die Hydrophobizität, Quellgrad und Porenzugänglichkeit

Tabelle A.19.: Dynamische Kontaktwinkelmessung von polymerfunktionalisierten PMETAC mesoporöses Silica templatiert mit Pluronic® F127 mit den unterschiedlichen Gegenionen (0,1 M). Die Daten sind in Abbildung 5.51 abgebildet.

Gegenion	Advan- ced /°	Advan- ced /°	Advan- ced /°	Rece- ding /°	Rece- ding /°	Rece- ding /°
Wasser	42,02	45,16	47,87	36,52	28,97	27,15
Cl ⁻	61,72	55,01	52,91	36,56	38,65	31,01
SCN ⁻	57,68	69,84	56,3	40,23	36,65	49,37
ClO ₄ ⁻	57,87	70,76	61,28	26,87	52,9	39,79
CF ₃ SO ₃ ⁻	80,29	82,67	89,7	48,57	51,07	59,9
PO ₄ ³⁻	46,51	49,31	45,93	28,07	43,54	40,35

Tabelle A.20.: Kontaktwinkelmessung von polymerfunktionalisierten PMETAC mesoporöses Silica templatiert mit Pluronic® F127 mit Perchlorat und Phosphat. Die Gegenionen werden nach der Messung mit der nächsten Gegenionlösung ausgetauscht. Die Daten sind in Abbildung 5.51 dargestellt.

Gegenion	Kontakt- winkel /°	Kontakt- winkel /°	Kontakt- winkel /°	Kontakt- winkel /°
PO ₄ ³⁻ _1	41,55	49,18	57,01	53,33
ClO ₄ ⁻ _1	70,33	80,94	64,01	73,75
PO ₄ ³⁻ _2	62,18	48,08	57,25	60,2
ClO ₄ ⁻ _2	62,67	65,88	67,65	72,35
PO ₄ ³⁻ _3	50,18	53,0	45,11	58,1
ClO ₄ ⁻ _3	75,48	75,78	70,85	64,9
PO ₄ ³⁻ _4	47,55	57,6	58,17	



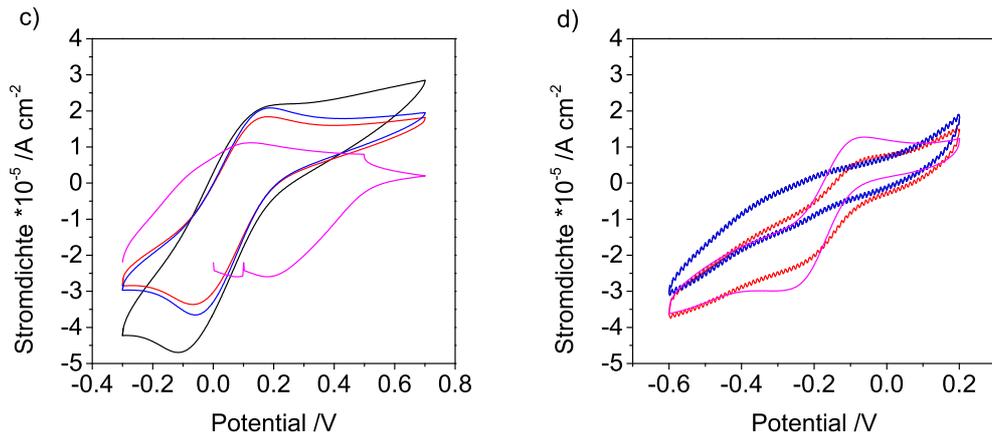


Abbildung A.21.: Cyclovoltammetrische Messung des mit PMETAC funktionalisierten mesoporösen Pluronic® F127 templatierten Silicafilm für die unterschiedlichen Gegenionen bei einer Konzentration von 0,01 M in Wasser (schwarz KCl, blau K_3PO_4 , rot $KClO_4$ und magenta $NaCF_3SO_3$). a, c) Dargestellt sind die Messungen für das negativ geladene Testmolekül $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ und b, d) für das positiv geladene Testmolekül $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ bei einem pH-Wert von a, b) 3 und c, d) 9. Die Daten sind in Abbildung 5.53 dargestellt.



