

Synthese von bifunktionellen polymerummantelten Silika-Nanopartikeln für die Herstellung von druckbaren OLEDs



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing Regina Sander
aus Darmstadt

Referent: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Korreferent: Prof. Dr. Markus Biesalski

Tag der Einreichung: 14. Oktober 2013

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Dezember 2013

Darmstadt 2014
D 17



Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl Institut für technische und makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herr Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von Januar 2010 bis Oktober 2013 durchgeführt.



Danksagung

An erster Stelle danke ich *Prof. Dr. M. Rehahn* für die Ermöglichung dieser Arbeit, die angenehme und engagierte Betreuung, sowie seiner ständigen Offenheit gegenüber Fragen und Problemen.

Weiter möchte ich mich bei der Firma Merck für die finanzielle Unterstützung und bei meinen Kooperationspartnern Dr. Klaus Bonrad, Dr. Aurelie Ludemann und Dr. Peter Selg für die hilfreichen Gespräche und nicht zuletzt für das in mich gesetzte Vertrauen bedanken.

Ein großer Dank gilt auch meinen Arbeitskollegen sowohl an der Lichtwiese als auch am DKI/LBF für die gute Zusammenarbeit und Atmosphäre innerhalb der letzten Jahre.

Insbesondere möchte ich *Katrin Sondergeld, Nicole Anderl, Christian Gawrisch, Markus Mazurowski* und *Mark Nauhardt* für den vielen Spaß nicht nur im Labor, die hilfreichen Diskussionen und (im wahrsten Sinne) für die Farbe und Glitzer in meinem Leben danken. Ihr seid viel mehr als nur Kollegen!

Für die Messungen unzähliger TGA und IR-Proben danke ich besonderes *Helena Maier, Christel Hocke* und *Karsten Rode*. Ein weiterer Dank geht an die Serviceabteilungen für die Aufnahmen der NMR-Spektren (*Dr. R. Meusinger, Frau K. Jungk, Herr K. Runzheimer*).

Des Weiteren danke ich dem Arbeitskreis Thiele für die großzügige Bereitstellung von Kaffee, Süßwaren und NMR-Messzeit.

Für die vielen schönen Abende möchte ich all meinen Hexen danken und hoffe, dass unsere regelmäßigen Treffen weiterhin stattfinden werden. Auch meinen lieben Freunden innerhalb und außerhalb der Uni möchte ich für die Geduld, Unterstützung und die schönen Stunden danken.

Meinen Vertiefern *Mathias Diefenbach* und *Christopher Maier* möchte ich für die Unterstützung bei kleinen Nebenprojekten danken, die sonst nur eine Idee geblieben wären. Meiner Vertieferin *Valentina Rittscher* danke ich für die Hilfe bei der Durchführung einiger Synthesen.

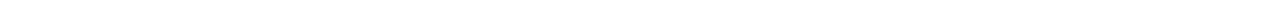
Für das in mich gesetzte Vertrauen und die Unterstützung danke ich meiner Mutter, meinen Schwestern *Martina, Anja, Ilona* und *Laura* und meiner Oma.

Meinem Freund *Andreas Marx* gilt jedoch der große Dank von allen. Aus tiefsten Herzen danke ich ihm dafür, dass er mich in allen noch so schwierigen und frustrierenden Abschnitten dieser Arbeit fortwährend unterstützt und an mich geglaubt hat. Ohne dich wäre vieles nicht möglich gewesen.



Der Wille öffnet die Türen zum Erfolg.

Louis Pasteur
französischer Biologe und Chemiker (1822 - 1895)



I. Inhaltsverzeichnis

I. Inhaltsverzeichnis	i
II. Abbildungsverzeichnis	viii
III. Tabellenverzeichnis	xx
VI. Abkürzungsverzeichnis	xxii
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen von Organischen Leuchtdioden	5
2.1 Allgemeiner Aufbau und Funktion einer OLED	5
2.2. Grundlagen der Elektrolumineszenz	9
2.3 Herstellungsverfahren einer OLED	13
3. Aufgabenstellung	19
4. Strategie	21
5. Methoden zur Modifikationen von Oberflächen	25
5.1 Allgemeine Grundlagen zur Modifikation von Oberflächen	25
5.2 Eigenschaften von oberflächengebundenen Polymeren	31
5.3 Kontrolliert-radikalische Polymerisationen an Oberflächen	36
5.3.1 SI-ATRP für die Synthese von Polymerbürsten	37
6. Ergebnisse und Diskussion	43
6.1 Synthesen der benötigten niedermolekularen Verbindungen	43
6.1.1 Synthese der Spacer-Silane	43
6.1.2 Synthese des OLED-Chromophors 14	51
6.1.3 Synthese des freien ATRP-Initiators 106	52
6.2 Aufbau bifunktioneller Kern-Schale-Silka-Partikel mit einer Größe von 10nm	52
6.2.1 Herstellung ethanolischer Dispersionen	53
6.2.2 Aufbau der ersten Polymerschale	56
6.2.2.1 Immobilisierung der Spacer-Silane	56
6.2.2.2 SI-ATRP von HEMA 107	59
6.2.2.3 SI-ATRP von MEO ₂ MA 108	62



6.2.3 Aufbau der zweiten Polymerschale	70
6.2.3.1 Immobilisierung von MPS 109	70
6.2.3.2 Polymerisation von Styrol 110	73
6.2.3.3 Co-Polymerisation von Styrol 110 mit dem OLED-Chromophor 14	82
6.2.4 Aufbau der Polymerschalen durch die Verwendung der Silane 75 und 96	88
6.2.4.1 Immobilisierung der Silane 75 und 96	89
6.2.4.2 Aufbau der ersten Polymerschale	92
6.2.4.3 Aufbau der zweiten Polymerschale	94
6.3 Aufbau bifunktionaler Kern-Schale-Silka-Partikel mit einer Größe von 30nm	96
6.3.1 Herstellung ethanolischer Dispersionen und Immobilisierung von B-PEG4-a 75	96
6.3.2 Aufbau der ersten Polymerschale	102
6.3.3 Aufbau der zweiten Polymerschale	105
6.3.4 Aufbau der Polymerschalen durch die Verwendung der Silane 75 und 96	106
6.3.4.1 Immobilisierung der Silane 75 und 96	106
6.3.4.2 Aufbau der ersten Polymerschale	107
6.3.4.3 Aufbau der zweiten Polymerschale	108
6.4 Oberflächenfunktionalisierungen von flachen Substraten	108
6.4.1 Oberflächenfunktionalisierung durch Radikaltransferpolymerisation	109
6.4.2 Oberflächenfunktionalisierung durch SI-ATRP	111
6.4.3 Oberflächenfunktionalisierung durch SI-ATRP mit anschließender Radikaltransferpolymerisation	113
6.5 Untersuchung der freien ATRP und der Vergleich mit SI-ATRPs	115
6.6 Vergleiche der flachen Substrate mit den SiO₂-Partikeln	117
7. Zusammenfassung	119
8. Ausblick	123
9. Experimentalteil	127
9.1 Allgemeine Anmerkungen	127
9.2 Synthesen der niedermolekularen Verbindungen	130
9.2.1 Synthese der Spacer-Silane	130
9.2.1.1 Synthese der ATRP-Spacer 75, 76, 77, 106	130
9.2.1.1.1 Synthese von 3,6,9,12-Tetraoxapentadec-14-en-1-ol (68)	130

9.2.1.1.2	Synthese von 3,6,9,12-Tetraoxapentadec-14-enyl-2-bromo-2-methyl-propanoate (72)	130
9.2.1.1.3	Synthese von 4,4-Diethoxy-3,8,11,14,17-pentaoxa-4-silanonadecan-19-yl-2-bromo-2-methylpropanoat (75)	131
9.2.1.1.4	Synthese von 4,4-Dimethyl-3,8,11,14,17-pentaoxa-4-silanonadecan-19-yl-2-bromo-2-methylpropanoat (76)	132
9.2.1.1.5	1,1,1-Trichloro-5,8,11,14-tetraoxa-1-silahexadecan-16-yl-2-bromo-2-methyl-propanoat (77)	132
9.2.1.1.6	Synthese von 2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-2-bromo-2-methylpropanat (106)	133
9.2.1.2	Synthese der AIBN-Derivate 84, 96	134
9.2.1.2.1	Synthese von 2',4-Azo(2'-cyanopropyl)-(4-cyanopentansäure) (82)	134
9.2.1.2.2	Synthese von 3,6,9,12-Tetraoxapentadec-14-enyl-4-cyano-4-((2-cyanopropan-2-yl)diazenyl)propanoat (83)	135
9.2.1.2.3	Synthese von (5-Butoxy-2-cyano-5-oxopentan-2-yl)diazenyl)-4-cyanopentansäure (93)	135
9.2.1.2.4	Synthese von (Allyl-4-(5-Butoxy-2-cyano-5-oxopentan-2-yl)diazenyl)-4-cyanopentanoat (95)	136
9.2.1.2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung von AIBN-Derivaten (AAV1)	137
9.2.1.3	Synthese der Methacrylat-Derivate 65, 66	138
9.2.1.3.1	Synthese von 3,6,9,12,15,18,21,24,27-Decaoxatritriacont-32-enyl-methacrylate (66)	138
9.2.1.3.2	Synthese von 3,6,9,12,15,18-Hexaoxahenicos-20-enyl-methacrylate (65)	138
9.2.1.3.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung der Methacrylat-Derivate (AAV2)	139
9.2.1.4	Synthese des OLED-Chromophors 14	140
9.2.1.4.1	Synthese von 9-Naphthylanthracen (100)	140
9.2.1.4.2	Synthese von 9-Brom-10-(2-Naphthyl)anthracen (102)	140
9.2.1.4.3	Synthese von 9-(2-Naphthyl)-10-(4-Vinylphenyl)anthracen (14)	141
9.2.2	Synthese der Liganden und Katalysatoren	142
9.2.2.1	Synthese von 4,4'-Di-(5nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbipy 19)	142
9.2.2.2	Synthese des ATRP-Katalysatorsystems CuBr/dNbipy	142

9.2.2.3	Synthese von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (99)	143
9.2.2.4	Synthese des Hydrosilylierungskatalysators [^{Me} PDI)Fe(N ₂)] ₂ (μ ₂ -N ₂) (90)	143
9.2.2.4.1	Synthese von 2,6- bis-[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin (^{Me} PDI 87)	143
9.2.2.4.2	Synthese von 2,6- bis-[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen(II)bromid ((^{Me} PDI)Fe(II)Br ₂ 89)	144
9.2.2.4.3	Synthese des 2,6- bis-[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen(0)-bis-(Distickstoff)-Komplexes (90)	144
9.3	Herstellung der alkoholischen Dispersionen	145
9.3.1	Herstellung einer ethanolischen Dispersion von 10 nm Silika-Partikeln	145
9.3.2	Herstellung einer ethanolischen Dispersion von 30 nm Silika-Partikeln	145
9.4	Funktionalisierungen der Silika-Nanopartikel	145
9.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Funktionalisierung der Silika-Nanopartikel im sauren Medium (AAV3)	145
9.4.1.1	Funktionalisierung der 10 nm SiO ₂ -Partikel mit B-PEG4-a (75) mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 10 %(w/w)	145
9.4.1.2	Funktionalisierung der 10 nm SiO ₂ -Partikel mit B-PEG4-b (76) mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 10 %(w/w)	146
9.4.1.3	Funktionalisierung der 10 nm SiO ₂ -Partikel mit B-PEG4-a (75) und E-C ₃ -a (96) mit einem Bedeckungsgrad von je 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w)	146
9.4.1.4	Funktionalisierung der 30 nm SiO ₂ -Partikel mit B-PEG4-a (75) mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 10 %(w/w)	146
9.4.1.5	Funktionalisierung der 30 nm SiO ₂ -Partikel mit B-PEG4-a (75) und E-C ₃ -a (96) mit einem Bedeckungsgrad von je 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w)	146
9.4.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Funktionalisierung der Silika-Nanopartikel im basischen Medium mit MPS (109) (AAV4)	147
9.4.2.1	Funktionalisierung der 10 nm SiO ₂ -Partikel mit MPS (109) mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w)	147
9.4.2.2	Funktionalisierung der 30 nm SiO ₂ -Partikel mit MPS (109) mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w)	147
9.5	Aufbau der ersten Polymerschale	148
9.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die ATRP von HEMA@SiO ₂ (AAV5)	148
9.5.1.1	ATRP von HEMA@SiO ₂ mit M/I-Verhältnis 100/1 und Feststoffgehalt 1%(w/w)	148

9.5.1.2 ATRP von HEMA@SiO ₂ mit M/I-Verhältnis 200/1 und Feststoffgehalt 1%(w/w)	149
9.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die ATRP von MEO ₂ MA@SiO ₂ (AAV6)	149
9.5.2.1 ATRP von MEO ₂ MA@10 nm SiO ₂ mit M/I-Verhältnis 50/1 und Feststoffgehalt 5%(w/w)	150
9.5.2.2 ATRP von MEO ₂ MA@10 nm SiO ₂ mit M/I-Verhältnis 100/1 und Feststoffgehalt 5%(w/w)	150
9.5.2.3 ATRP von MEO ₂ MA@10 nm SiO ₂ mit M/I-Verhältnis 200/1 und Feststoffgehalt 5%(w/w)	151
9.5.2.4 ATRP von MEO ₂ MA@10 nm SiO ₂ mit M/I-Verhältnis 300/1 und Feststoffgehalt 5%(w/w)	151
9.5.2.5 ATRP von MEO ₂ MA@30 nm SiO ₂ mit M/I-Verhältnis 200/1 und Feststoffgehalt 5%(w/w)	152
9.5.2.6 ATRP von MEO ₂ MA@30 nm SiO ₂ mit M/I-Verhältnis 300/1 und Feststoffgehalt 5%(w/w)	152
9.6 Bestimmungen der ATRP-Kinetiken mittels ¹H-NMR	152
9.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der ATRP-Kinetiken@SiO ₂ mittels ¹ H-NMR (AAV7)	152
9.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der freien ATRP-Kinetiken mittels ¹ H-NMR (AAV8)	153
9.7 Aufbau der zweiten Polymerschale	153
9.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift der kontinuierlichen Zugabe des Styrols 110 (AAV9)	153
9.7.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift der stationären radikalischen Polymerisation von Styrol mit MPS (109) (AAV10)	154
9.7.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift der stationären radikalischen Polymerisation von Styrol mit E-C ₃ -a (96) (AAV11)	155
9.7.4 Co-Polymerisation von Styrol (110) und dem OLED-Chromophor (14)	155
9.7.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift der freien radikalischen Polymerisation von Styrol (110) und dem OLED-Chromophor (14) (AAV12)	156
9.7.4.1.1 Freie radikalische Copolymerisation von Styrol (110) und dem OLED-Chromophor (14) mit m/n=0.009	156
9.7.4.1.2 Freie radikalische Copolymerisation von Styrol (110) und dem OLED-Chromophor (14) mit m/n=0.015	157
9.7.4.1.3 Freie radikalische Copolymerisation von Styrol (110) und dem OLED-Chromophor (14) mit m/n=0.024	157

9.7.4.1.4 Freie radikalische Copolymerisation von Styrol (110) und dem OLED-Chromophor (14) mit m/n=0.05	158
9.7.4.1.5 Durchführung der radikalischen Polymerisation von Styrol 110 und dem OLED-Chromophor 14 an SiO ₂ -Partikeln (AAV13)	158
9.7.5 Freie radikalische Copolymerisation von dem OLED-Chromophor (14)	158
9.8 Oberflächenmodifikationen von Si-Wafern	159
9.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reinigung und Vorbereitung der Si-Wafer (AAV 14)	159
9.8.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Funktionalisierung der Wafer-Oberfläche mit dem ATRP-Silan (77) (AAV15)	159
9.8.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur SI-ATRP von MEO ₂ MA (108) an Si-Wafern (AAV16)	159
9.8.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Funktionalisierung der Si-Wafer mit MPS (109) (AAV 17)	159
9.8.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur SI-Polymerisation von Styrol (110) bzw. Copolymerisation von Styrol (110) mit dem OLED-Chromophor (14) (AAV18)	160
10. Literaturverzeichnis	161
11. Anhang	173
11.1 ¹ H-NMR-Kinetische Daten der ATRP von MEO ₂ MA (108) an 10 nm SiO ₂ -Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 100/1	173
11.2 ¹ H-NMR-Kinetische Daten der ATRP von MEO ₂ MA (108) an 10 nm SiO ₂ -Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 200/1	174
11.3 ¹ H-NMR-Kinetische Daten der ATRP von MEO ₂ MA (108) an 10 nm SiO ₂ -Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 300/1	175
11.4 ¹ H-NMR-Kinetische Daten der ATRP von MEO ₂ MA (108) an 30 nm SiO ₂ -Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 100/1	176
11.5 ¹ H-NMR-Kinetische Daten der ATRP von MEO ₂ MA (108) an 30 nm SiO ₂ -Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 200/1	177
11.6 ¹ H-NMR-Kinetische Daten der freien ATRP von MEO ₂ MA (108) mit einem M/I-Verhältnis von 100/1	178
11.7 ¹ H-NMR-Kinetische Daten der freien ATRP von MEO ₂ MA (108) mit einem M/I-Verhältnis von 200/1	179

11.8 ¹H-NMR-Kinetische Daten der freien radikalischen Co-Polymerisation von Styrol (110) und 1% OLED-Chromophor (14)	180
11.9 ¹H-NMR-Kinetische Daten der freien radikalischen Co-Polymerisation von Styrol (110) mit 1% OLED-Chromophor (14) und 10% Divinylbenzol (113)	181

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Die herkömmliche Glühlampe (A) und ihre Alternativen: Energiesparlampe (B), Halogenstrahler (C) sowie LED- (D) und OLED-Lampen (E).