Literaturverzeichnis

- [1] Pfeffer, W. Osmotische Untersuchungen. *Wilh. Engelmann, Leipzig*, 2. unveränderte Auflage des Erstdrucks 1877 **1921**,
- [2] Alberti, S.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O. Gated supramolecular chemistry in hybrid mesoporous silica nanoarchitectures: controlled delivery and molecular transport in response to chemical, physical and biological stimuli. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6050–6075.
- [3] Alberts, B.; Bray, D.; Hopkin, K.; Johnson, A.; Lewis, J.; Raff, M.; Roberts, K.; Walter, P. *Lehrbuch der Molekularen Zellbiologie*; Wiley-VCH, 2012; Vol. 4. Auflage.
- [4] Hou, X.; Guo, W.; Jiang, L. Biomimetic smart nanopores and nanochannels. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2385–2401.
- [5] Krohm, F.; Didzoleit, H.; Schulze, M.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Hess, C.; Stühn, B.; Brunsen, A. Controlling Polymerization Initiator Concentration in Mesoporous Silica Thin Films. *Langmuir* **2014**, *30*, 369–379.
- [6] Andrieu-Brunsen, A.; Micoureau, S.; Tagliacruzchi, M.; Szleifer, I.; Azzaroni, O.; Soler-Illia, G. J. A. A. Mesoporous Hybrid Thin Film Membranes with PMETAC@Silica Architectures: Controlling Ionic Gating through the Tuning of Polyelectrolyte Density. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 808–821.
- [7] Krohm, F.; Kind, J.; Savka, R.; Janßen, M. A.; Herold, D.; Plenio, H.; Thiele, C. M.; Andrieu-Brunsen, A., Photochromic spiropyran- and spirooxazine-homopolymers in mesoporous thin films by surface initiated ROMP. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 4067–4076.
- [8] Kruk, M.; Dufour, B.; Celer, E. B.; Kowalewski, T.; Jaroniec, M.; Matyjaszewski, K. Grafting Monodisperse Polymer Chains from Concave Surfaces of Ordered Mesoporous Silicas. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8584–8591.
- [9] Azzaroni, O.; Brown, A. A.; Huck, W. T. S. Tunable Wettability by Clicking Counterions Into Polyelectrolyte Brushes. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 151–154.
- [10] Azzaroni, O.; Moya, S.; Farhan, T.; Brown, A. A.; Huck, W. T. S. Switching the Properties of Polyelectrolyte Brushes via “Hydrophobic Collapse”. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10192–10199.
- [11] Zhou, F.; Shu, W.; Welland, M. E.; Huck, W. T. S. Highly Reversible and Multi-Stage Cantilever Actuation Driven by Polyelectrolyte Brushes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5326–5327.
- [12] Zheng, H.; Wang, Y.; Che, S. Coordination Bonding-Based Mesoporous Silica for pH-Responsive Anticancer Drug Doxorubicin Delivery. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16803–16813.
- [13] Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. A Model for Living Radical Polymerization. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 133–140.
- [14] Otsu, T. Iniferter Concept and Living Radical Polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2121–2136.
- [15] Rahane, S. B.; Metters, A. T.; Kilbey II, S. M. Impact of Added Tetraethylthiuram Disulfide Deactivator on the Kinetics of Growth and Reinitiation of Poly(methyl methacrylate) Brushes Made by Surface-Initiated Photoiniferter-Mediated Photopolymerization. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8987–8991.