Abbildung 1.2: Eine mögliche zukünftige Anwendung druckbarer OLEDs: transparente OLEDs in Fenstern.

Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Einschicht-OLED.

Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer Hochleistungs-OLED bestehend aus mindestens 5 Schichten.

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der ablaufenden elektronischen Prozesse in Betrieb einer Einschicht-OLED. A) beschreibt die Ladungsträgerinjektion, B) den Ladungsträgertransport und C) die Rekombination der beiden Ladungsträger gefolgt von der strahlenden Relaxation des resultierenden Excitons.

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der energetischen Verhältnisse einer Einschicht-OLED ohne die angelegte äußere Spannung. Die Energieordinate bezieht sich auf die Energie der Elektronen, für die Energie der Löcher ist der Betrag dargestellt.

Abbildung 2.5: Strukturen von PPV 1 und MEH-PPV 2 sowie von PEDOT 3:PSS 4.

Abbildung 2.6: Auswahl an häufig verwendeten Emittermaterialien in OLEDs.

Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Aufspaltung der Energieniveaus in einem organischen Festkörper (z.B. amorphes Polymer, links) und die resultierende Gauß-Verteilung der Dichte der Energieniveaus. Die Bandlücke gibt den energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO an.

Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO mit steigender Ausdehnung des π -Systems.

Abbildung 2.9: Jablonski-Diagramm zur schematischen Darstellung der einzelnen optischen Übergänge.

Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Hauptverfahren in der OLED-Herstellung.

Abbildung 2.11: Durch flexible und ionische bzw. durch Ethylenoxid-Seitenketten in orthogonalen Lösungsmitteln löslich gemachte Polyfluorene als OLED-Materialien. **10** wird als Elektroneninjectionsschicht und **11** als blau emittierender Halbleiter verwendet.

Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Herstellung einer Miniemulsion.

Abbildung 2.13: Precursor-Route zur Herstellung von PPV **1**.

Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der verschiedenen Vernetzungsmöglichkeiten in Small Molecules- (A) oder Polymerschichten (B-D).

Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der stabilisierenden Polymerschale um die SiO₂-Partikel.

Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Aufbaus der Mantel-Polymerschale um die SiO₂-Partikel.

Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Aufbaus der mit statistisch mit OLED-Chromophor versehender Mantel-Polymerschale um die SiO₂-Partikel.

Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der beim Trocknen des Films erwarteten Umkehr der Polymerschalen.

Abbildung 5.1: Anbindung von Polymeren an Substratoberflächen durch Physisorption. A) Physisorption eines Homopolymers, B) Physisorption eines Block-Copolymers über Polymer-Kettensegmente und C) Physisorption eines statistischen Copolymers über Polymer-Kettensegmente.

Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Immobilisierung von kleinen Molekülen unter Ausbildung einer Self-Assembled Monolayers (selbst-organisierende Monolage, SAM).

Abbildung 5.3: Klassischer Mechanismus für die Reaktion von Trialkoxysilanen mit Oberflächen.

Abbildung 5.4: Postulierter Additions-Eliminierungs-Mechanismus für die Reaktion von Trialkoxysilanen mit Oberflächen nach Schlecht et al.

Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der verschiedenen Strategien zur kovalenten Anbindung von Polymeren an Oberflächen.

Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der charakteristischen Parameter (d = Abstand der Ankergruppen an der Oberfläche; h = Höhe der gepfropften Polymerkette) von oberflächengebundenen Polymeren.

Abbildung 5.7: Bildliche Darstellung der Begriffe „Mushroom“- und „Pancake“-Konformation bei gepfropften Polymeren mit einem großen Abstand zwischen den Ankerpunkten.

Abbildung 5.8: Bildliche Darstellung des Begriffs „Polymerbürsten“-Konformation bei gepfropften Polymeren mit einem kleinen Abstand zwischen den Ankerpunkten.

Abbildung 5.9: Bildliche Darstellung des sukzessiven Übergangs zwischen „Mushroom“-Konformation und „Polymerbürsten“-Konformation durch Erhöhung der Pfropfdichte.

Abbildung 5.10: Schematische Darstellung des Alexander-Modells. Die Kugeln stellen die einzelnen Segmente N der gepfropften Polymerketten mit einem Abstand d und einer Höhe h dar.

Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Konformationen von oberflächengebundenen Polymeren an der Substratoberfläche mit unterschiedlichen Krümmungen κ .

Abbildung 5.12: Allgemeines Konzept von kontrolliert radikalischen Polymerisationen.

Abbildung 5.13: Allgemeine Reaktionsgleichung einer ATRP und schematische Darstellung des SI-ATRP- Mechanismus.

Abbildung 5.14: Graphische Darstellung des Zusammenhangs der Ligandenstruktur und der Aktivität der resultierenden Kupferkatalysatoren.

Abbildung 5.15: Graphische Darstellung des Zusammenhangs der Struktur des Initiators und der Aktivierungsgeschwindigkeit. Wobei in schwarz die Initiatoren mit primären, in blau die Initiatoren mit sekundären und in rot die Initiatoren mit tertiären Alkylgruppen dargestellt sind.

Abbildung 6.1: Allgemeine Struktur der verwendeten niedermolekularen Spacer-Silane für den Aufbau der Polymerschalen mittels „grafting-from“-Polymerisation.

Abbildung 6.2: Synthese der beiden Spacer A-PEG6-a **65** und A-PEG10-a **66** für den Aufbau der ersten Polymerschale.

Abbildung 6.3: Synthese der beide Alkoxysilan-Spacer B-PEG4-a **75** und B-PEG4-b **76** sowie des Trichlorsilan-Spacers **77** für eine kontrolliert radikalische Polymerisation des ersten Mantelmonomers.

Abbildung 6.4: Synthese des Spacers D-PEG4-a **84** für eine radikalische Polymerisation des zweiten Mantelmonomers nach Prucker et al.

Abbildung 6.5: Synthese des hochreaktiven Hydrosilylierungskatalysators $[(^{\text{Me}}\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2(\mu_2\text{-N}_2)$ **90**.

Abbildung 6.6: Synthese des Spacers E-C₃-a **96** für eine radikalische Polymerisation des zweiten Mantelmonomers.

Abbildung 6.7: Synthese des OLED-Chromophors 9-(2-Naphthyl)-10-(4-Vinylphenyl)anthracen **14**.

Abbildung 6.8: Synthese des ATRP-Initiators **106** für eine nicht oberflächen-initiierte Polymerisation.

Abbildung 6.9: Schematische Darstellung des Aufbaus der Polymerschalen um die Silika-Partikel.

Abbildung 6.10: links oben TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung des kommerziell erhältlichen Levasil 300/30; links unten mit einem Zetasizer NanoZS ermittelte Größenverteilung der wässrigen Dispersion; rechts oben TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung der ethanolischen Dispersion; rechts unten mit einem Zetasizer NanoZS ermittelte Größenverteilung der ethanolischen Dispersion.

Abbildung 6.11: ATR-IR-Diagramm von unbehandelten SiO₂-Partikeln aus ethanolischer Dispersion.

Abbildung 6.12: TGA-Diagramm der unfunktionalisierten SiO₂-Partikel nach der Azeotrop-Destillation.

Abbildung 6.13: Schematische Darstellung der Immobilisierung der Spacer-Silan gezeigt an 75.

Abbildung 6.14: TGA-Kurve von mit 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a 75 funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikel (rotes Spektrum), entsprechend einem Bedeckungsgrad von 15,5% im Vergleich mit unbehandelten SiO₂-Partikeln (schwarzes Spektrum).

Abbildung 6.15: ATR-IR-Diagramm von mit 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a 75 funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikel (rotes Spektrum), entsprechend einem Bedeckungsgrad von 15,5% im Vergleich mit unbehandelten SiO₂-Partikeln (schwarzes Spektrum).

Abbildung 6.16: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung des kommerziell erhältlichen Levasil 300/30 nach der Funktionalisierung mit B-PEG4-a 75.

Abbildung 6.17: Schematische Darstellung der Oberflächen-initiierten ATRP von HEMA 107.

Abbildung 6.18: Graphische Darstellung der Zeit-Umsatz-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der Oberflächen-initiierten ATRP an 10nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 100/1.

Abbildung 6.19: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung nach der oberflächen-initiierten ARTP von HEMA 107. Links eine Übersichtsaufnahme mit einem M/I-Verhältnis von 100/1 und rechts mit einem M/I-Verhältnis von 200/1. In beiden Bildern sind deutlich größere Aggregate von mehreren 100 nm zu erkennen.

Abbildung 6.20: Schematische Darstellung der Oberflächen-initiierten ATRP von MEO₂MA 108.

Abbildung 6.21: TEM-Aufnahme der erhaltenen Agglomerate nach der oberflächen-initiierten ARTP von MEO₂MA 108 mit einem M/I-Verhältnis von 50/1.

Abbildung 6.22: Konzentration-Zeit-Verlauf der oberflächen-initiierten ATRP mit einem M/I-Verhältnis von 100/1 an 10 nm SiO₂-Partikeln anhand der aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren (oben) sowie Übersichtsspektrum zu Beginn der Polymerisation (unten).

Abbildung 6.23: Umsatz-Zeit-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der Oberflächen-initiierten ATRP an 10 nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 100/1.

Abbildung 6.24: Umsatz-Zeit-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der Oberflächen-initiierten ATRP an 10 nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 200/1.

Abbildung 6.25: Konzentration-Zeit-Verlauf der oberflächen-initiierten ATRP mit einem M/I-Verhältnis von 200/1 an 10 nm SiO₂-Partikeln anhand der aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren (oben) sowie Übersichtsspektrum zu Beginn der Polymerisation (unten).

Abbildung 6.26: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung nach der oberflächen-initiierten ATRP von MEO₂MA **108** mit einem M/I-Verhältnis von 100/1.

Abbildung 6.27: TGA-Diagramm der P(MEO₂MA) **P(108)** gepfropften SiO₂-Partikel (blaue Kurve) mit einem M/I-Verhältnis von 100/1 im Vergleich mit B-PEG4-a gepfropften (rote Kurve) und den unfunktionalisierten SiO₂-Partikeln.

Abbildung 6.28: ATR-IR-Diagramm von mit P(MEO₂MA)-gepfropften 10 nm SiO₂-Partikel mit der Vergrößerung der charakteristischen Schwingungsbereiche.

Abbildung 6.29: ATR-IR-Diagramm von mit P(MEO₂MA)-gepfropften 10 nm SiO₂-Partikel (blaues Spektrum), im Vergleich mit 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a **75** funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikel (rotes Spektrum).

Abbildung 6.30: Postulierter Mechanismus des Radikaltransfers von der in Lösung wachsenden Polymerkette auf den mit MPS-modifizierten SiO₂-Partikel.

Abbildung 6.31: Schematische Darstellung der Immobilisierung des Radikaltransferagens MPS **109** an der Partikel-Oberfläche.

Abbildung 6.32: TGA-Diagramm der MPS **109** gepfropften SiO₂-Partikeln (grüne Kurve) im Vergleich mit P(MEO₂MA) **P(108)** gepfropften SiO₂-Partikel (blaue Kurve) mit einem M/I-Verhältnis von 100/1.

Abbildung 6.33: Schematische Darstellung der Polymerisation von Styrol an der Partikel-Oberfläche.

Abbildung 6.34: TGA-Diagramm des sedimentierten Feststoff nach der Polymerisation von Styrol bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS (hellgrün) im Vergleich zu den mit MPS-funktionalisierten Partikeln (dunkelgrün).

Abbildung 6.35: TGA-Diagramm der verbleibenden Dispersion nach der Polymerisation von Styrol bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS (hellgrün) im Vergleich zu den mit MPS-funktionalisierten Partikeln (dunkelgrün).

Abbildung 6.36: TEM-Aufnahmen der sedimentierten Feststoffs (links) und der zurückbleibenden Dispersion (rechts) sowohl in einer Übersichtsaufnahme und unterstehend in einer Vergrößerung nach der Polymerisation von Styrol bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS.

Abbildung 6.37: Umsatz-Zeit-Diagramm der radikalischen Polymerisation von Styrol an MPS-funktionalisierte SiO₂-Partikel bei einem Feststoffgehalt von 5%(w/w) und einer Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS.

Abbildung 6.38: TEM-Aufnahmen der sedimentierten Feststoffs (links) und der zurückbleibenden Dispersion (rechts) nach der Polymerisation von Styrol bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 63% P(MEO₂MA)@SiO₂ und 37% PS (1:0,5).

Abbildung 6.39: TGA-Diagramm der verbleibenden Dispersion nach der Polymerisation von Styrol **110** bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS (hellgrün) im Vergleich zu den mit MPS-funktionalisierten Partikeln (oliv) in Wasser-Ethanol.

Abbildung 6.40: Umsatz-Zeit-Diagramm der radikalischen Polymerisation von Styrol **110** und Divinylbenzol **113** an MPS-funktionalisierte SiO₂-Partikel bei einem Feststoffgehalt von 5%(w/w) und einer Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS.

Abbildung 6.41: TGA-Diagramm der verbleibenden Dispersion nach der Polymerisation von Styrol **110** und Divinylbenzol **113** bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS (hellgrün) im Vergleich zu den mit MPS-funktionalisierten Partikeln (dunkelgrün).

Abbildung 6.42: Schematische Darstellung der freien radikalischen Copolymerisation von Styrol **110** und dem OLED-Chromophor **14**.

Abbildung 6.43: Molekulargewichtsverteilung via GPC der synthetisierten Copolymere P(**110-co-14**)a-d.

Abbildung 6.44: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren der synthetisierten Copolymere P(**110-co-14**)a-d mit der Zuordnung aller relevanten Signale.

Abbildung 6.45: TEM-Aufnahmen der sedimentierten Feststoffs (links) und der zurückbleibenden Dispersion (rechts) nach der Co-Polymerisation von **110** und **14** bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 50% P(MEO₂MA)@SiO₂ und 50% P(**110-co-14**).

Abbildung 6.46: Zeitliche Entwicklung der Feinstruktur des Feststoffes der bifunktionellen Kern-Schale-Partikel mit einer gewählten Endzusammensetzung von 50% P(MEO₂MA)@SiO₂ und 50% P(**110-co-14**) während der Polymerisation und der anschließenden Reifezeit. A) TEM-Aufnahme der Dispersion 1 Stunde nach der Zugabe der Monomer/Initiator-Mischung. Die P(MEO₂MA)@SiO₂ sind von Monomer eingeschlossen. B) TEM-Aufnahme der Dispersion nach 8 Stunden Reaktionszeit. Die Feinstruktur ist mittlerweile erkennbar. C) Nach einem Reifeprozess ist die Feinstruktur deutlich ausgeprägt.

Abbildung 6.47: Schematische Darstellung der Immobilisierung der beiden Silane B-PEG4-a **75** und E-C₃-a **96**.

Abbildung 6.48: TGA-Diagramm der mit je einem Bedeckungsgrad von 15,5% B-PEG4-a **75** und E-C₃-a **96** funktionalisierten SiO₂-Partikel.

Abbildung 6.49: ATR-IR-Diagramm von mit je 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a **75** und E-C₃-a **96** funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikel (rotes Spektrum), entsprechend einem Bedeckungsgrad von 31% im Vergleich mit 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a **75** funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikeln (dunkelrotes Spektrum).

Abbildung 6.50: TEM-Aufnahmen der mit B-PEG4-a **75** und E-C₃-a **96** funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikel.

Abbildung 6.51: Schematische Darstellung der ATRP von MEO₂MA **108** an der mit **75** und **96** funktionalisierten Partikeloberfläche.

Abbildung 6.52: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung nach der oberflächen-initiierten ARTP von MEO₂MA **108** mit einem M/I-Verhältnis von 200/1.

Abbildung 6.53: TGA-Diagramm der P(MEO₂MA) **P(108)** gefropften SiO₂-Partikel (blaue Kurve) mit einem M/I-Verhältnis von 200/1 im Vergleich mit B-PEG4-a und E-C₃-a gefropften (rote Kurve) und den unfunktionalisierten SiO₂-Partikeln.

Abbildung 6.54: Schematische Darstellung des Aufbaus der zweiten Polymerschale an den mit P(MEO₂MA) und **96** funktionalisierten Partikeloberfläche.

Abbildung 6.55: TGA-Diagramm der P(MEO₂MA) **P(108)** gefropften SiO₂-Partikel (blaue Kurve) mit einem M/I-Verhältnis von 200/1 im Vergleich mit **P(110-co-14)** gefropften SiO₂-Partikeln (grüne Kurve).

Abbildung 6.56 TEM-Aufnahmen der getrockneten und mehrfach gewaschenen Dispersion der mit **P(108)** und **P(110-co-14)** gefropften SiO₂-Partikel.

Abbildung 6.57: TEM-Aufnahme der Partikelgrößenverteilung des kommerziell erhältlichen Levasils 100/30.

Abbildung 6.58: TEM Aufnahmen der Dispersion der 30 nm SiO₂-Partikel nach der Azeotropdestillation mit Ethanol.

Abbildung 6.59: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung von Levasil 100/30 nach der Funktionalisierung und anschließender Azeotrop-Destillation mit EtOH_{abs}. Es ist die Bildung größerer Partikel mit 50-150nm Durchmesser zu erkennen.

Abbildung 6.60: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung des kommerziell erhältlichen Levasils 100/30 nach der Funktionalisierung in reinen H₂O. Bildung größerer Agglomerate mit über 1µm Durchmesser.

Abbildung 6.61: TGA-Kurve von mit 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a **75** funktionalisierten 30 nm SiO₂-Partikel (rotes Spektrum), entsprechend einem Bedeckungsgrad von 15,5% im Vergleich mit unbehandelten SiO₂-Partikeln (schwarzes Spektrum).

Abbildung 6.62: Umsatz-Zeit-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der oberflächen-initiierten ATRP an 30 nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 100/1.

Abbildung 6.63: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung des kommerziell erhältlichen Levasil 100/30 nach der oberflächen-initiierten ATRP von MEO₂MA **108** mit einem P_n=80.

Abbildung 6.64: Umsatz-Zeit-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der oberflächen-initiierten ATRP an 30 nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 200/1.

Abbildung 6.65: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung des kommerziell erhältlichen Levasil 100/30 nach der oberflächen-initiierten ATRP von MEO₂MA **108** mit einem P_n=160.

Abbildung 6.66: ATR-IR der P(MEO₂MA) **P(108)** gefropften Partikeloberfläche (M/I-Verhältnis von 200/1; blaue Kurve) in Vergleich mit B-PEG4-a gefropften SiO₂ (rote Kurve).

Abbildung 6.67: TGA der P(MEO₂MA) **P(108)** gefropften Partikeloberfläche (M/I-Verhältnis von 200/1; blaue Kurve) in Vergleich mit B-PEG4-a gefropften SiO₂ (rote Kurve).

Abbildung 6.68: TGA-Diagramm der mit je 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a **75** und E-C₃-a **96** modifizierten 30 nm SiO₂.

Abbildung 6.69: TEM-Aufnahmen der mit je 0,5 Gruppen/nm² PEG4-a und E-C₃-a funktionalisierten 30 nm SiO₂.

Abbildung 6.70: Schematische Darstellung der Oberflächenmodifikation von Si-Wafern durch MPS 109.

Abbildung 6.71: Schematische Darstellung der freien radikalischen Polymerisation von Styrol 110 in Gegenwart der MPS@Si-Wafer.

Abbildung 6.72: Schematische Darstellung der freien radikalischen Co-Polymerisation von Styrol 110 und dem OLED-Chromophor 14 in Gegenwart der MPS@Si-Wafer.

Abbildung 6.73: Schematische Darstellung der Oberflächenmodifikation von Si-Wafern durch B-PEG4-d 77.

Abbildung 6.74: Schematische Darstellung der oberflächeninitiierten ATRP von MEO₂MA 108 an Si-Wafern.

Abbildung 6. 75: Schematische Darstellung der durchgeführten Synthesesequenz zur Herstellung von mit P(108) und P(110) bzw. mit P(110-co-14) modifizierten Si-Wafern.

Abbildung 6.76: Umsatz-Zeit-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der mit 106 initiierten freien ATRP mit einem M/I-Verhältnis von 100/1.

Abbildung 6.77: Umsatz-Zeit-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der mit 106 initiierten freien ATRP mit einem M/I-Verhältnis von 200/1.

Abbildung 6.78: Vergleich der Umsatz-Zeit-Kurven zwischen den oberflächeninitiierten ATRPs an 10 und 30nm SiO₂-Partikeln (schwarze Kurven: 10nm; rote Kurven: 30nm) mit jeweils M/I-Verhältnissen 100/1 und 200/1 (Quadrate: 100/1; Dreiecke: 200/1) und der freien ATRP (grüne Kurven).

Abbildung 7.1: Allgemeine Spacer-Struktur und die Silane für eine erfolgreiche Oberflächenmodifizierung.

Abbildung 9.1: Verwendete Apparatur zur Funktionalisierung der Si-Wafer.

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 6.1: Übersicht der durchgeführten Hydrosilylierungen an **62** und **63**.

Tabelle 6. 2: Übersicht der durchgeführten Hydrosilylierungen an **83**.

Tabelle 6. 3: Übersicht der durchgeführten Hydrosilylierungen an **95**.

Tabelle 6.4: Die Zuordnung aller relevanten Schwingungsmoden von SiO_2 .

Tabelle 6.5: Zuordnung aller relevanten Schwingungsmoden von $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA})$ **P(108)**.

Tabelle 6.6: Ermittelte Molekulargewichte (M_n , M_w) sowie die zugehörigen PDI der synthetisierten Copolymere **P(110-co-14)a-d**.

Tabelle 6.7: OLED-Chromophor/Styrol-Verhältnisse in den Copolymeren **P(110-co-14)a-d** aus der Einwaage und anhand der Integral-Verhältnisse im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Tabelle 6.8: Ergebnisse der DSC-Messungen der synthetisierten Copolymere **P(110-co-14)a-d** sowie dem Homopolymer **P(14)**.

Tabelle 6.9: Zuordnung der relevanten IR-Banden der mit B-PEG4-a und E-C₃-a (**75** & **96**) gefropften SiO_2 -Partikeln.

Tabelle 6.10: Zusammenfassung der durchgeführten Verdünnungsexperimente von Levasil 100/30 mit Ethanol.

Tabelle 6.11: Molekulargewichte und PDIs der freien Polymere **P(110)** und **P(110-co-14)** sowie die über Ellipsometrie ermittelte Schichtdicke und Pfropfdichte der gefropften Polymere **P(110)@Si-Wafer** und **P(110-co-14)@Si-Wafer**.

Tabelle 6.12: Molekulargewichte und PDIs der freien Polymere **P(108)** sowie die über Ellipsometrie ermittelte Schichtdicke und Pfropfdichte des gefropften Polymers **P(108)@Si-Wafer**.

Tabellen 6.13: Zusammenfassung der Molekulargewichte und PDIs der freien Polymere **P(108)**, **P(110)** und **P(110-co-14)** sowie die über Ellipsometrie ermittelte Schichtdicke des gepfropften Polymers **P(108)@Si-Wafer**, **P(110)@Si-Wafer** und **P(110-co-14)@Si-Wafer**.

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der relevanten Bindungsabstände.

Tabelle 9.1: Zusammenfassung der Hydrosilylierungsexperimente von **95**.

Tabelle 9.2: Zusammenfassung der Hydrosilylierungsexperimente von **83**.

Tabelle 9.3: Zusammenfassung der Hydrosilylierungsexperimente von **62,63**.

Tabelle 9.4: Zusammenfassung der durchgeführten Funktionalisierungen der SiO₂-Partikel im sauren Medium.

Tabelle 9.5: Zusammenfassung der durchgeführten ATRP von HEMA **107**.

Tabelle 9.6: Zusammenfassung der durchgeführten ATRP von MEO₂MA **108**.

Tabelle 9.7: Zusammenfassung der durchgeführten kontinuierlichen Polymerisationen von Styrol **110**.

Tabelle 9.8: Zusammenfassung der durchgeführten stationären Polymerisationen von Styrol **110**.

VI. Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
μM	mikromolar
abs.	absolutiert
Äq.	Äquivalente
ATRP	Atom Transfer Radikal Polymerisation
bar	Druckeinheit
beob.	beobachtet
ber.	berechnet
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
br	breit
bspw.	beispielsweise
cm^{-1}	reziproke Wellenlänge
CDCl_3	Chloroform- d_1
CRP	controlled radical polymerization
δ	chemische Verschiebung
d	Tag
DCM	Dichlormethan
d.h.	das heißt
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
$\text{DMSO-}d_6$	Dimethylsulfoxid- d_6
E	Diethylether (Ether)
EE	Ethylacetat (Essigester)
engl.	englisch
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
ges.	gesättigt
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
IR	Infrarot
LCD	Liquid Light Displays (Flüssigkristall-Bildschirme)
LED	Light Emitting Diode (Licht Emittierende Diode)
M	Molar
M/I	Monomer- zu Initiatorverhältnis
mg	Milligramm

min	Minute
mL	Milliliter
mM	millimolar
mmol	Millimol
M_n	zahlengemittelte molare Masse
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OLED	Organic Light Emitting Diode (organische Licht Emittierende Diode)
p	Druck
PDI	Polydispersitätsindex
\overline{P}_n	mittlerer Polymerisationsgrad
ppm	parts per million
PPV	Poly(para-phenylen vinylen)
\overline{P}_w	gewichtsgemittelter Polymerisationsgrad
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sec.	Sekunde
SI-Polymerization	engl. Oberflächen-initiierte Polymerisation
T	Temperatur
t	Triplett
TEM	Transmission-Elektronen Mikroskop
THF	Tetrahydrofuran
u.a.	unter anderem
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil







1. Einleitung

Im September 2012 endete eine Ära im Beleuchtungssektor: Der letzte Schritt der Ökodesign-Richtlinie 2005/32/EG trat in Kraft, und der Verkauf der 40 Watt Glühlampe wurde verboten. Die EU-Kommission gab schon 2005 bekannt, dass stufenweise die Herstellung und der Verkauf von Lampen geringer Energieeffizienz eingestellt und verboten werden^[1, 2]. Das Verbot der Glühlampe liegt darin begründet, dass sie keine gute Energieeffizienz besitzt. Lediglich 5% des verbrauchten Stroms werden in Licht umgewandelt, während die restlichen 95% in Form von Wärme abgegeben werden. In Europa werden etwa 25% der gesamten elektrischen Energie für Beleuchtung^[3] aufgewendet. Daher ist eine Steigerung der Effizienz der Beleuchtungsmittel ein wichtiger Schritt zu größerer Energieeffizienz insgesamt.

Die klassische Glühlampe wurde 1879 von Thomas A. Edison entwickelt. Sie diente über 130 Jahre nach ihrer Erfindung als die elektrische Lichtquelle. Das Licht entsteht in Glühlampen durch einen fadenförmigen elektrischen Leiter, welcher von Inertgas oder einem Vakuum umgeben ist und mittels stetig fließendem Strom zum Glühen gebracht wird. Dieser herkömmliche Aufbau bietet, trotz der niedrigen Energieeffizienz und eher geringen Lebensdauer, einige Vorteile, wie z.B. die als angenehm empfundene Lichtfarbe, die Dimmbarkeit und die allgemeine Handhabbarkeit.

Dem Verbraucher zu Hause bleiben nach dem Verbot drei Alternativen zu der klassischen „Glühbirne“: Kompaktleuchtstofflampen, allgemein bekannt als Energiesparlampen, Halogenstrahler und LED-Lampen (anorganische und organische)^[4-6] (Abbildung 1.1).



Abbildung 1.1: Die herkömmliche Glühlampe (A) und ihre Alternativen: Energiesparlampe (B), Halogenstrahler (C) sowie LED- (D) und OLED-Lampen (E)^[1].

Energiesparlampen und Halogenstrahler verbrauchen im Durchschnitt zwar weniger Strom als die herkömmliche Glühlampe, werden jedoch auf Grund ihrer trotzdem nicht optimalen Energieeffizienz nur als Übergangslösungen betrachtet. Wie die klassische Glühlampe sind Energiesparlampen und Halogenstrahler thermische Strahler, die beim Anlegen einer Spannung Licht und hauptsächlich Wärme produzieren. Energiesparlampen bestehen aus fluoreszierenden

Lampenröhren und besitzen eine 5-fach höhere Lichtausbeute bei einem um 65-80% geringeren Energieverbrauch als Glühlampen, wandeln dennoch immer noch 75% des Stroms in Wärme um. Ein großer Nachteil ist die relativ lange Wartezeit, bevor die Lampe ihre volle Helligkeit erreicht sowie die Verwendung von flüssigem Quecksilber in vielen Lampenmodellen. Die zweite Alternative ist der Halogenstrahler, welcher allerdings eine sehr schlechte Energieeffizienz besitzt. Er verbraucht zwar nur 25% des Stroms, wandelt aber 90% davon in Wärme um. 2016 wird auch die Produktion der energieineffizienten Halogenleuchten eingestellt, wodurch diese ebenfalls vom Markt verschwinden werden ^[1, 2, 7].

Die zukunftssträchigsten Alternativen stellen die anorganischen Leuchtdioden (LED)^[6] und das auf organischen Verbindungen basierende Pendant, die organischen Leuchtdioden^[8] (OLED), dar. In Leuchtdioden basiert die Lichtemission auf den elektrolumineszenten Eigenschaften der verwendeten Halbleiter und geschieht auf „kalte Weise“: Die zugeführte elektrische Energie wird nicht, wie bei thermischen Lichtquellen, hauptsächlich durch Gitterschwingungen, sondern durch elektronische Anregung der Moleküle aufgenommen. Pragmatisch kann die Lichterzeugung in Leuchtdioden durch die Injektion von komplementären Ladungsträgern (Elektronen und Löchern) aus den Elektroden in den Halbleiter, deren Rekombination zu einem Exciton und deren Relaxation unter Emission eines Photons beschrieben werden.

In LEDs werden meist anorganische Halbleiter des III-V-Typs verwendet, d.h. Verbindungen bestehend aus Elementen der III. und V. Hauptgruppe des Periodensystems^[7]. Elektrolumineszenz an anorganischen SiC-Halbleiterkristallen wurde bereits 1907 von H. J. Round beobachtet^[7]. Die erste großtechnische Produktion von roten GaAsP-LEDs startete General Electric im Jahre 1962^[6]. Systematische Untersuchungen von neuen komplex-dotierten Materialsystemen und die Weiterentwicklung der Einkristallzuchtverfahren ermöglichten innerhalb der nachfolgenden 25 Jahre die Produktion von grünen und blauen LEDs. LEDs wandeln bis zu 80% der elektrischen Energie in Licht um und besitzen eine ausgezeichnete Lebensdauer von bis zu 50.000 Stunden (ca. 6 Jahre). Jedoch wird ihre Lichtfarbe von vielen Verbrauchern als sehr kalt empfunden^[9] und zudem sind LEDs noch recht kostenintensiv. Sie finden daher eher als Punktstrahlungsquellen Verwendung, z.B. in Rück- und Frontstrahlern von Autos, und weniger im Bereich der allgemeinen Innenraumbeleuchtung.

In OLEDs werden hingegen statt der anorganischen Halbleiter konjugierte organische Halbleiter basierend auf kleineren Molekülen, Metallkomplexen oder Polymeren verwendet. Sie repräsentieren ein rasch wachsendes Forschungsgebiet: die organische Elektronik^[10-13].

Organisch-elektrolumineszente Materialien gewinnen erst seit den 1980er Jahren allmählich an Bedeutung, wurden aber bereits 1970 in Form von organischen Fotoleitern in Kopierer-Trommeln verwendet. 1976 führte die Entdeckung von leitfähigen Polymeren durch Shirakawa, McDiarmid und Heeger^[14] zu einem gesteigerten Interesse im Bereich der Optoelektronik. Bereits 1980 wurde

die erste, gut funktionierende organische Leuchtdiode von Van Slyke und Tang vorgestellt^[15]. Wenige Jahre später wurde die erste polymerbasierte OLED aus Poly(para-phenylen vinylen) (PPV) hergestellt^[16].

OLEDs stellen mittlerweile im Flachbildschirmmarkt, also bei der Herstellung von Displays für Handys, Fotokameras und Fernsehgeräte, eine ernstzunehmende Konkurrenz zu den Flüssigkristalldisplays (Liquid Crystal Displays LCD) dar^[17-19]. Sie besitzen einige Vorteile für die innovative Bildschirmentwicklung gegenüber den klassischen LCD- und Plasmabildschirmen. OLED-Displays sind selbstleuchtend und benötigen daher keine Hintergrundbeleuchtung und zusätzliche Farbfilter, was zu einem geringeren Stromverbrauch führt^[20]. Ferner bieten sie einen sehr hohen Kontrast, eine gute Effizienz und ermöglichen neben einer sehr dünnen Bauweise auch die Verwendung von flexiblen Substraten^[21, 22]. OLEDs, insbesondere weiße OLEDs^[23-25], sind auch für den Beleuchtungssektor interessant, da es sich um Flächenstrahler und nicht wie bei herkömmlichen anorganischen LEDs um punktförmige Lichtquellen handelt^[20, 26, 27]. Zusammen mit der dünnen und flexiblen Bauweise^[21, 28] ermöglichen OLEDs die Umsetzung von neuen Beleuchtungskonzepten, wie z.B. selbstleuchtende Tapeten, dreidimensionale Leuchtobjekte^[29] oder - im Falle von transparenten OLEDs^[30] - auch die Verwendung in Fenstern^[31-33]. Erste kommerziell erhältliche OLED-Leuchten wurden von Osram und Philips 2008 auf den Markt gebracht und finden Verwendung in Designerlampen.

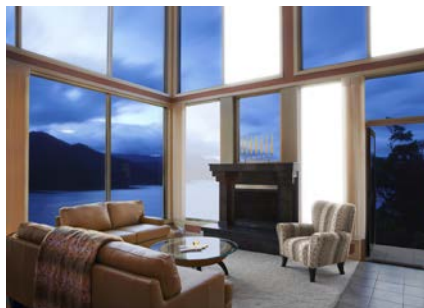


Abbildung 1.2: Eine mögliche zukünftige Anwendung druckbarer OLEDs: transparente OLEDs in Fenstern^[34].

Die letztendliche Kommerzialisierung von neuartigen OLED-Beleuchtungskonzepten ist unter anderem an einige Optimierungen bezüglich der Auskopplungseffizienz und Lebensdauer sowie eine Senkung der Herstellungskosten geknüpft. In der Literatur sind einige Ansätze zur Verbesserung der Effizienz beschrieben. Es besteht die Möglichkeit einer periodischen Nanostrukturierung der Anode^[35-37] bzw. dem Einbringen von Mikrostrukturen aus einem Material mit einem niedrigeren Brechungsindex^[38, 39] oder nanopartikulären Streuelementen^[33, 40-43] zur Verbesserung der Auskopplungseffizienz. Auch ist die Verwendung von Substraten mit einem ähnlichen Brechungsindex wie dem der organischen Schichten vorteilhaft für die Effizienz der OLED^[3].