- [16] Nakayama, Y.; Matsuda, T. In Situ Observation of Dithiocarbamate-Based Surface Photograft Copolymerization Using Quartz Crystal Microbalance. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5405–5410.
- [17] Otsu, T.; Nayatani, K. Vinyl polymerization XXVIII* the polymerization of styrene initiated by tetralkyl thiuram disulfides. *Makromol. Chem.* **1958**, *27*, 149–156.
- [18] Otsu, T.; Yoshida, M.; Kuriyama, A. Living radical polymerizations in homogeneous solution by using organic sulfides as photoiniferters. *Polym. Bull.* **1982**, *7*, 45–50.
- [19] Turner, S. R.; Blevins, R. W. Photoinitiated block copolymer formation using dithiocarbamate free radical chemistry. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1856–1859.
- [20] Qin, S.-H.; Qiu, K.-Y. Radical polymerization of styrene initiate with a new multifunctional iniferter. *Polym. Bull.* **2000**, *44*, 123–128.
- [21] Otsu, T.; Kuriyama, A. Living radical polymerization in homogeneous system by using iniferter: design of block copolymers. *J. Macromol. Sci.: Part A-Chem.* **1984**, *A21*, 961–977.
- [22] Wootthikanokkhan, J.; Thanachayanont, C.; Seeponkai, N. Synthesis of graft copolymers based on polyphenylene xylylene and fullerene grafted polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 433–440.
- [23] Zhou, G.; Ma, C.; Zhang, G. Synthesis of polyurethane-g-poly(ethylene glycol) copolymers by macroiniferter and their protein resistance. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1409–1414.
- [24] Zhao, M.; Zhang, H.; Ma, F.; Zhang, Y.; Guo, X.; Zhang, H. Efficient synthesis of monodisperse, highly crosslinked, and "living" functional polymer microspheres by the ambient temperature iniferter-induced "living" radical precipitation polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1983–1998.
- [25] Salian, V. D.; Byrne, M. E. Living Radical Polymerization and Molecular Imprinting: Improving Polymer Morphology in Imprinted Polymers. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 379–390.
- [26] de Boer, B.; Simon, H. K.; Werts, M. P. L.; van der Vegte, E. W.; Hadziioannou, G. "Living" Free Radical Photopolymerization Initiated from Surface-Grafted Iniferter Monolayers. *Macromolecules* **2000**, *33*, 349–356.
- [27] Nakayama, T.; Matsuda, T. Surface Macromolecular Architectural Designs Using Photo-Graft Copolymerization Based on Photochemistry of Benzyl N,N-Diethyldithiocarbamate. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8622–8630.
- [28] Groten, J.; Bunte, C.; R uhe, J. Light-Induced Switching of Surfaces at Wetting Transitions through Photoisomerization of Polymer Monolayers. *Langmuir* **2012**, *28*, 15038–15046.
- [29] Zhang, Z.; Chao, T.; Chen, S.; Jiang, S. Superlow Fouling Sulfobetaine and Carboxybetaine Polymers on Glass Slides. *Langmuir* **2006**, *22*, 10072–10077.
- [30] Lin, H.-R. Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiator: kinetic studies, temperature and pH dependence. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 1507–1510.
- [31] Ward, J. H.; Shahar, A.; Peppas, N. A. Kinetics of 'living' radical polymerizations of multifunctional monomers. *Polymer* **2002**, *43*, 1745–1752.
- [32] Blaya, S.; Murciano, A.; Acebal, P.; Carretero, L.; Ulibarrena, M.; Fimia, A. Diffraction gratings and diffusion coefficient determination of acrylamide and polyacrylamide in sol-gel glass. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4765–4767.