Ein erfolgsversprechender Ansatz zur Senkung der Herstellungskosten von großflächigen OLEDs ist die Verarbeitung aus Lösung. Dieses Verfahren stellt jedoch neue Herausforderungen an das OLED-Material, welches in einem organischen Lösungsmittel gut löslich sein muss und homogene Schichten beim Verdampfen des Lösungsmittels bildet sollte. Problematisch ist dabei unter anderem die Kombination der OLED-Herstellung aus Lösung mit etablierten Methoden zur Effizienzsteigerung, wie dem Multischichtaufbau von OLEDs. Die Materialien der einzelnen Schichten sind meist in sehr ähnlichen Lösungsmitteln löslich und waschen beim Auftragen der weiteren Schichten die vorherigen teilweise bzw. vollständig ab. **Ziel dieser Arbeit** ist daher die Entwicklung einer neuartigen Drucktinte für die lösungsbasierte Herstellung von Multischicht-OLEDs auf der Basis von polymerummantelten anorganischen Nanopartikeln, die dieses Problem nicht mehr kennen sollten.

2. Theoretische Grundlagen von organischen Leuchtdioden

In diesem Abschnitt werden zunächst der allgemeine Aufbau von organischen Leuchtdioden (OLED) und die Funktionsweise einer OLED kurz beschrieben. Weiter werden die verschiedenen Herstellungsmethoden einer OLED vorgestellt und spezieller auf die Herstellung aus Lösung eingegangen.

2.1 Allgemeiner Aufbau und Funktion einer OLED

Eine OLED besteht in ihrem einfachsten Aufbau aus einer organischen Halbleiterschicht (Emissionsschicht oder Emitterschicht; engl. emission layer EML), die sich zwischen zwei Elektroden befindet (Abbildung 2.1). Eine der beiden Elektroden muss transparent sein, damit das entstehende Licht austreten kann. Entweder verlässt das Licht die OLED durch die Substratseite (Bottom emission) oder durch die obere Elektrode (top emission).

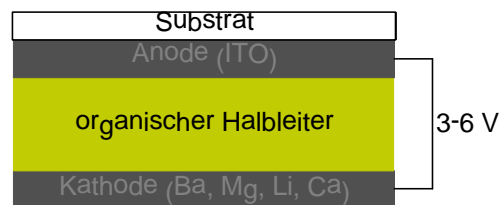


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Einschicht-OLED.

Die Anode muss aus einem Material mit einer hohen Austrittsarbeit gefertigt werden. So werden neben dem meist verwendeten transparenten und gut leitenden Indium-Zinn-Oxid (ITO) auch edle Metalle wie Gold^[16] eingesetzt. Die ITO-Elektrode besitzt eine ausreichende Transmission im sichtbaren Spektralbereich (80%), sodass das entstandene Licht die OLED mit einer beinahe vollständigen Auskopplung verlassen kann.

Die Anode ist auf einem Substrat aufgebracht, welches meistens aus Glas oder einem flexiblen Kunststoff besteht. Das Kathoden-Material muss eine niedrigere Austrittsarbeit als die Anode besitzen und wird daher aus unedlen Alkali- oder Erdalkalimetallen wie Barium, Magnesium oder Lithium in Kombination mit einem hoch reflektierenden und weniger reaktiven Metall wie Aluminium oder Silber als Oxidationsschutz gefertigt^[44].

In Hochleistungs-OLEDs hat sich der Multischicht-Aufbau durchgesetzt (Abbildung 2.2). Sie bestehen aus mehreren nacheinander aufgetragenen Schichten (meist 5-10 Schichten), wodurch die Lichtausbeute und somit die Effizienz der OLED gesteigert werden kann: Die emittierende Schicht befindet sich hier zwischen einer Lochtransportschicht (hole transport layer HTL) und einer Elektronentransportschicht (electron transport layer ETL). Häufig werden noch zusätzliche

Elektronenblockierschichten (electron blocking layer EBL) und Lochblockierschichten (hole blocking layer HBL) in optimierten Bauteilen verwendet^[45, 46].

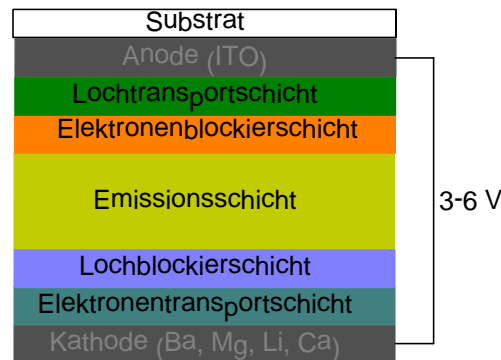


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer Hochleistungs-OLED bestehend aus mindestens 5 Schichten.

Im Betrieb wird zwischen den beiden Elektroden eine Spannung von 3-6 V angelegt und es erfolgt eine Injektion von Ladungsträgern an den Elektroden in den organischen Halbleiter. An der Metall-Kathode werden Elektronen in das LUMO sowie an der ITO-Anode Defektelektronen (Löcher) in das HOMO des organischen Halbleiters injiziert. Die wichtigsten Prozesse^[6] im Betrieb einer OLED lassen sich wie folgt zusammenfassen und sind in Abbildung 2.3 schematisch an einer Einschicht-OLED dargestellt^[47]:

- A) die Ladungsträgerinjektion,
- B) der Transport der Ladungsträger und
- C) die Rekombination.

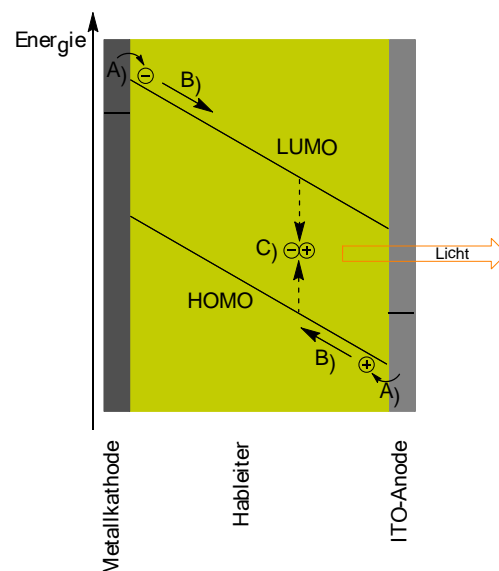


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der ablaufenden elektronischen Prozesse in Betrieb einer Einschicht-OLED^[47]. A) beschreibt die Ladungsträgerinjektion, B) den Ladungsträgertransport und C) die Rekombination der beiden Ladungsträger gefolgt von der strahlenden Relaxation des resultierenden Excitons.

Die Ladungsträgerinjektion findet jeweils an den Elektroden unter Einfluss des angelegten elektrischen Feldes statt. Der Ladungsträgertransfer aus der Anode in das HOMO des Halbleiters entspricht formell einer Oxidation des Halbleiters zu einem Radikalkation (positives Polaron). Das HOMO des Halbleiters liegt üblicherweise unter dem Fermi-Niveau der Anode und die Energiebarriere kann durch thermische Aktivierung oder Tunnelprozesse überwunden werden^[20]. Die Energiebarriere für die Injektion der Löcher kann aus der Differenz der Ionisierungsenergie I_E und der Austrittsarbeit der Anode Φ_A berechnet werden (Abbildung 2.4).

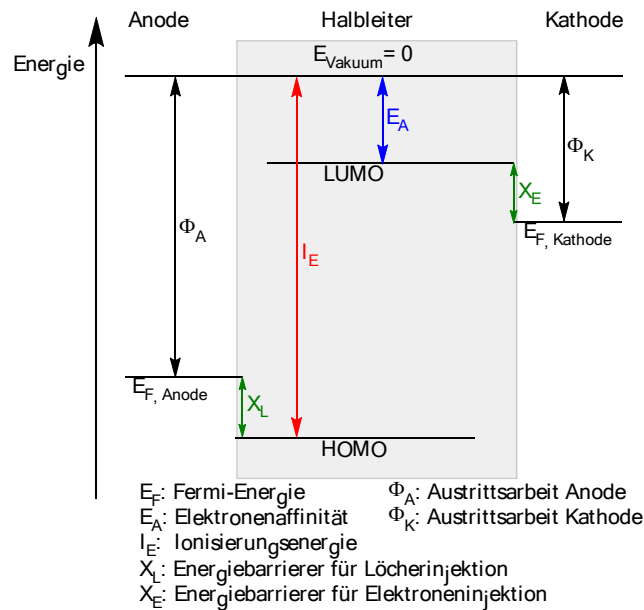


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der energetischen Verhältnisse einer Einschicht-OLED ohne die angelegte äußere Spannung. Die Energieordinate bezieht sich auf die Energie der Elektronen, für die Energie der Löcher ist der Betrag dargestellt.

Für alle Emittiermaterialien muss somit eine geeignete Wahl der Elektrodenenergien gefunden werden. So ist eine ITO-Anode auf Grund der Lage des Fermi-Niveaus (-4,8 eV) für das HOMO von Poly(p-phenylen-vinyl) (PPV **1**) (-5,0 eV) und dessen lösliche Derivate, wie z.B. Poly(2-methoxy-5-ethylhexyl)-PPV (MEH-PPV **2**) (-5,1 eV)^[48] eine ideale Wahl.

Bei größeren Energiebarrieren zwischen den Molekülorbitalen und dem Elektrodenenergieniveau der Anode muss die angelegte Betriebsspannung erhöht werden, um eine ausreichende Injektion von Löchern zu gewährleisten. Eine Möglichkeit dies zu umgehen, stellt die bereits erwähnte Verwendung von speziellen Lochleiterschichten zwischen Anode und Emitterschicht dar. Diese verringern durch dazwischen liegende Energieniveaus die Energieabstände zwischen Anode und Halbleiter und ermöglichen eine einfachere Injektion von Defektelektronen. Bei polymeren Emittiermaterialien wird als Lochleiterschicht ein Komplex aus Poly(3,4-ethyldioxythiophen) **3** und Poly(4-styrolsulfonat) **4** (PEDOT:PSS) verwendet^[49, 50] (Abbildung 2.5).

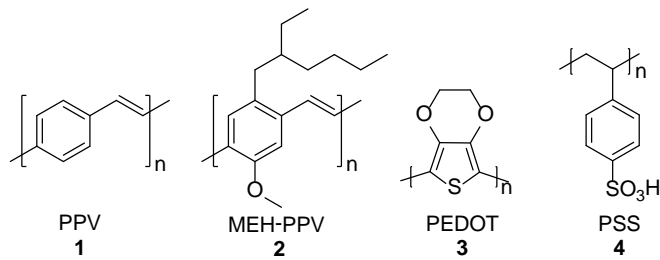


Abbildung 2.5: Strukturen von PPV 1 und MEH-PPV 2 sowie von PEDOT 3:PSS 4.

Die PEDOT:PSS-Schicht wird in der OLED auf die ITO-Anode aufgebracht und glättet die sonst raue Oberflächenstruktur des ITOs, was letztendlich zu einer Erhöhung der Lochleitung und einem Schutz vor unerwünschten Reaktionen zwischen Anode und Halbleiter führt^[49, 50].

An der Kathode findet durch die Injektion der Elektronen formell eine Reduktion des konjugierten π -Elektronen-Systems des Halbleiters statt. Der organische Halbleiter wird zu einem Radikalanion (negatives Polaron). Die Elektronen müssen vom Fermi-Niveau der Kathode in das LUMO des Halbleiters injiziert und dabei eine Energiebarriere X_E überwunden werden. Diese entspricht in erster Näherung der Differenz der Austrittsarbeit der Kathode Φ_K und der Elektronenaffinität des organischen Halbleiters E_A ^[47, 51, 52]. Das Kathodenmaterial stellt einen Kompromiss zwischen niedriger Austrittsarbeit der Elektrode und Luftstabilität dar, was zu einer Reduktion der Effizienz der Elektroneninjektion führt^[53]. Aus diesem Grund werden in High-Performance-OLEDs weitere Zwischenschichten als Elektronenleiter verarbeitet. Karg et al. konnten 1996 zeigen, dass die Effizienz eine OLED erheblich durch das Einführen einer elektrisch leitenden Polyanilin-Schicht als Lochinjektionsschicht gesteigert werden kann^[54].

Die beiden Sorten von Ladungsträgern bewegen sich nach der Injektion im organischen Material von den beiden Elektrodengrenzflächen ausgehend aufeinander zu, d.h. die Löcher bewegen sich in Richtung der Kathode und die Elektronen in Richtung der Anode^[51, 55]. Der Ladungsträgertransport innerhalb der organischen Emitterschicht wird, auf Grund der schwachen Wechselwirkung der Moleküle untereinander, durch einen Hüpfmechanismus^[10, 52] (engl. hopping mechanism) beschrieben. Der Lochtransport entspricht einer Kaskade an Redoxreaktionen zwischen zwei benachbarten Molekülen, indem ein Elektron aus dem HOMO eines benachbarten neutralen Moleküls in das HOMO des Radikalkations übertragen wird. In umgekehrter Richtung findet bei dem Transport der Elektronen eine Kaskade von Reduktionen statt, wenn nämlich ein Elektron aus dem LUMO eines Radikalanions in das LUMO eines benachbarten, bislang neutralen Moleküls transferiert wird^[10, 13].

Die Beweglichkeit von Elektronen und Löchern unterscheiden sich in amorphen organischen Halbleitern, wobei Löcher zumeist eine deutlich bessere Beweglichkeit als Elektronen zeigen. In Hochleistungs-OLEDs wird mit zusätzlichen Lochleitern (hole transport layer HTL) und

Elektronentransportschichten (electron transport layer ETL) die Geschwindigkeit der beiden Ladungsträger aneinander angeglichen und somit deren Balance optimiert und so die Lichtausbeute gesteigert^[56, 57].

Die wandernden Ladungsträger müssen für die Emission von Licht in der Polymerschicht zu einem angeregten Zustand (Exciton) rekombinieren^[58], ansonsten findet eine Entladung der Ladungsträger an der Kathode bzw. Anode statt. Die Rekombination kann als eine bimolekulare Reaktion zwischen zwei geladenen Teilchen zu einem neutralen Exciton beschrieben werden^[45].

2.2. Grundlagen der Elektrolumineszenz

Die Funktionsweise einer OLED basiert auf dem Prinzip der Elektrolumineszenz, also der Fähigkeit von Materialien Lichtemission durch das Anlegen einer elektrischen Spannung an (organischen) Schichten zu zeigen^[59].

Der organische Halbleiter bildet das Herzstück einer OLED. Er besteht entweder aus einer niedermolekularen Verbindung, einem so genannte „Small Molecule“ (z.B. das blau emittierende BDASBi **8**), einem Metallkomplex (z.B. Alq₃ **5**) oder einem polymeren Feststoff (z.B. Poly(*p*-phenylen-vinyl) (PPV **1**)^[60]) mit einem ausgedehnten konjugiertem π -Elektronensystem (Abbildung 2.6).

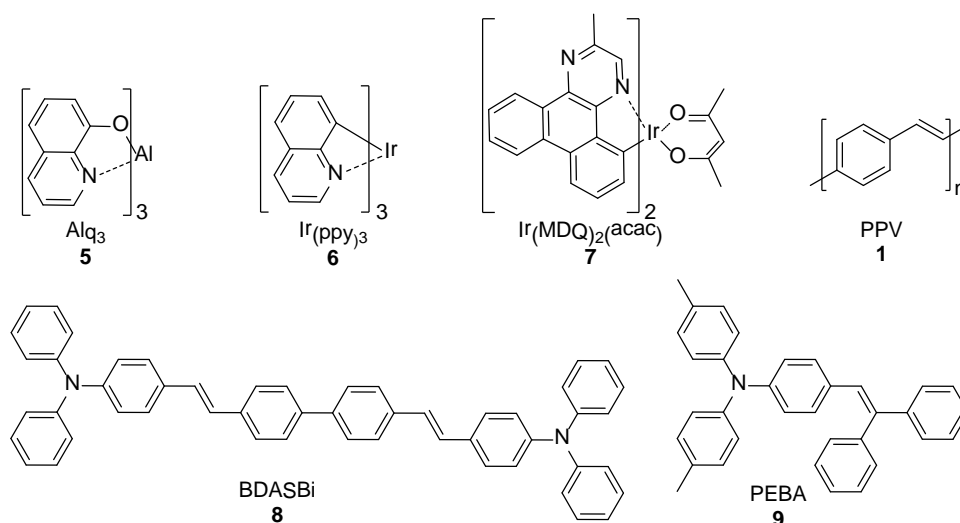


Abbildung 2.6: Auswahl an häufig verwendeten Emittiermaterialien in OLEDs.

Die Elektronen im π -Elektronensystem können als über die sogenannte „effektive Konjugationslänge“ delocalisiert betrachtet werden, deren Ausdehnung z.B. großen Einfluss auf die Emissionsfarbe hat^[61].

Die effektive Konjugationslänge beschränkt sich in amorphen organischen Polymeren auf Grund von Knick-, Torsions- und Konfigurationsdefekten im Molekül auf maximal etwa 6 nm, was in der Regel 10-15 Monomereinheiten entspricht^[62]. Dies führt zu einer polymertypischen Verteilung der

energetischen Abstände des HOMOs und des LUMOs, sodass sich in Schichten organischer Moleküle die intermolekulare Wechselwirkung der Molekülorbitale mit Hilfe des Bändermodells beschreiben lassen. Hierbei gilt, dass die Energieniveaus der Moleküle bei gegenseitiger Annäherung nach dem Pauli-Prinzip aufspalten und sich somit eine Gauß-Verteilung der HOMO-LUMO-Niveaus resultiert^[52] (Abbildung 2.7).