- [33] Mijangos, I.; Navarro-Villoslada, F.; Guerreiro, A.; Piletska, E.; Chianella, I.; Karim, K.; Turner, A.; Piletsky, S. Influence of initiator and different polymerisation conditions on performance of molecularly imprinted polymers. *Biosens. Bioelectron.* **2006**, *22*, 381–387.
- [34] Rahane, S. B.; Kilbey II, S. M.; Metters, A. T. Kinetics of Surface-Initiated Photoiniferter-Mediated Photopolymerization. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8202–8210.
- [35] Rahane, S. B.; Kilbey II, S. M.; Metters, A. T. Kinetic Modeling of Surface-Initiated Photoiniferter-Mediated Photopolymerization in Presence of Tetraethylthiuram Disulfide. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9612–9618.
- [36] Bossi, A.; Whitcombe, M. J.; Uludag, Y.; Fowler, S.; Chianella, I.; Subrahmanyam, S.; Sanchez, I.; Piletsky, S. A. Synthesis of controlled polymeric cross-linked coatings via iniferter polymerisation in the presence of tetraethyl thiuram disulphide chain terminator. *Biosens. Bioelectron.* **2010**, *25*, 2149–2155.
- [37] Luo, N.; Hutchinson, J. B.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N. Synthesis of a novel methacrylic monomer iniferter and its application in surface photografting on crosslinked polymer substrates. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1885–1891.
- [38] Hattori, K.; Hiwatari, M.; Iiyama, C.; Yoshimi, Y.; Kohori, F.; Sakai, K.; Piletsky, S. A. Gate effect of theophylline-imprinted polymers grafted to the cellulose by living radical polymerization. *J. Membr. Sci.* **2004**, *233*, 169–173.
- [39] Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O. Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1107–1150.
- [40] Choi, M.; Kleitz, F.; Liu, D.; Lee, H. Y.; Ahn, W.-S.; Ryoo, R. Controlled Polymerization in Mesoporous Silica toward the Design of Organic-Inorganic Composite Nanoporous Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1924–1932.
- [41] Calvo, A.; Fuertes, M. C.; Yameen, B.; Williams, F. J.; Azzaroni, O.; Soler-Illia, G. J. A. A. Nanochemistry in Confined Environments: Polyelectrolyte Brush-Assisted Synthesis of Gold Nanoparticles inside Ordered Mesoporous Thin Films. *Langmuir* **2010**, *26*, 5559–5567.
- [42] Schepelina, O.; Zharov, I. Polymer-Modified Opal Nanopores. *Langmuir* **2006**, *22*, 10523–10527.
- [43] Pasetto, P.; Blas, H.; Audouin, F.; Boissière C.; Sanchez, C.; Save, M.; Charleux, B., Mechanistic Insight into Surface-Initiated Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene via ATRP from Ordered Mesoporous Silica Particles. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5983–5995.
- [44] Gorman, C. B.; Petrie, R. J.; Genzer, J. Effect of Substrate Geometry on Polymer Molecular Weight and Polydispersity during Surface-Initiated Polymerization. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4856–4865.
- [45] Radji, S.; Alem, H.; Demoustier-Champagne, S.; Jonas, A. M.; Cuenot, S. Investigation of Thermo-responsive Nano-Confined Polymer Brushes by AFM-Based Force Spectroscopy. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 580–586.
- [46] He, D.; Ulbricht, M. Tailored “Grafting-From” Functionalization of Microfiltration Membrane Surface Photo-Initiated by Immobilized Iniferter. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1149–1158.
- [47] Yameen, B.; Kaltbeitzel, A.; Glasser, G.; Langner, A.; Müller, F.; Gösele, U.; Knoll, W.; Azzaroni, O. Hybrid Polymer-Silicon Proton Conducting Membranes via a Pore-Filling Surface-Initiated Polymerization Approach. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 279–287.

-
- [48] Borgnia, M.; Nielsen, S.; Engel, A.; Agre, P. Cellular and Molecular Biology of the Aquaporin Water Channels. *Annu. Rev. Biochem.* **1999**, *68*, 425–458.
- [49] Yameen, B.; Ali, M.; Neumann, R.; Ensinger, W.; Knoll, W.; Azzaroni, O. Ionic Transport Through Single Solid-State Nanopores Controlled with Thermally Nanoactuated Macromolecular Gates. *Small* **2009**, *5*, 1287–1291.
- [50] Etienne, M.; Guillemin, Y.; Grosso, D.; Walcarius, A. Electrochemical approaches for the fabrication and/or characterization of pure and hybrid templated mesoporous oxide thin films: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* **2013**, *405*, 1497–1512.
- [51] Jung, D.-H.; Park, I. J.; Choi, Y. K.; Lee, S.-B.; Park, H.-S.; Rhe, J. Perfluorinated Polymer Monolayers on Porous Silica for Materials with Super Liquid Repellent Properties. *Langmuir* **2002**, *18*, 6133–6139.
- [52] Brunsen, A.; Cui, J.; Ceoln, M.; del Campo, A.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O. Light-activated gating and permselectivity in interfacial architectures combining "caged" polymer brushes and mesoporous thin films. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1422–1424.
- [53] Calvo, A.; Yameen, B.; Williams, F. J.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O. Mesoporous Films and Polymer Brushes Helping Each Other To Modulate Ionic Transport in Nanoconfined Environments. An Interesting Example of Synergism in Functional Hybrid Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10866–10868.
- [54] Brunsen, A.; Calvo, A.; Williams, F. J.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O. Manipulation of Molecular Transport into Mesoporous Silica Thin Films by the Infiltration of Polyelectrolytes. *Langmuir* **2011**, *27*, 4328–4333.
- [55] Schepelina, O.; Zharov, I. PNIPAAm-Modified Nanoporous Colloidal Films with Positive and Negative Temperature Gating. *Langmuir* **2007**, *23*, 12704–12709.
- [56] Yameen, B.; Ali, M.; Neumann, R.; Ensinger, W.; Knoll, W.; Azzaroni, O. Synthetic Proton-Gated Ion Channels via Single Solid-State Nanochannels Modified with Responsive Polymer Brushes. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2788–2793.
- [57] Brunsen, A.; Daz, C.; Pietrasanta, L. I.; Yameen, B.; Ceoln, M.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O. Proton and Calcium-Gated Ionic Mesochannels: Phosphate-Bearing Polymer Brushes Hosted in Mesoporous Thin Films As Biomimetic Interfacial Architectures. *Langmuir* **2012**, *28*, 3583–3592.
- [58] Schepelina, O.; Zharov, I. Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-Modified Nanoporous Colloidal Films with pH and Ion Response. *Langmuir* **2008**, *24*, 14188–14194.
- [59] Tagliazucchi, M.; Szleifer, I. Transport mechanisms in nanopores and nanochannels: can we mimic nature? *Mater. Today* **2015**, *18*, 131–142.
- [60] Schepelina, O.; Poth, N.; Zharov, I. pH-Responsive Nanoporous Silica Colloidal Membranes. *Adv. Funct. Mat.* **2010**, *20*, 1962–1969.
- [61] Carr, L. R.; Xue, H.; Jiang, S. Functionalizable and nonfouling zwitterionic carboxybetaine hydrogels with a carboxybetaine dimethacrylate crosslinker. *Biomaterials* **2011**, *32*, 961–968.
- [62] Elbert, J.; Krohm, F.; Rttiger, C.; Kienle, S.; Didzoleit, H.; Balzer, B. N.; Hugel, T.; Sthn, B.; Gallei, M.; Brunsen, A., Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating. *Adv. Funct. Mat.* **2014**, *24*, 1591–1601.

- [63] Klemme, S. Untersuchung des Quellverhaltens oberflächengebundener Polyelektrolyte im elektrischen Feld mittels Ellipsometrie. Dissertation, 2015.
- [64] Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C. Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005**, *21*, 12362–12371.
- [65] Babu, D. J.; Yadav, S.; Heinlein, T.; Cherkashinin, G.; Schneider, J. J. Carbon Dioxide Plasma as a Versatile Medium for Purification and Functionalization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12028–12034.
- [66] Heinze, J. Cyclovoltammetrie-die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840.
- [67] Kissinger, P. T.; Heinemann, W. R. Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702–706.
- [68] Macdonald, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1376–1388.
- [69] Wei, T.-C.; Hillhouse, H. W. Mass Transport and Electrode Accessibility Through Periodic Self-Assembled Nanoporous Silica Thin Films. *Langmuir* **2007**, *23*, 5689–5699.
- [70] Randviir, E. P.; Banks, C. E. Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. *Anal. Methods* **2013**, *5*, 1098–1115.
- [71] Calvo, A.; Angelomé, P. C.; Sánchez, V. M.; Scherlis, D. A.; Williams, F. J.; Soler-Illia, G. J. A. A. Mesoporous Aminopropyl-Functionalized Hybrid Thin Films with Modulable Surface an Environment-Responsive Behavior. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4661–4668.
- [72] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Thieme, 2005; Vol. 7. überarbeitete Auflage.
- [73] Reghunadhan Nair, C. P.; Clouet, G.; Chaumont, P. Functionalization of PMMA by a Functional “Iniferter”: Kinetics of Polymerization of MMA Using N,N'-Diethyl-N,N'-Bis(2-Hydroxyethyl) thiuram Disulfide. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 1795–1809.
- [74] Schenderlein, H. Synthesis and characterization of surface-attached light-responsive polymer networks. Dissertation, 2013.
- [75] Krause, J. E.; Brault, N. D.; Li, Y.; Xue, H.; Zhou, Y.; Jiang, S. Photoiniferter-Mediated Polymerization of Zwitterionic Carboxybetaine Monomers for Low-Fouling and Functionalizable Surface Coatings. *Macromolecules* **2011**, *44*, 9213–9220.
- [76] Cameron, J. E.; Willson, C. G.; Fréchet, J. M. J. Photogeneration of amines from α -keto carbamates: design and preparation of photoactive compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 2429–2442.
- [77] Vogel, N.; Théato, P. Controlled Synthesis of Reactive Polymeric Architectures Using 5-Norbornene-2-carboxylic Acid Pentafluorophenyl Ester. *Macromol. Symp.* **2007**, *249-250*, 383–391.
- [78] Retsch, M. Complex Materials via Colloidal Crystallization. Dissertation, 2009.
- [79] Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579–585.