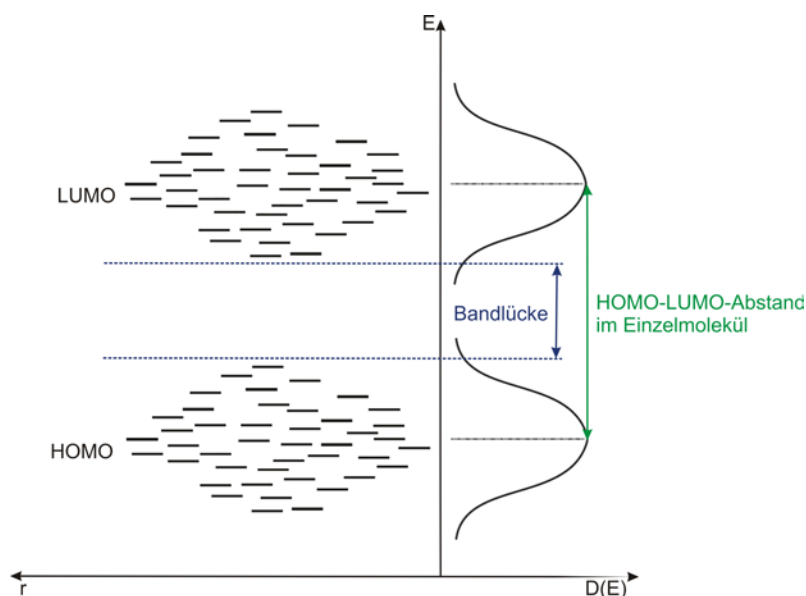


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Aufspaltung der Energieniveaus im einem organischen Festkörper (z.B. amorphes Polymer, links) und die resultierende Gauß-Verteilung der Dichte der Energieniveaus. Die Bandlücke gibt den energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO an.

Die energetischen Abstände der HOMO-LUMO-Niveaus entsprechen der für den Halbleiter charakteristischen Bandlücke^[62].

Die Bandlücke zwischen den HOMOs und den LUMOs eines Halbleiters kann über die Ausdehnung des konjugierten π -Systems beeinflusst werden. Eine Verringerung der Energiedifferenz ist gleichbedeutend mit einer Absenkung der optischen Anregungsenergie und einer Verschiebung der Emissionsfarbe in den Rot-Bereich. In Abbildung 2.8 ist die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO verschiedener Acen-Derivate dargestellt, ebenso die Farbe der sichtbaren Emission^[63].

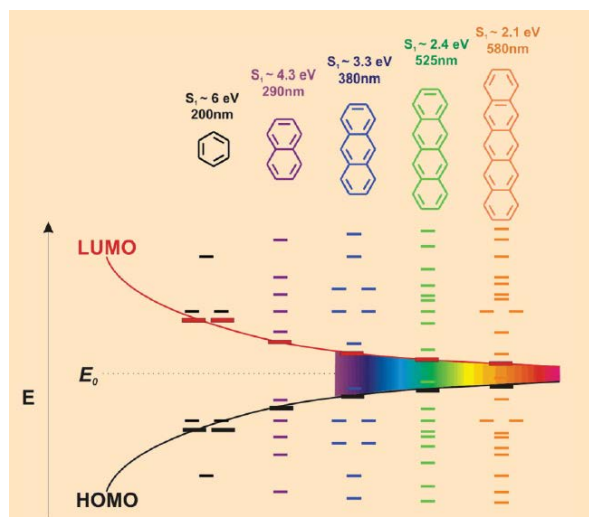


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO mit steigender Ausdehnung des π -Systems^[63].

In einem Einzelmolekül kann durch Absorption eines Photons ein angeregter Elektronen-Zustand generiert werden. Ebenfalls können durch das Anlegen einer Spannung an einen organischen Halbleiter zwei unterschiedlich geladene Ladungsträger in das HOMO und LUMO, zunächst räumlich voneinander getrennt, injiziert werden, welche sich aufeinander zubewegen und in einem Molekül zu einem angeregten Zustand rekombinieren können. Elektronenübergänge im Einzelmolekül können quantenmechanisch wie folgt beschrieben werden^[64]:

Bei Raumtemperatur befinden sich, entsprechend der Boltzmann-Verteilung, die meisten organischen Moleküle und Polymere elektronisch in einem Singulett-Grundzustand S_0 . Durch die Absorption von Licht geeigneter Wellenlänge werden Elektronen in einen angeregten Zustand S_n angehoben. In Abbildung 2.9 ist das vereinfachte Jablonski-Diagramm der verschiedenen elektronischen Zustände (und den entsprechenden Schwingungsniveaus) dargestellt. Es zeigt neben den Singulett-Zuständen S_0 - S_n (mit einem Gesamtspin $S=0$) auch die Triplett-Zustände T_1 und T_2 (mit einem Gesamtspin $S=1$). Jeder elektronische Zustand ist in die vibronischen Unterniveaus unterteilt, welche als dünne schwarze Linien dargestellt sind.

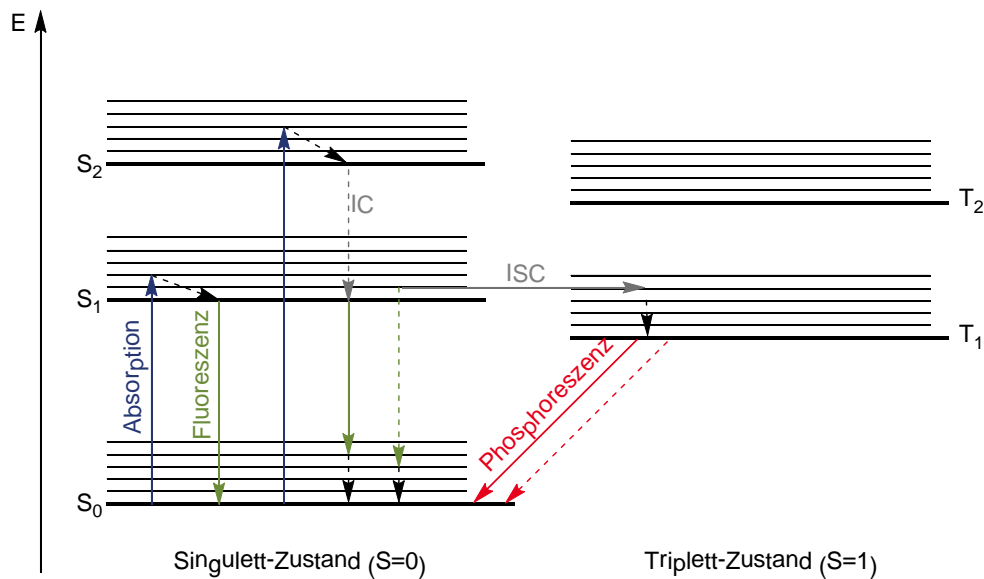


Abbildung 2.9: Jablonski-Diagramm zur schematischen Darstellung der einzelnen optischen Übergänge.

Ein Photon mit einer Energie größer als die Bandlücke wird unter Berücksichtigung des Franck-Condon-Prinzip absorbiert (blaue Pfeile). Der Elektronenübergang erfolgt vertikal, da sich die Kernabstände während des Übergangs auf Grund der hohen Masse und der damit verbundenen Trägheit nicht vergleichbar schnell ändern. Das angeregte Molekül relaxiert schnell (10^{-13} - 10^{-11} s) in den niedrigsten angeregten Singulett-Zustand S_1 (schwarze gestrichelte Pfeile) und gelangt dort durch Fluoreszenz (grüner Pfeil) oder unter bestimmten Bedingungen strahlungslos (grüne gestrichelte Pfeile) in den Singulett-Grundzustand S_0 . Hierbei ist die Energie des emittierten Photons kleiner als die des absorbierten Photons, weshalb es zu einer Stokes-Verschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren kommt. Um optischen Verluste durch Selbstabsorption zu minimieren, werden für OLEDs Materialien mit einer möglichst großen Stokes-Verschiebung verwendet^[25, 43, 64].

Ein Elektron kann durch Intersystem crossing (ISC, grauer Pfeil) von einem elektronisch angeregten Singulett-Zustand unter Spinumkehr in einen schwingungsangeregten, elektronisch angeregten Triplett-Zustand T_1 übergehen. Aus diesem T_1 -Zustand kann das Photon Energie entweder strahlungslos (rote gestrichelte Pfeile) oder über Phosphoreszenz (rote Pfeile) abgeben. Die Lebensdauer des T_1 -Zustands ist mit 10^{-6} - 10^2 s im Vergleich zum angeregten Singulett-Zustand sehr groß.

In OLEDs werden häufig Triplett-Emitter mit schweren Metallatomen (z.B. Iridiumkomplexe) verwendet, um das durch Spin-Bahn-Kopplung induzierte Intersystem crossing und dadurch die Phosphoreszenz durch die Schweratome zu begünstigen. Die Lichtausbeute bei reiner Fluoreszenz beträgt lediglich 25%, die bei Phosphoreszenz jedoch nahezu 100%, sodass der Durchbruch der OLEDs erst mit der Nutzung der Phosphoreszenz kam^[65].

2.3 Herstellungsverfahren einer OLED

Für die Herstellung von OLEDs sind zwei Hauptverfahren bekannt, mit denen die verschiedenen Schichten aufgebracht werden können:

- A) Aufdampfverfahren: Abscheiden der Schichten in einer Hochvakuumkammer durch Sublimation
- B) Verarbeiten aus Lösung: Spincoating (Aufschleudern), Dip-Coating (Tauchverfahren) oder Ink-Jet-Printing (Druckverfahren)

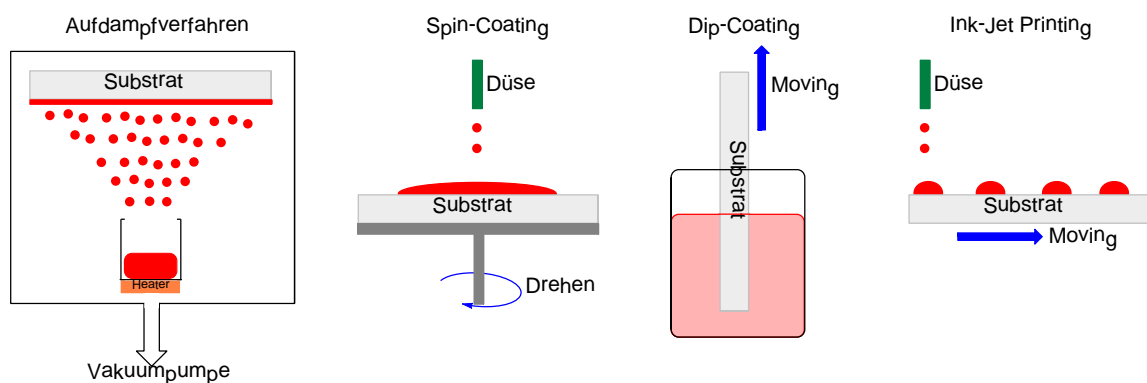


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Hauptverfahren in der OLED-Herstellung.

Das Aufdampfverfahren basiert auf der Sublimation von thermisch stabilen Molekülen und kann lediglich bei Small Molecules (SM; engl. kleinen Molekülen) mit einer molaren Masse von bis zu $M \sim 1200$ g/mol verwendet werden. Diese Technik ist mit sehr hohen Verfahrenskosten und einer geringen Ausnutzung des eingesetzten OLED-Materials ($\sim 20\%$) verbunden und zumeist auf starre Substrate geringer Größe beschränkt^[66]. Dennoch wird die SM-Technologie in der Herstellung von nahezu allen kommerziell erhältlichen OLED-Displays eingesetzt^[66]. Sie ermöglicht den einfachen Aufbau von Multischicht-OLEDs, welche durch die Kombination der verschiedenen Schichten eine sehr gute Effizienz und Lebensdauer aufweisen.

Bei der Herstellung von lösungsprozessierten OLEDs werden gut lösliche Polymere, Oligomere oder small molecules verwendet. Diese Methode erlaubt die Herstellung von großen Flächen durch Spincoating (Aufschleudern) oder Inkjet-printing^[67-77]. Lösungsprozessierte OLEDs bestehen heute in der Regel aus einem einzigen organischen Halbleiter, was den Herstellungsaufwand und damit die Kosten erheblich reduziert, aber gleichzeitig den Anspruch an den Halbleiter erhöht. Dieser muss alle nötigen Eigenschaften einer OLED (Ladungsträgerinjektion und -transport sowie die Lumineszenz) bei einer hohen Effizienz und Lebensdauer in sich vereinen^[78-81].

Die erste aus Lösung hergestellte OLED bestand aus einer einzigen PPV-Schicht zwischen einer ITO-Anode und einer Aluminium-Kathode und zeigte eine sehr geringe Effizienz und Lebensdauer^[82].

Der Aufbau von Multischicht-Strukturen in High-Performance-OLEDs aus Lösung ist nicht einfach, da sich die verschiedenen OLED-Materialien wegen ihrer meist recht verwandten Struktur in ähnlichen Lösungsmitteln lösen und sich daher bei der Herstellung von mehreren Schichten gegenseitig an- bzw. ablösen. Für die Realisierung von Mehrschicht-Systemen muss die zuerst aufgetragene Schicht resistent gegen die verwendeten Lösungsmittel für die nachfolgende Schicht werden. Hierfür sind in der Literatur verschieden Ansätze bekannt^[47].

Die meisten Ansätze basieren auf der Verwendung von orthogonalen Lösungsmitteln für die unterschiedlichen Schichten in der OLED. Das bedeutet, dass das verwendete Lösungsmittel einer bestimmten Schicht keine der zuvor abgeschiedenen Schichten an- bzw. ablöst. Orthogonalität wird meist durch die abwechselnde Verwendung von polaren und unpolaren Lösungsmitteln und die jeweilig passende Kombination von OLED-Material und Lösungsmittel erreicht^[83]. In der lösungsprozessierten Herstellung von OLEDs werden meist aromatische Lösungsmittel, wie Toluol, Chlorbenzol oder Anisol verwendet, sodass Wasser, fluorierte Lösungsmittel oder niedermolekulare Alkohole die standard-orthogonalen Lösungsmittel für organische Halbleiter darstellen^[84].

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von orthogonalen Bedingungen ist die Modifikation der Polarität der verwendeten organischen Materialien^[85]. Konjugierte Polymere können beispielsweise durch die Einführung von flexiblen Seitenketten in orthogonalen Lösungsmitteln löslich gemacht werden. Polymere mit ionischen Seitenketten, wie Carboxylate oder quartären Ammoniumresten, sogenannte Polyelektrolyte, sind beispielsweise sehr gut in Wasser und Alkoholen löslich^[45, 86] (Abbildung 2.11, oben). Sax et al gelang durch die Einführung von Ethylenoxidseitenketten in einem Polyfluoren-Baustein die Synthese des methanol-löslichen blau emittierenden Polymers **11** für die Herstellung einer lösungsprozessierten Multischicht-OLED^[87] (Abbildung 2.11, unten).

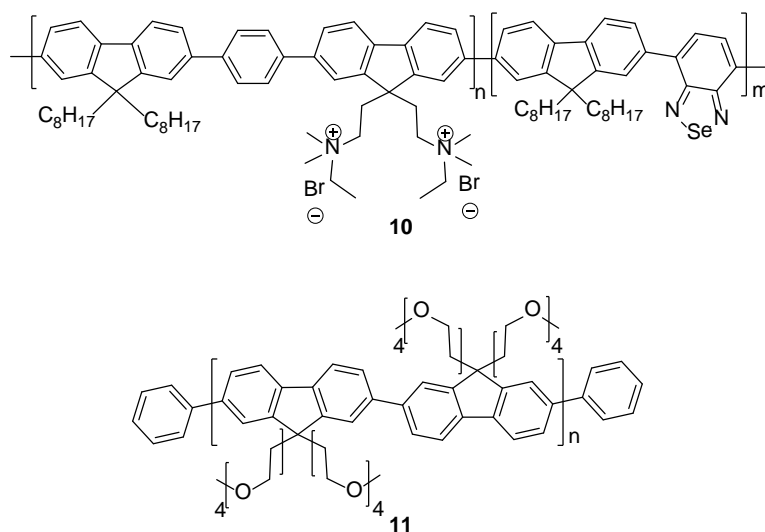


Abbildung 2.11: Durch flexible und ionische bzw. durch Ethylenoxid-Seitenketten in orthogonalen Lösungsmitteln löslich gemachte Polyfluorene als OLED-Materialien. **10** wird als Elektroneninjektionsschicht^[86] und **11** als blau emittierender Halbleiter^[87] verwendet.

Das Einführen von Seitengruppen in das OLED-Material kann einen negativen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften dieses Materials haben. Eine andere Möglichkeit, orthogonale Lösungsmittel zu verwenden, stellen Miniemulsionen^[88-90] dar. Miniemulsionen sind disperse Systeme von kaum oder gar nicht ineinander löslichen Phasen. Für die Herstellung einer Miniemulsion wird eine Polymerlösung mit einem orthogonalen Lösungsmittel durch das Einwirken von mechanischer Energie (meist Ultraschall) vermischt. Die mechanische Energie ist für die Zerkleinerung der Tropfen der dispers vorliegenden Phase notwendig. Zur Stabilisierung der Tropfen muss ein Emulgator (Tensid) zugegeben werden. Es sind je nach Stoffsystem, Emulgatorkonzentration und Emulgierv erfahren Tropfengrößen von 50-500 nm möglich^[90-92]. In Abbildung 2.12 ist schematisch die Herstellung einer Miniemulsion gezeigt.