- [80] Fede, C.; Selvestrel, F.; Compagnin, C.; Mognato, M.; Mancin, F.; Reddi, E.; Celotti, L. The Toxicity outcome of silica nanoparticles (LUDOX[®]) is influenced by testing techniques and treatment modalities. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *404*, 1789–1802.
- [81] Patil, R. R.; Turgman-Cohen, S.; Šrogl, J.; Kiserow, D.; Genzer, J. On-Demand Degrafting and the Study of Molecular Weight and Grafting Density of Poly(methyl methacrylate) Brushes on Flat Silica Substrates. *Langmuir* **2015**, *31*, 2372–81.
- [82] Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Charleux, B. Nitroxide-mediated polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63–235.
- [83] Matyjaszewski, K.; Xia, J. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [84] Keddie, D. J. A guide to the synthesis of block copolymers using reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 496–505.
- [85] Sanchez, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L. Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 682–737.
- [86] Sanchez, C.; Rozes, L.; Ribot, F.; Laberty-Robert, C.; Grosso, D.; Sassoie, C.; Boissiere, C.; Nicole, L. “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 3–39.
- [87] Grosso, D. How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17033–17038.
- [88] Silies, L.; Didzoleit, H.; Hess, C.; Stühn, B.; Andrieu-Brunsen, A. Mesoporous Thin Films, Zwitterionic Monomers, and Iniferter-Initiated Polymerization: Polymerization in a Confined Space. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1971–1981.
- [89] Etienne, M.; Quach, A.; Grosso, D.; Nicole, L.; Sanchez, C.; Walcarius, A. Molecular Transport into Mesoporous Silica Thin Films: Electrochemical Monitoring and Comparison between $p6m$, $P6_3/mmc$ and $Pm3n$ Structure. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 844–856.
- [90] Shim, S. E.; Shin, Y.; Jun, J. W.; Lee, K.; Jung, H.; Choe, S. Living-Free-Radical Emulsion Photopolymerization of Methyl Methacrylate by a Surface Active Iniferter (Suriniferter). *Macromolecules* **2003**, *36*, 7994–8000.
- [91] Spanier, J. E.; Herman, I. P. Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films. *Phys. Rev. B: Condens. Mater.* **2000**, *61*, 10437–10450.
- [92] Mal, N. K.; Fujiwara, M.; Tanaka, Y. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica. *Nature* **2003**, *421*, 350–353.
- [93] Abraham, S.; Unsworth, L. D. Multi-Functional Initiator and Poly(carboxybetaine methacrylamides) for Building Biocompatible Surfaces Using “Nitroxide Mediated Free Radical Polymerization” Strategies. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1051–1060.
- [94] Mastan, E.; Li, X.; Zhu, S. Modeling and theoretical development in controlled radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *45*, 71–101.
- [95] Haque, S. A.; Clouet, G. Synthesis and functional analysis of phenyl-end-blocked poly-(methyl methacrylate) with N,N'-dimethyl-N,N'-bis(phenethyl)thiuram disulfide as a thermal iniferter. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 315–327.

- [96] Rodriguez-Emmenegger, C.; Schmidt, B. V. K. J.; Sedlakova, Z.; Šubr, V.; Alles, A. B.; Brynda, E.; Barner-Kowollik, C. Low Temperature Aqueous Living/Controlled (RAFT) Polymerization of Carboxybetaine Methacrylamide up to High Molecular Weights. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 958–965.
- [97] Rosenholm, J. M.; Czuryzkiewicz, T.; Kleitz, F.; Rosenholm, J. B.; Lindén, M. On the Nature of the Brønsted Acidic Groups on Native and Functionalized Mesoporous Siliceous SBA-15 as Studied by Benzylamine Adsorption from Solution. *Langmuir* **2007**, *23*, 4315–4323.
- [98] Tagliacruzchi, M.; Rabin, Y.; Szleifer, I. Transport Rectification in Nanopores with Outer Membranes Modified with Surface Charges and Polyelectrolytes. *ACS Nano* **2013**, *7*, 9085–9097.
- [99] Tagliacruzchi, M.; Azzaroni, O.; Szleifer, I. Responsive Polymers End-Tethered in Solid-State Nanochannels: When Nanoconfinement Really Matters. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12404–12411.
- [100] Walcarius, A. Mesoporous materials and electrochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4098–4140.
- [101] Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Bueno, P.; Longo, E.; Bulhões, L. O. S. Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *452*, 229–234.
- [102] Sobolčiak, P.; Špírek, M.; Katrlík, J.; Gemeiner, P.; Lacić, I.; Kasák, P. Light-Switchable Polymer from Cationic to Zwitterionic Form: Synthesis, Characterization, and Interactions with DNA and Bacterial Cells. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 635–639.
- [103] Biesalski, M.; Johannsmann, D.; Rühle, J. Electrolyte-induced collapse of a polyelectrolyte brush. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8807–8814.
- [104] Hofmeister, F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, *24*, 247–260.
- [105] Wei, Q.; Cai, M.; Zhao, F.; Liu, W. Dramatically Tuning Friction Using Responsive Polyelectrolyte Brushes. *Macromolecules* **2013**, *46*, 9368–9379.
- [106] Moya, S. E.; Azzaroni, O.; Kelby, T.; Donath, E.; Huck, W. T. S. Explanation for the Apparent Absence of Collapse of Polyelectrolyte Brushes in the Presence of Bulky Ion. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 7034–7040.
- [107] Marcus, Y. Tetraalkylammonium Ions in Aqueous and Non-aqueous Solutions. *J. Solution Chem.* **2008**, *37*, 1071–1098.
- [108] Bhowmik, D.; Malikova, N.; Mériguet, G.; Bernhard, O.; Teixeira, J.; Turq, P. Aqueous solutions of tetraalkylammonium halides: ion hydration, dynamics and ion-ion interactions in light of steric effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13447–13457.
- [109] Kou, R.; Zhang, J.; Wang, T.; Liu, G. Interactions between Polyelectrolyte Brushes and Hofmeister Ions: Chaotropes versus Kosmotropes. *Langmuir* **2015**, *31*, 10461–10468.
- [110] Wilchek, M.; Bayer, E. A. The avidin-biotin complex in bioanalytical applications. *Anal. Biochem.* **1988**, *171*, 1–32.
- [111] Ossowski, J.; Wächter, T.; Silies, L.; Kind, M.; Noworolska, A.; Blobner, F.; Gnatek, D.; Rysz, J.; Bolte, M.; Feulner, P.; Terfort, A.; Cyganik, P.; Zharnikov, M. Thiolate versus Selenolate: Structure, Stability, and Charge Transfer Properties. *ACS Nano* **2015**, *9*, 4508–4526.
- [112] Utech, S.; Bley, K.; Aizenberg, J.; Vogel, N. Tailoring re-entrant geometry in inverse colloidal monolayers to control surface wettability. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 6853–6859.

[113] Ruhemann, S. Triketohydrine hydrate. *J. Chem. Soc. Trans.* **1910**, 97, 2025–2031.