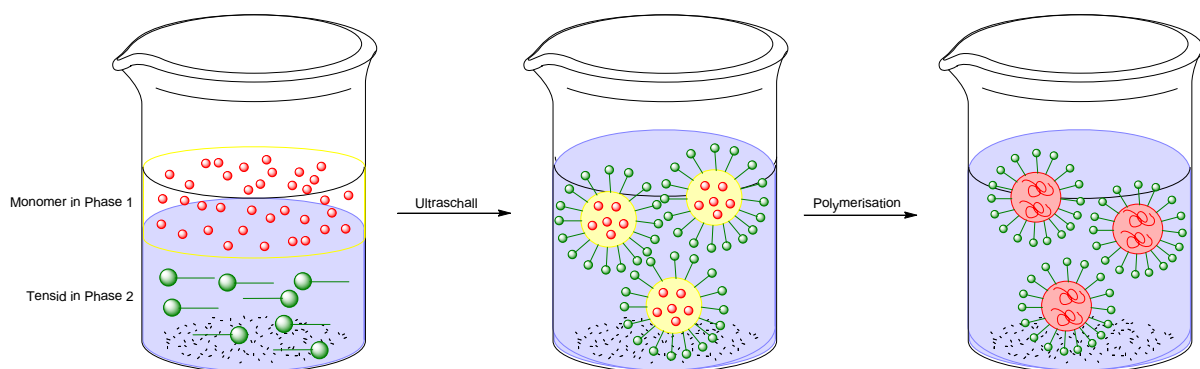


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Herstellung einer Miniemulsion.

Halbleitende Polymere oder niedermolekulare OLED-Materialien sind auf diese Weise in Wasser emulgierbar und können auf ein Substrat aufgetragen werden^[89]. Nach dem Trocknungsprozess bleiben die in Wasser unlöslichen OLED-Schichten zurück. Es ist daher ein Multischichtaufbau durch das Auftragen weiterer Miniemulsionen möglich. Nachteilig bei diesem Verfahren ist das Zurückbleiben des verwendeten Tensids in der Schicht nach dem Abdampfen des Lösungsmittels. Tenside oder andere Fremdmoleküle haben einen ebenso gravierenden Einfluss auf die optischen Eigenschaften, die Effizienz und die Lebensdauer einer OLED wie kleinste Spuren von Halogeniden und Metallen. In all diesen Methoden sind, neben den bereits beschriebenen Nachteilen, die passenden Kombinationen der Lösungsmittel und eine optimale Abstimmung auf das OLED-Material unumgänglich.

Neben der Verwendung von orthogonalen Lösungsmitteln ist die sogenannte Precursor-Route eine interessante Alternative für die Umsetzung eines Multischicht-Aufbaus aus Lösung. Ein prominentes Beispiel ist die Precursor-Route für die Herstellung von PPV-Derivaten^[93]. Das Polymer wird in zwei unabhängigen Reaktionsschritten aufgebaut (Abbildung 2.13).

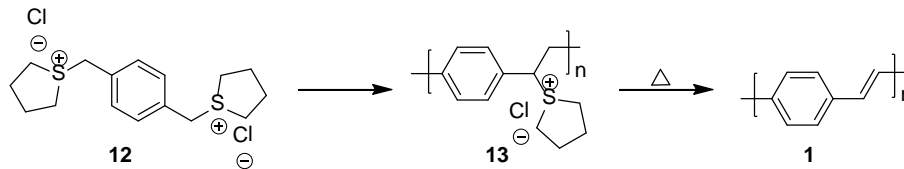


Abbildung 2.13: Precursor-Route zur Herstellung von PPV 1.

Im ersten Schritt erfolgt die Polymerisation des Precursor-Monomers, z.B. eines difunktionalisierten Sulfoniumhalogenidmonomers **12** zu dem Precursor-Polymer **13**. Das erhaltene Precursor-Polymer **13** ist auch ohne löslichkeitsvermittelnde Seitenketten gut in gängigen Lösungsmitteln wie THF und Chloroform löslich. Es kann daher durch Spincoating einfach auf ein Substrat aufgebracht werden. Im nachfolgenden Schritt wird die thermische Abspaltung der Abgangsgruppen im ionischen Precursor-Polymer induziert, was zur Bildung der für die Konjugation notwendigen Vinylgruppen führt. Die Polarität und folglich die Lösungseigenschaften des gebildeten PPV unterscheiden sich drastisch von denen des Precursor-Polymers und ermöglichen somit einen Multischicht-Aufbau.

In der Literatur ist neben der nachträglichen Abspaltung einer löslichkeitsvermittelnden Gruppe, wie es in der Precursor-Route erfolgt, die Vernetzung einer bestehenden Schicht eine gängige Methode zur Herstellung mehrschichtiger Systeme: Die Vernetzung der OLED-Materialien durch eine nachträglich durchgeführte Reaktion überführt die OLED-Schicht in eine unlösliche Form^[94]. Die Reaktionen können hierbei thermisch, photochemisch oder katalytisch induziert werden und sowohl an einem Polymer als auch an einem Small Molecule durchgeführt werden.

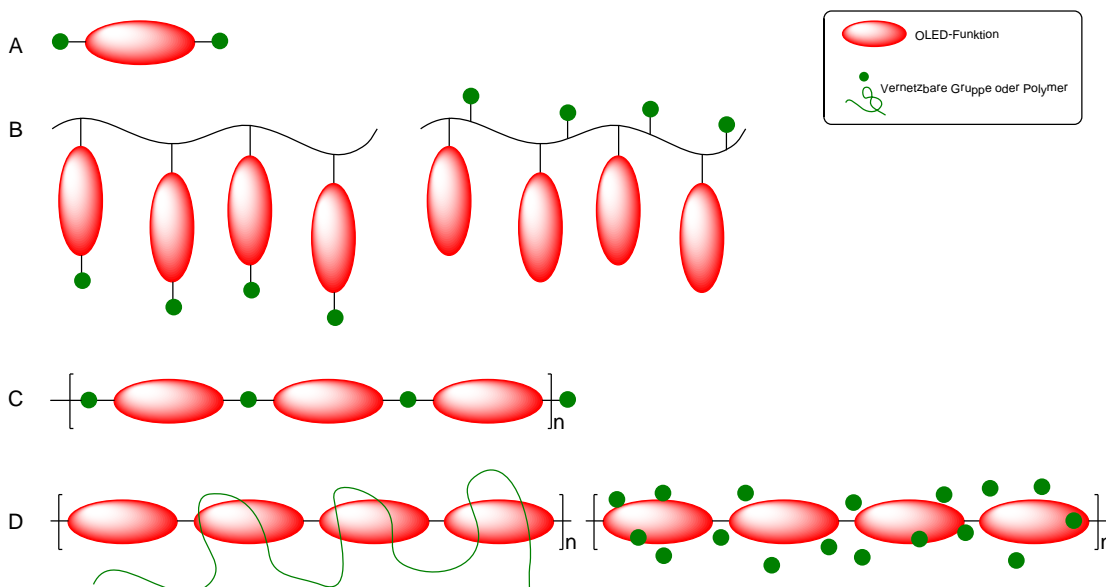


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der verschiedenen Vernetzungsmöglichkeiten in Small Molecules (A) oder Polymerschichten (B-D).

In Abbildung 2.14 sind die verschiedenen Vernetzungsmöglichkeiten schematisch dargestellt. Small Molecules müssen für eine erfolgreiche Vernetzung über mehr als 2 reaktive Gruppen verfügen (Abbildung 2.14,A)^[94]. Bei Polymeren kann die Vernetzung durch reaktive Gruppen in der Seitenkette (Abbildung 2.14,B) oder in der Hauptkette (Abbildung 2.14,C) stattfinden.

Die Herausforderung bei der Vernetzung von organischen Halbleiterschichten liegt darin, einen strukturell abgestimmten Vernetzer zu finden, welcher auf die elektronischen Eigenschaften wenig oder keinen Einfluss nimmt. Alternativ zu einem kovalent gebundenen Vernetzer im Molekül, was zu einer direkten Vernetzung der Halbleiter führt, kann ein elektronisch neutrales Vernetzermolekül oder Polymer - ein sogenannter Binder - in die OLED-Schicht beigemischt werden (Abbildung 2.14,D). Der Binder sollte nach der Vernetzung ebenfalls die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters nicht beeinflussen und zu einer unlöslichen Schicht führen.



3. Aufgabenstellung

Die organischen Leuchtdioden (OLEDs) sind attraktive und zukunftssträchtige Lichtquellen, die neue Möglichkeiten der Raumbelichtung eröffnen. Für die selbstleuchtenden Flächenstrahler, welche zudem auf flachen und flexiblen Substraten verarbeitbar sind, sind denkbare innovative Einsatzgebiete beispielsweise selbstleuchtende Tapeten oder dreidimensionale Leuchtobjekte.

Einem erfolgreichen und zu den herkömmlichen LEDs konkurrenzfähigen Markteinstieg der OLEDs im Beleuchtungssektor widmet sich der BMBF-Spitzencluster „Druckbare OLEDs für Beleuchtung“. Ein Forschungsschwerpunkt dieses BMBF-Spitzenclusters untersucht das großflächige Drucken von OLEDs, bevorzugt als Multischicht-OLED, näher. Das lösungsprozessierte Herstellen von OLEDs ist hierbei selbst nicht neu, steht jedoch einigen Problemen gegenüber. Die Beschichtung von sehr großen Substraten mit einem homogenen Film und die Herstellung von Multischicht-OLEDs gestaltet sich meist schwierig, da z.B. bei dem Verdampfen des Lösungsmittels inhomogene Filme entstehen und in Mehrschichtsystemen sich die Filme beim Auftragen gegenseitig an- bzw. ablösen. Im Rahmen des Clusters wurde in dieser Arbeit an der Entwicklung einer neuartigen, **tensidfreien** Drucktinte auf Basis einer polymerummantelten **Silika-Nanopartikeldispersion** gearbeitet. Die Silika-Nanopartikel sollten agglomerationsfrei **mit zwei unterschiedlichen Polymerschalen** versehen werden.

Die Entwicklung der Drucktinte sollte auf der Verwendung kommerziell erhältlicher Silika-Dispersionen mit Partikeln unterschiedlicher Größe im Bereich 10-100 nm, stets aber möglichst enger Größenverteilung basieren. Ausgehend von SiO₂-Dispersionen sollte das erforderliche Wissen erworben werden, um Tinten für den Druck von OLEDs entwickeln zu können. Diese sollten sowohl den Anforderungen des Druckprozesses (Viskosität, Filmbildungsverhalten, Trocknungsverhalten, Lagerfähigkeit etc.) wie auch den der OLEDs (möglichst wenig oder keine Hilfsstoffe aus der Synthese, geeignete Verträglichkeit zu den diversen Grenzflächen etc.) genügen. Die Viskosität der Tinten sollte über die hydrodynamisch wirksame Größe der dispergierten Partikel eingestellt werden, also über das Zusammenspiel von SiO₂-Kern und darauf befindlicher Korona. Hierbei sollte die erste Polymerschale - ohne die Verwendung zusätzlicher Tenside - für eine ausreichende sowie beständige Stabilisierung der Partikel in der Dispersion sorgen und weiterhin zur Erhöhung der Viskosität der letztendlichen Drucktinte beitragen. Nach dem Verdrucken der Partikeldispersion sollte diese Stabilisatorschale die Ausbildung eines hinreichend beständigen und gleichmäßigen Films unterstützen.

Die für den Betrieb einer OLED erforderlichen Chromophor-Funktionen sollte in einer zweiten Hülle der Partikel immobilisiert werden. Hierfür sollte neben der Stabilisator-Schicht eine zweite, möglichst kovalent gebundene Polymerschale auf die gleichen Partikel aufgebracht werden, welche das OLED-Chromophor enthält. In der Tinte sollte diese weitere Polymerschale jedoch zunächst

„unsichtbar“ unter der Stabilisatorketten-Schicht verborgen bleiben und erst nach dem Druckprozess während der Trocknung an die Grenzfläche treten.

Letztlich war es das Ziel, eine Festlegung von Partikeldispersionen hinsichtlich Größe und Größenverteilung der SiO₂-Kerne sowie des Dispersionsmittels und eventuell weiterer Additive (Tenside o.ä.) vorzunehmen. Weiter sollte die Art, die Kettenlänge, die Pfropfdichte und gegebenenfalls eine Vernetzung der Stabilisierungsketten sowie der Mantelpolymere optimiert und an die Anforderungen der Drucktinte angepasst werden.

Die aufgepropften Polymerschalen sollten darüberhinaus ausreichend charakterisiert werden. Hierfür sollten zusätzlich flache Silizium-Wafer identisch funktionalisiert werden und somit den Zugang polymerspezifischen Daten der oberflächengebundenen Polymere liefern.

Die einzelnen Teilziele dieser Dissertation lassen sich in den folgenden Punkten zusammenfassen:

- A) Auswahl geeigneter SiO₂-Dispersionen
- B) Funktionalisierung der SiO₂-Partikel mit einer stabilisierenden Polymerschale
- C) Funktionalisierung der SiO₂-Partikel mit einer weiteren Polymerschale mit OLED-Chromophor-Anteil
- D) Charakterisierung und Bewertung der beiden Polymerschalen auf den SiO₂-Partikeln hinsichtlich der geplanten Anwendung
- E) Übertragung auf flache Substrate für eine einfache Charakterisierung und Zugang von polymerspezifischen Daten der oberflächengebundenen Polymere.

4. Strategie

Um die Anforderungen an die Drucktinte - wie sie in der Aufgabenstellung aufgeführt sind - erfüllen zu können, mussten an der Partikeldispersion verschiedene Modifikationen durchgeführt werden. Diese notwendigen Modifikationen konnten in drei Arbeitspakete eingeteilt werden: Auswahl und Vorbereitung der Partikeldispersion für den Aufbau der Polymerschalen, Aufbau der ersten Schale und Aufbau der zweiten Schale.

Die kommerziell erhältlichen wässrigen Partikeldispersionen (Levasil 300/30 und Levasil 100/30), mit Partikeln einer durchschnittlichen Größe von 10 und 30 nm, sollten in ein für den Druckprozess geeignetes, möglichst ungiftiges Lösungsmittel überführt werden. Dieses Lösungsmittel sollte gleichzeitig auch ein geeignetes Medium für die nachfolgenden Modifikationen der Partikeloberfläche darstellen. Als geeignete Lösungsmittel dienten in erster Line Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, die über einen hohen Dampfdruck verfügten. Stark bevorzugt wurden alkoholische Medien wie z.B. Ethanol. Der Wechsel des Lösungsmittels sollte sich durch eine einfache Durchführbarkeit auszeichnen und letztendlich eine stabile Partikeldispersion ergeben. Im Falle von alkoholischen Medien konnte der Lösungsmittelwechsel durch eine Azeotropdestillation durchgeführt werden. Die hergestellten alkoholischen Dispersionen sollten auf Stabilität und Eignung für den ersten Modifizierungs-Schritt bewertet werden.

Im nächsten Schritt sollte die Partikeloberfläche mit einer stabilisierenden Polymerschale versehen werden. Hierfür sollten niedermolekulare Spacer mit terminalen Funktionalitäten synthetisiert werden, die eine Immobilisierung dieser Moleküle auf der Partikeloberfläche ohne Koagulation/Aggregation der Partikeldispersion erlauben. Die für diesen Schritt geeigneten Spacer enthielten eine Alkoxysilangruppe für die Anbindung an die Partikeloberfläche sowie eine polymerisationsfähige Ankergruppe. Diese Ankergruppe ermöglicht die Anbindung der Stabilisierungspolymere (erste Schale) an die Partikeloberfläche durch eine der Ankergruppe angepassten oberflächen-initiierten Polymerisation. Bevorzugt sollte hier eine frei radikalische oder kontrolliert radikalische Polymerisationsmethode, von polaren, z.B. PEO-haltigen, Monomeren durchgeführt werden. Der Alkoxysilan-Spacer verfügte über unterschiedlich lange PEO-Einheiten und trug somit selbst zu einer ersten Stabilisierung der Partikel bei (Abbildung 4.1). PEO-Einheiten zeichnen sich durch eine hervorragende Kompatibilität mit alkoholischen wie auch alkoholisch-wässrigen Systemen aus und waren daher ideal für den Aufbau der ersten Schale.

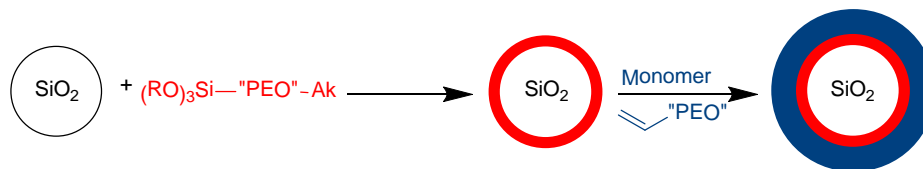


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der stabilisierenden Polymerschale um die SiO₂-Partikel.

Ziel war die Herstellung von Dispersionen basierend auf SiO₂-Partikeln in Alkoholen oder Alkohol-Wasser-Mischungen, die über eine für die weitere Funktionalisierung der Partikel (zweite Schale) hinreichende Stabilität verfügen.

Nach der Aufpfropfung der Stabilisatorschale sind noch viele oberflächliche SiOH-Gruppen auf den SiO₂-Partikeln vorhanden. Ein Teil dieser SiOH-Gruppen wurde genutzt, um Radikal-Initiatoren auf die Oberfläche zu pflanzen, die bei der nachfolgenden Polymerisation eine Verankerung der hydrophoben Mantelketten (PS) gewährleisten.

Für den Aufbau der hydrophoben zweiten Schale diente das folgende Arbeitskonzept: Die notwendige Stabilisierung der Partikel in Lösung während der Monomerzugabe sowie nach Beladung mit dem Mantelpolymer (PS) erfolgt durch die erste Schale. Die Funktionalisierung der Partikeloberfläche mit dem Radikalstarter und der damit verbundenen Veresterung der verbleibenden Si-OH zu Si-OR-Gruppen senkt die Polarität der Partikel. Diese Hydrophobisierung der Oberfläche schafft eine deutlich attraktivere Umgebung für das unpolare Mantel-Monomer (Styrol) und Polymer (Polystyrol), sodass das Verteilungsgleichgewicht von Styrol /Polystyrol zwischen der alkoholischen bzw. alkoholisch-wässrigen Lösung und der Partikeloberfläche deutlich zu Gunsten der Partikel verschoben werden sollte. Gegebenenfalls sind Vernetzer (im Falle von Styrol z.B. Divinylbenzol) oder Comonomere zuzugeben, um die Eigenschaften der Mantelketten oder die Stabilität der resultierenden Dispersionen zu optimieren.

Je nach System können unterschiedliche Partikelarchitekturen resultieren. Für hochpolare Dispersionsmittel (z.B. Alkohole) und wenig polare Mantelpolymere (z.B. Polystyrol) geeigneter Länge und Pfropfdichte können z.B. SiO₂-Partikel erwartet werden, die eine Zweifachschale aus im Inneren kollabierten PS-Ketten und einer stark gequollenen Korona aus weiterhin die Dispersion sterisch stabilisierenden Pfropfketten bestehen (Abbildung 4.2).

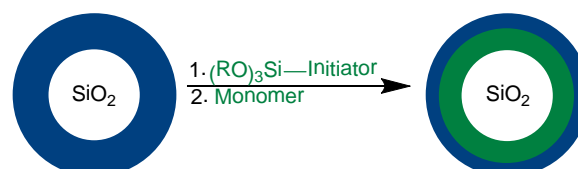


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Aufbaus der Mantel-Polymerschale um die SiO₂-Partikel.

Je nach Gegebenheiten kann es erforderlich sein, in diesem Schritt mit zusätzlichem Tensid zu arbeiten, nach Möglichkeit soll aber darauf verzichtet werden, z.B. indem das Dispersionsmittel entsprechend nachoptimiert wird. So kann bspw. die Variation der Lösungsmittelpolarität gegebenenfalls eine Verbesserung der Dispersionsstabilität ermöglichen. Ziel ist hier der Aufbau von vorwiegend oder vollständig sterisch stabilisierten Dispersionen von SiO₂-Partikeln mit einer gepfropften und evtl. vernetzten Schale aus einem unpolaren Mantelmonomer und einer weiteren Schale von Stabilisatorketten.

Abschließend sollte die Durchführung der Mantelschalen-Synthesen unter Mitverwendung von OLED-Chromophoren erfolgen. Der Anteil der Chromophor-haltigen Comonomere sollte variiert und dabei die Grenzen der Stabilität der Partikeldispersionen untersucht werden. Ein mögliches Beispiel für ein Chromophor-Comonomer könnte das Styryl-funktionalisiertes Anthracen-Derivat **14** sein (Abbildung 4.3)

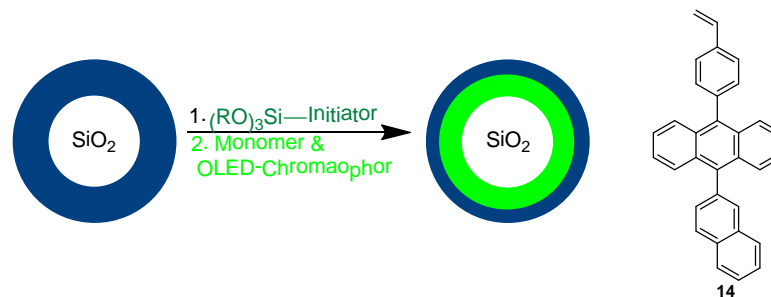


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Aufbaus der mit statistisch mit OLED-Chromophor versehender Mantel-Polymerschale um die SiO₂-Partikel.

Angestrebt wurde, dass die chromophor-haltige Phase ein durchgängiges Netzwerk im Film ausbildet, das für den Transport der Ladungsträger im Bauteil erforderlich ist. Während des Trocknungsprozesses soll eine Umkehr der Polymerschalen stattfinden, sodass die unpolare Chromophor-haltige Schale die polarere Stabilisatorschale umschließt (Abbildung 4.4).

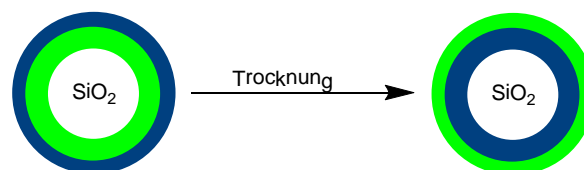


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der beim Trocknen des Films erwarteten Umkehr der Polymerschalen.

Basierend auf dieser Strategie lassen sich für den Aufbau von Kern-Schale-Partikeln für die Verwendung in druckbaren OLEDs die folgenden Punkte zusammenfassen:

- A) Synthese verschiedener Spacer für die Oberflächenmodifizierung der SiO₂-Partikel
- B) Herstellung von Dispersionen aus SiO₂-Partikeln in einem möglichst unbedenklichen und zum Drucken der letztendlichen Tinte geeigneten Lösungsmittel.

C) Verbesserung der Stabilität der Dispersionen durch Aufpfropfen von sterisch stabilisierenden Polymeren sowie deren Charakterisierung.

D) Studien zum Einbringen einer weiteren Polymerschale mit der für das Gesamtziel des Vorhabens tragenden Funktionalität. Die zusätzliche Polymerschale mit einem statistisch eingebautem OLED-Chromophor soll ohne Koagulation der in Lösung stabilisierten SiO₂-Partikeln stattfinden.

5. Methoden zur Modifikation von Oberflächen

In diesem Abschnitt werden zunächst allgemeine Grundlagen der Modifizierung von Oberflächen vorgestellt. Die Chemisorption wird im weiteren Verlauf genauer betrachtet. Hierbei wird hauptsächlich auf die Synthese von Polymerbürsten eingegangen und ihr Aufbau durch unterschiedliche Methoden erklärt. Insbesondere werden kontrolliert radikalische Polymerisationen berücksichtigt und der Schwerpunkt auf der Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) gelegt.

5.1 Allgemeine Grundlagen zur Modifikation von Oberflächen

In der Herstellung von maßgeschneiderten Oberflächen werden auf verschiedensten Oberflächen Moleküle oder auch Polymere durch Adsorption abgeschieden. Adsorption beschreibt allgemein die Anreicherung von Stoffen an einer Grenzfläche zwischen zwei Phasen. Meist wird die Anreicherung aus der Gasphase oder aus Lösung an der Oberfläche eines Feststoffs betrachtet. Je nach Art der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat werden folgende Adsorptions-Typen unterschieden:

- i) Physisorption= Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat beruht auf einer physikalischen Kraft und
- ii) Chemisorption= Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat durch eine chemische oder kovalente Bindung.

Diese Einteilung ist mehr als eine Formalität, da die Art und die Stärke der Wechselwirkung einen gravierenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften haben, wie z.B. die resultierende Filmstärke und die Langzeitstabilität der Beschichtung^[95-97].

i) Physisorption

Physisorption basiert auf der Adsorption von Molekülen auf einer Substratoberfläche. Die vorherrschenden physikalischen Wechselwirkungen basieren auf elektrostatischen Kräften, wie z.B. Coulomb-Kräften zwischen Ladungen, Ionen und permanenten Dipolen. Zu den elektrostatischen Wechselwirkungen zählen auch polarisierende Kräfte, wie Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoff-Brücken-Bindungen. Die Stärke dieser Wechselwirkungen unterscheidet sich drastisch. Die Bindungsenergien liegen häufig in einem Bereich zwischen 4-40 kJ/mol, können aber auch abhängig von der Adsorbens-/Adsorbat-Kombination bis zu mehreren 100 kJ/mol betragen^[98, 99].

Die Physisorption von größeren und kleineren Molekülen unterscheidet sich nicht nur hinsichtlich der Adsorptionseigenschaften, sondern auch bezüglich der Adsorptionsenergien. Im Allgemeinen ist die Adsorption von Polymeren aus N Segmenten thermodynamisch ungünstiger als die Adsorption

von kleineren Molekülen. Dies kann auf die Polydispersität der Moleküle und die unterschiedlichen Konformationen von Polymeren in Lösung und nach der Adsorption auf einer Oberfläche zurückgeführt werden^[100]. In einem Polymer aus N Segmenten kann jedes Segment in Lösung 3 unterschiedliche Orientierungen annehmen. Für das gesamte Polymer ergeben sich somit 3^N mögliche Konformationen. Nach der Adsorption des Polymers flach an eine Oberfläche sind 2^N verschiedene Konformationen möglich. Diese Einbuße an Freiheitsgraden bedeutet eine Änderung der Entropie, welche durch die Adsorptionenthalpie ausgeglichen werden muss.

Die Physisorption von Block-Copolymeren und statistischen Copolymeren erfolgt meist über bestimmte Polymer-Kettensegmente, welche eine spezifische Wechselwirkung mit der Oberfläche eingehen können^[101, 102] (Abbildung 5.1). Diese Polymersegmente werden auch Ankersegmente bzw. im Fall von Diblockpolymeren Ankerblöcke genannt und sind in Abbildung 5.1 in rot dargestellt. Die in Abbildung 5.1 blau dargestellten Segmente, welche in Lösung bleiben, werden auch Bürstensegmente genannt werden^[103, 104].

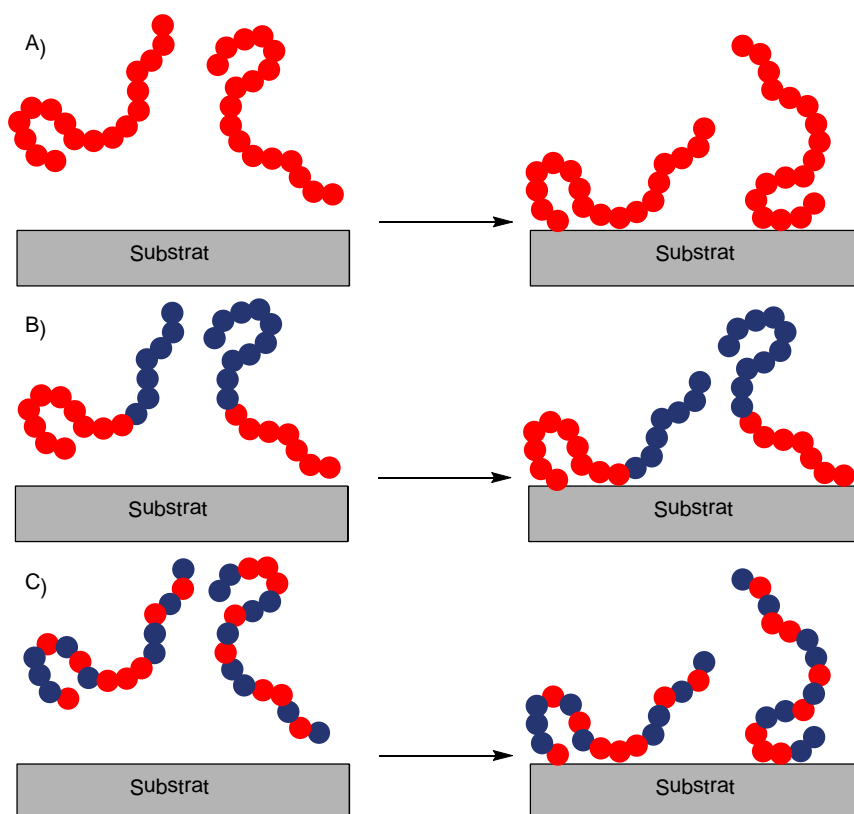


Abbildung 5.1: Anbindung von Polymeren an Substratoberflächen durch Physisorption. A) Physisorption eines Homopolymers, B) Physisorption eines Block-Copolymers über Polymer-Kettensegmente und C) Physisorption eines statistischen Copolymers über Polymer-Kettensegmente.

Ein großer Nachteil ist, dass bei unvorteilhaften Bedingungen die Schichten einfach durch Desorption oder Austausch durch ein anderes Molekül von der Oberfläche entfernt werden können. Weiter besteht bei Polymeren die Möglichkeit des Ablösens des Films bei einer Temperatur unterhalb (der Film wird spröde) oder oberhalb (Entnetzung) der Glasübergangstemperatur (T_G)^[95-97].

ii) Chemisorption

Chemisorption ist eine spezielle Form der Adsorption, in welcher der Adsorbat durch eine chemische Bindung an eine Oberfläche gebunden wird. Hierbei werden Adsorbat und/oder Adsorbens durch die Ausbildung der Bindung chemisch verändert^[98, 99]. Eine kovalente chemische Bindung zwischen der Substrat-Oberfläche und dem Beschichtungsfilm bedeutet einerseits eine deutliche Verbesserung der Stabilität des Systems gegenüber äußeren Einflüssen, aber andererseits auch aufwendigere Beschichtungsmethoden im Vergleich zur Physisorption. Diese Oberflächenreaktionen sollen sowohl zu hohen Umsätzen führen und gleichzeitig selektiv verlaufen. Für den kontrollierten Aufbau von Oberflächenbeschichtungen werden zwei unterschiedliche Verfahren verwendet.

1) Beschichtung von Oberflächen mit kleinen Molekülen

Eine aktuelle Methode für den gut kontrollierten Aufbau von Oberflächenlagen beruht auf der Verwendung von kleinen Molekülen mit einer reaktiven Kopfgruppe R, welche eine kovalente Bindung mit den vorhandenen chemischen Einheiten an der Substratoberfläche bilden können (Abbildung 5.2). Der Vorgang der Oberflächenmodifizierung ist selbst-kontrolliert und stoppt somit, wenn alle Oberflächengruppen bedient bzw. durch die bereits vorhandenen Moleküle an der Oberfläche nicht mehr zugänglich sind. Diese sogenannten self-assembled monolayer (selbst-organisierende Monolage, SAM) werden bevorzugt von Phosphaten oder Phosphinen an Metalloxiden und Thiolen oder Disulfiden an edlen Metallen gebildet^[105-107]. In der Oberflächenmodifizierung von Silizium, Siliziumdioxid und anderen anorganischen Oxiden werden hauptsächlich Silane mit Alkoxy- oder Chlorgruppen als Kopfgruppe verwendet.

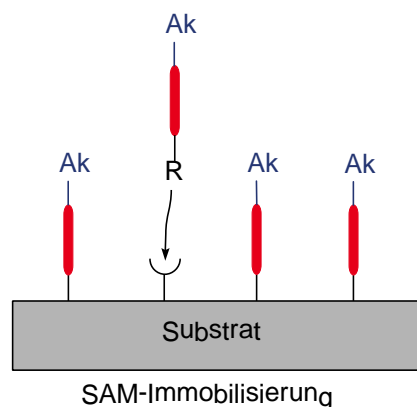


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Immobilisierung von kleinen Molekülen unter Ausbildung einer Self-Assembled Monolayers (selbst-organisierende Monolage, SAM).

Der klassische Mechanismus der Oberflächenfunktionalisierung mit Alkoxy- bzw. Chlorsilanen umfasst die säure- oder basenkatalysierte Hydrolyse der Alkoxy- bzw. Chlorgruppen durch Wasser unter Bildung von reaktiven Silanolgruppen. Diese reagieren unter Wasserabspaltung mit den

Hydroxygruppen an der entsprechenden Oberfläche. Im Falle von Trialkoxysilanen können aus sterischen Gründen nicht alle Silanolgruppen mit der Oberfläche reagieren und es kommt hier zu einer Vernetzung der nicht-oberflächengebundenen Silanolgruppen-Intermediate^[108-112] (Abbildung 5.3).

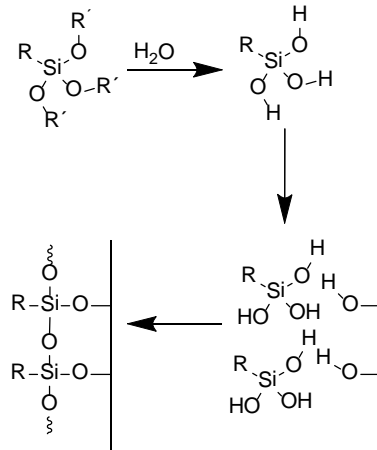


Abbildung 5.3: Klassischer Mechanismus für die Reaktion von Trialkoxysilanen mit Oberflächen^[108-112].

In dem klassischen Mechanismus findet jedoch die Tatsache keine Beachtung, dass Alkoxysilane eine unterschiedliche Reaktivität bezüglich der Abgangsgruppe und einen unterschiedlichen Platzbedarf besitzen, wie es Schlecht et al^[113] durch die Funktionalisierung von Glasoberflächen mit einem Trimethoxysilan im Vergleich mit einem Triisopropoxysilan zeigen konnten. Sie konnten verdeutlichen, dass die Größe der Silaneinheit in einem direkten Zusammenhang mit der Funktionalisierungsdichte der Oberfläche steht. Die Beobachtung führte zu einem überarbeiteten Mechanismus bei der Funktionalisierung von Oberflächen mit Alkoxysilanen, der in Abbildung 5.4 gezeigt ist.