Abkürzungsverzeichnis

- AAO** anodisches Aluminiumoxid. 7
- AFM** Rasterkraftmikroskop. 25, 41, 48, 49, 99
- ATRP** Atomtransfer radikalische Polymerisation. 1, 3, 6–8, 13, 37, 44
- BET** Brunauer-Emmett-Teller. 39, 43, 45
- CBMA 14** Carboxybetain Methacrylat **14**. 10, 11, 13, 20, 22, 23, 29, 31–33, 38, 41, 42, 44, 45, 48–68, 70, 72–74, 77, 79–86, 93–96, 98, 113, 114, 121–123, 125–130, 132–136, 140, 142–145
- CTAB** Cetyltrimethylammoniumbromid. 19, 25, 30, 31, 43–47, 78–80, 113, 122, 123, 126, 143
- DCC** Dicyclohexylcarbodiimid. 27
- DHTD 8** N,N-Diethyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-thiuramdisulfid **8**. 32, 33, 37–42, 63–65, 113, 120, 122, 133
- DIPEA** Diisopropylethylamin. 27
- DMAP** 4-(Dimethylamino)pyridin. 27
- DTC** Dithiocarbamatgruppe. 4, 5, 54
- EDC** 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid. 29
- EDTA** Ethylendiamintetraessigsäure. 10
- EISA** Verdampfungs induzierte Selbstanordnung. 30, 31
- GPC** Gel-Permeations-Chromatographie. 35, 44, 46, 54, 62, 67, 68, 108
- IR** Infrarot. 10, 22, 32, 33, 41, 42, 44–46, 49–52, 54, 55, 58–64, 66–68, 72, 74, 76, 77, 79–81, 84–86, 95, 96, 98, 99, 113, 114, 117, 122, 129, 133
- ITO** Indium-Zinn-Oxid. 19–22, 30, 31, 73, 74, 76–80, 87–92
- METAC** [2-(Methacryloyloxy)ethyl]-trimethylammoniumchlorid. 10, 20, 34, 57–60, 62, 63, 99, 106, 129
- MMA** Methylmethacrylat. 4–7, 34, 54, 57–68, 117–119, 129, 130, 133, 137, 139, 141
- MS** Massenspektroskopie. 67
- NIPAM** N-Isopropylamid. 7
- NMP** Nitroxid vermittelte Polymerisation. 1, 3, 37
- NMR** Kernspinresonanzspektroskopie. 23, 26–30
- PCBMA** poly(Carboxybetain Methacrylat). 13, 14, 22, 25, 33–35, 40–42, 44–46, 48, 49, 52, 54, 56, 61, 63, 70–86, 89–98, 113–115
- PDI** Polydispersitätsindex. 7, 25, 46, 54, 62, 68, 108
- PDMAEMA** poly(dimethylaminoethylmethacrylat). 9, 10, 28
- PET** polyethylenterephthalat. 7
- PFP** Pentafluorphenol. 29
- PMC** poly(methylacryloyl-L-Lysin). 9
- PMEP** poly(2-(methacryloyloxy)ethylphosphat). 9
- PMETAC** poly[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-trimethylammoniumchlorid. 8, 10, 14, 20, 25, 99–106, 115, 146, 147
- PMMA** polymethylmethacrylat. 4, 16, 25, 35
- PNIPAM** poly(N-isopropylamid). 8, 9
- PP** polypropylen. 7
- PS-NP** Polystyrol Nanopartikel. 19, 30, 43–45, 47, 49–51, 54, 56, 65, 66, 68, 73, 74, 76–83, 85, 86, 95–97, 113, 122, 125, 129, 133, 134, 142, 144, 145
- PVP** poly(4-vinylpyridin). 9, 10, 83
- RAFT** Reversible Addition Kettentransferpolymerisation. 1, 3, 6, 37
- REM** Rasterelektronenmikroskop. 23, 25, 30, 43, 51, 54, 75, 80, 81
- RMSE** mittlere quadratische Abweichung. 16
- ROMP** Ring öffnende Metathese Polymerisation. 107
- SBDC 3** N,N-(Diethylamino)-Dithiocarbonylbenzyl(trimethoxy)silan **3**. 26, 31–35, 37–42, 44, 46, 48, 51–54, 57, 59, 61–65, 68, 72, 80, 99, 103, 113, 117–120, 122, 123, 125–128, 130, 132–137, 139–144
- SBDC-Cl 5** Benzyl-N,N-Diethyldithiocarbamat **5**. 63, 64
- TBAF** Tetrabutylammoniumfluoridlösung. 62
- TED** Tetraethylthiuramdisulfide. 5, 6
- TEM** Transmissionselektronenmikroskop. 23, 25, 43, 78

TEOS Tetraethylorthosilicat. 30, 31

TFA Trifluoressigsäure. 25

TGA Thermogravimetrische Analyse. 4, 25, 39–42

THF Tetrahydrofuran. 26, 28, 31, 32, 35

TMS-CN Trimethylsilylcyanid. 28

XPS Röntgenphotoelektronenspektroskopie. 23, 39–42, 63, 108

XRR Röntgenreflektometrie. 43, 52, 53, 57

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bedanken bei Fritz, meiner Familie und meinen Freunden für die nicht themenbezogene Unterstützung während der Promotion.

Des Weiteren möchte ich mich bedanken bei Annette Andrieu-Brunsen für die gute Betreuung und die zu jeder Zeit offene Tür.

Ich möchte mich bedanken bei den Kollaborateuren, Herrn Kopp, Frau Kunz, Frau Herbert, Herrn Dr. Didzoleit, Herrn Dietz, Herrn Kühn, Herrn Dr. Frömling, Herrn Dr. Vogel und Frau Dr. Solveyra.

Bei meinen Mitarbeitern besonders Fabio Krohm und meine Bachelorstudenten Nicole Herzog, Marcel Krauß, Svenja Wesp, Marco Schöpp und Adnan Khalil möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima bedanken.

Einen besonders großen Dank an das Korrektur lesen der Arbeit an Fritz Kretzschmar und Nicole Herzog. Als Letztes möchte ich dem Leser dieser Arbeit danken.