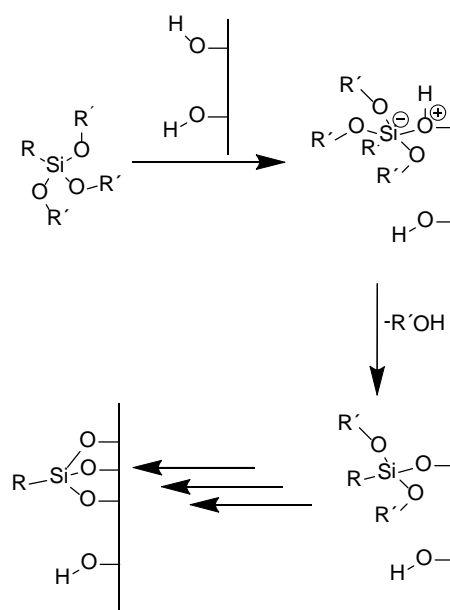


Abbildung 5.4: Postulierter Additions-Eliminierungs-Mechanismus für die Reaktion von Trialkoxysilanen mit Oberflächen nach Schlecht et al^[113].

Die Alkoxysilane reagieren direkt mit den oberflächengebundenen Hydroxygruppen durch eine Additions-Eliminierungs-Sequenz, in dem das zentrale Siliziumatom einen pentavalenten Übergangszustand bildet.

2) Beschichtung von Oberflächen mit Polymeren

Die kovalente Anbindung von Polymeren hat viele Vorteile gegenüber einer einfachen Adsorption. Beispielsweise können kovalent an Oberflächen gebundene Polymere eine hervorragende Langzeitstabilität der Schichten auch in ungünstigen Umgebungen zeigen. Bestimmte Eigenschaften, wie z.B. Abriebs-, Adhäsions-, Adsorptions- und letztendlich allgemeine Benetzungseigenschaften können durch die Wahl der oberflächengebundenen Polymere und gegebenenfalls deren spezieller Funktionalitäten in der Hauptkette bzw. in den Seitenketten gezielt gesteuert werden. Die Funktionalisierung der Seitenketten bietet zudem die Möglichkeit, eine hohe Konzentration an Funktionalitäten an die Oberflächen zu binden, sodass (keine 2-dimensionale, sondern) gewissermaßen eine 3-dimensionale Funktionalisierung in den Raum entsteht^[114].

Für die kovalente Anbindung von Polymeren an Oberflächen stehen 3 Strategien zur Verfügung, welche schematisch in Abbildung 5.5 gezeigt sind.

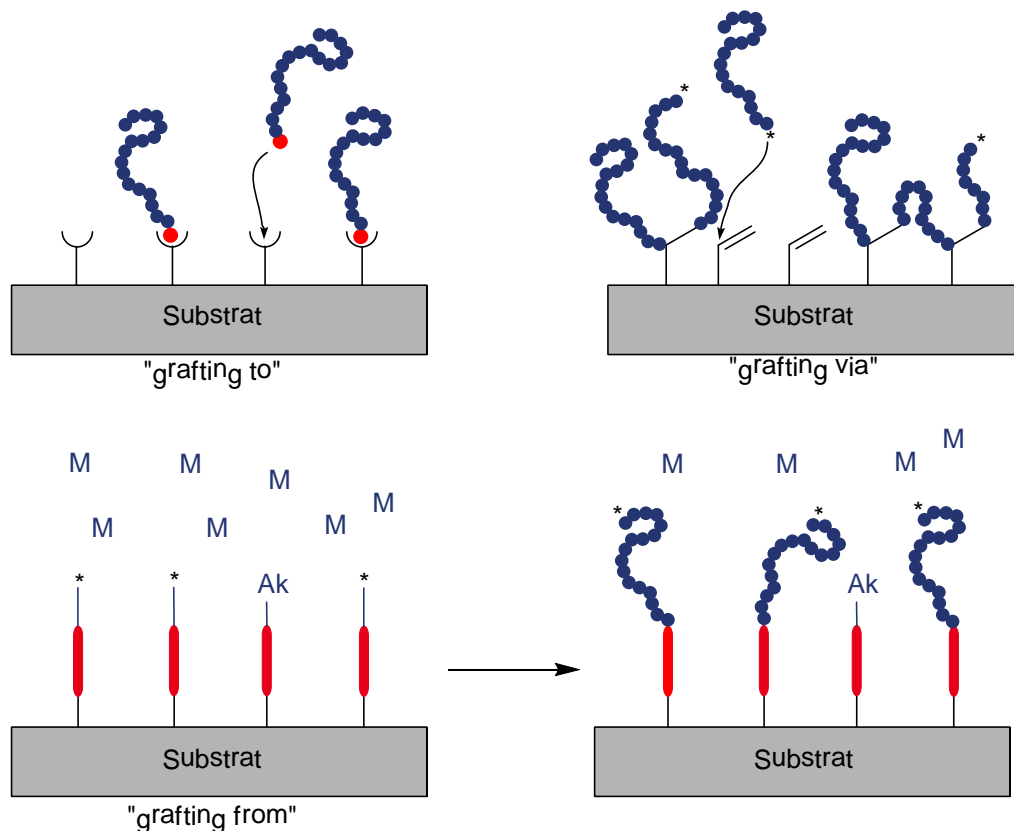


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der verschiedenen Strategien zur kovalenten Anbindung von Polymeren an Oberflächen.

In der „grafting to“-Methode werden Oberflächen mit zuvor hergestellten Polymeren über reaktive Ankergruppen modifiziert (Abbildung 5.5; A)^[95, 115, 116]. Die Polymere können Ankergruppen entweder am Polymer-Kettenende oder mehrfach in den Seitenketten tragen. Sie bilden je nach Lage der Ankergruppe sogenannte single-side bonds (Reaktion mit Kettenende) oder multi-side bonds (gegebenenfalls mehrfache Reaktion mit den Seitenketten) aus^[95]. Die Menge an immobilisierten Polymeren hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab, insbesondere von der Polymerkonzentration in Lösung, der Reaktionszeit und der Reaktivität der Ankergruppe. Für eine schnelle und vollständige Oberflächenreaktion sind reaktive Ankergruppen im Polymer notwendig. Diese zeichnen sich oft durch eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen im Polymer aus. Chlorsilane sind beispielsweise nicht kompatibel mit Aminen, Carbonsäure- und Hydroxylgruppen im Polymer. Die Verwendung von weniger reaktiven Ankergruppen stellt keine attraktive Lösung für das Problem dar^[95]. Die Reduktion der Reaktivität der Ankergruppe begünstigt sowohl die gewünschte Reaktion zwischen einer Ankergruppe im Polymer und der Substratoberfläche aber auch unerwünschte Nebenreaktionen. Die funktionellen Gruppen des Polymers können mit den Ankergruppen reagieren und die Anzahl beider Gruppen dadurch reduzieren^{[95] [117]}. In „grafting to“-Prozessen werden im Allgemeinen geringere Pflöpfichten und Filmdicken als bei anderen Modifizierungs-Methoden erzielt^[118]. Die Schwierigkeit besteht in der Diffusion der großen Polymerketten an die Oberfläche des Substrates, welches bereits durch angebundene Polymere sterisch abgeschirmt wird. Es konnte experimentell und theoretisch gezeigt werden, dass die Immobilisierungsreaktion durch bereits oberflächengebundene Polymere verlangsamt wird^[119, 120]. Die immobilisierten Polymere bilden Knäule an der Oberfläche, welche mit steigender Funktionalisierung überlappen. Dies führt zu einer erhöhten Abschirmung der Substratoberfläche und die Diffusion der zu immobilisierenden Polymere zur Oberfläche wird sterisch behindert. Dennoch bietet diese Methode einen Vorteil gegenüber anderen Oberflächenmodifizierungsmethoden, wie in den folgenden beschriebenen „grafting via“- und „grafting from“-Prozessen. Die verwendeten Polymere können vor der Immobilisierung auf der Oberfläche einfach hinsichtlich ihrer Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen untersucht werden.

Ein anderer Ansatz basiert auf dem Einpolymerisieren von oberflächengebundenen Monomeren (Abbildung 5.5; B)^[115, 116]. Die Polymerisation wird hier in Gegenwart einer mit monomermodifizierten Oberfläche durchgeführt, an welche das Polymer gebunden werden soll. Während der Polymerisation wird zunächst ein oberflächengebundenes Monomer von einem Markoradikal angegriffen und in die wachsende Polymerkette eingebaut. Es wird davon ausgegangen, dass die oberflächengebundenen Monomere wie die freien Monomere in Lösung reagieren. In weiteren Verlauf der Polymerisation werden freie Monomere aus Lösung addiert^[121].

Die wachsende Polymerkette kann auch mit mehreren Monomeren an der Oberfläche reagieren, wodurch das Polymer filmartig an die Oberfläche gebunden wird^[122].

Hohe Pfropfdichten und Filmdicken können hingegen mit der „grafting from“-Methode realisiert werden (Abbildung 5.5; C)^[115, 116].

Die Polymerketten wachsen in situ von der Oberfläche. Nachteilig an dieser Methode ist die Notwendigkeit der Immobilisierung eines Initiators an der Substratoberfläche^[114, 123]. Die Initiierung des Kettenwachstums erfolgt durch einen externen Stimulus, wie z.B. den thermischen oder photochemischen Zerfall des oberflächengebundenen Initiators oder der Zugabe eines Katalysators. Die „grafting from“-Methode ermöglicht die Oberflächen-initiierte Polymerisation von nahezu allen Monomeren auf zahlreichen Oberflächen mit unterschiedlichen Topologien (flach, gekrümmt, unregelmäßig) und Materialien^[124, 125]. Am häufigsten werden freie radikalische und kontrolliert radikalische Polymerisationen^[126, 127] (Atom-Transfer-Radical Polymerization; ATRP^[128-134], Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer; RAFT^[135, 136], Nitroxide-Mediated Polymerization; NMP^[137]), kationische und anionische Polymerisationen^[138, 139], Ring-opening Metathesis Polymerisationen (ROMP)^[138], aber auch metallkatalysierte Polykondensationen^[140-142] (Suzuki- und Kumada-Polykondensation) an Substratoberflächen durchgeführt.

5.2 Eigenschaften von oberflächengebundenen Polymeren

Oberflächengebundene Polymere nehmen abhängig von der Pfropfdichte, von der Kettenlänge und von den vorherrschenden Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Polymer unterschiedliche Konformationen ein^[95]. Eine strukturelle Definition wurde von Brittain et al^[96, 143] basierend auf intrinsischen Schlüsselparametern formuliert. Sie beschreibt die Abhängigkeit der reduzierten Pfropfdichte Σ vom lösungsmittel- und temperaturspezifischen Gyrationradius R_g und der Pfropfdichte σ (Abbildung 5.6):

$$\Sigma = \sigma \cdot \pi \cdot R_g^2 = \frac{(h \cdot \rho \cdot N_A)}{M_n} \cdot \pi \cdot R_g^2 \quad (5.1)$$

Mit h : Polymerhöhe/Dicke des Polymerfilms; ρ : Bulkdichte des Polymers; N_A : Avogadro-Konstante

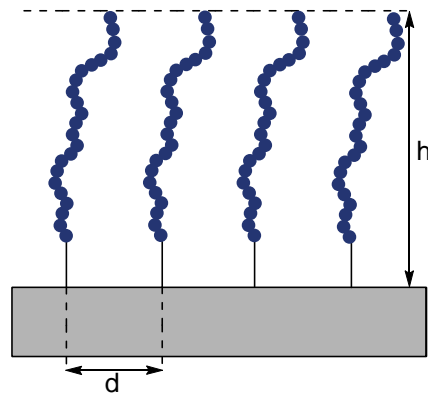


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der charakteristischen Parameter (d = Abstand der Ankergruppen an der Oberfläche; h = Höhe der gefropften Polymerkette) von oberflächengebundenen Polymeren.

Es werden drei Anordnungen in Abhängigkeit der Pfropfdichte und der Länge der gefropften Polymere unterschieden. Ist der Abstand der Ankergruppen d größer als der Gyrationradius R_g des gefropften Polymers, ergibt sich für die reduzierte Pfropfdichte ein Wert von kleiner 1 und es sind je nach Wechselwirkung zwischen Polymer und Substratoberfläche unterschiedliche Konformationen möglich. Schwache oder gar repulsive Wechselwirkungen zwischen Polymer und Oberfläche führt zu der so genannten „Mushroom“-Konformation, in der sich die gefropften Polymere pilzartig an der Oberfläche anordnen. Diese Polymerketten verhalten sich wie Knäule an der Substrat-Oberfläche. Starke Wechselwirkungen hingegen führen zu einer flachen „Pancake“-ähnlichen Anordnung der Polymere an der Oberfläche^[95] (Abbildung 5.7).

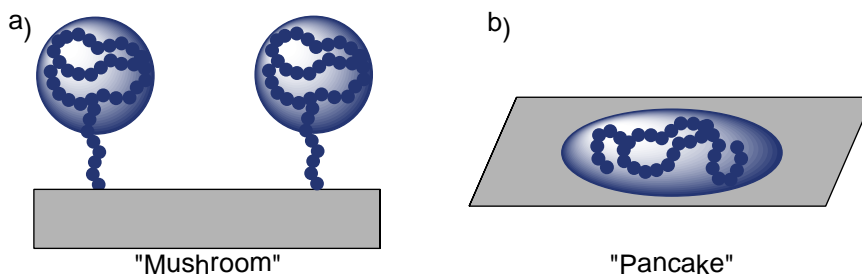


Abbildung 5.7: Bildliche Darstellung der Begriffe „Mushroom“- und „Pancake“-Konformation bei gefropften Polymeren mit einem großen Abstand zwischen den Ankerpunkten.

Ist der Abstand d zwischen den einzelnen Ankerpunkten geringer als der Gyrationradius der gefropften Polymere ($d < 2R_g$), wird der Wert der reduzierten Pfropfdichte größer 1. Die gefropften Ketten überlappen sich und beginnen, sich von der Oberfläche weg zu strecken. Es entstehen die sogenannten „Polymerbürsten“ (oder „Brush“-Konformation) (Abbildung 5.8).

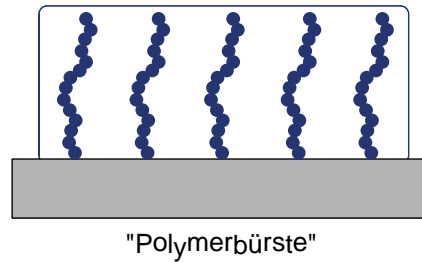


Abbildung 5.8: Bildliche Darstellung des Begriffs „Polymerbürsten“-Konformation bei gepfropften Polymeren mit einem kleinen Abstand zwischen den Ankerpunkten.

Der Übergang zwischen „Mushroom“- oder „Pancake“-Konformation und der „Brush“-Konformation ist fließend. In Abbildung 5.9 ist dieser Übergang für Oberflächen, welche keine Wechselwirkungen mit den Polymeren eingehen dargestellt. Die gepfropften Polymere verhalten sich solange wie einfache „Mushrooms“ bis die Pfropfdichte soweit erhöht wird, dass sich die Polymer-Knäule berühren („touching Mushrooms“) und letztendlich überlappen („overlapping Mushrooms“). In der Konformation der „overlapping Mushrooms“ zeigen die Polymere kombinierte Eigenschaften zwischen der einfachen „Mushroom“- und der „Brush“-Konformation.

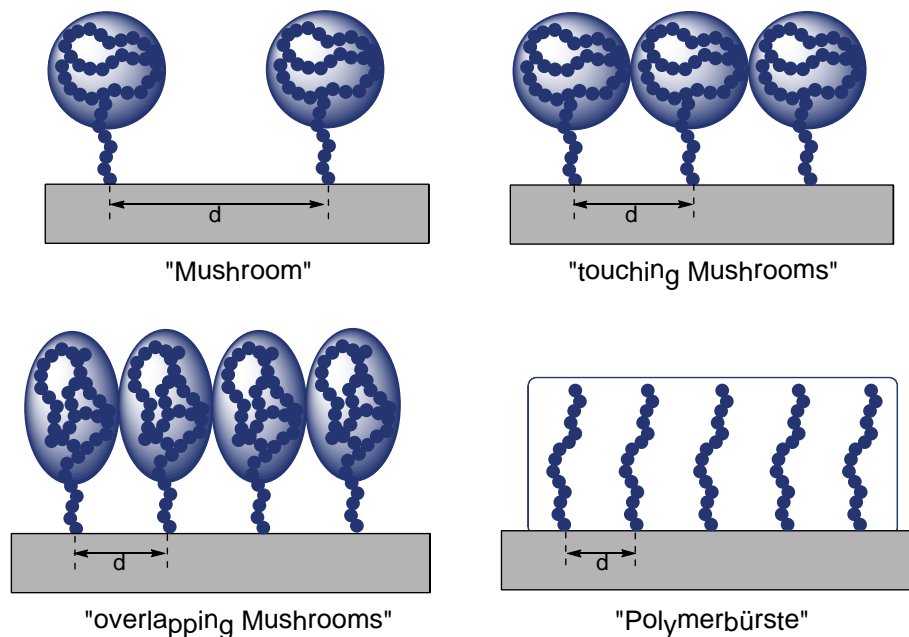


Abbildung 5.9: Bildliche Darstellung des sukzessiven Übergangs zwischen „Mushroom“-Konformation und „Polymerbürsten“-Konformation durch Erhöhung der Pfropfdichte.

Die erste theoretische Beschreibung von oberflächengebundenen Polymerbürsten wurde von Alexander^[143, 144] und de Gennes^[144, 145] formuliert. Sie leiteten einen Zusammenhang zwischen Schichtdicke und dem Molekulargewicht sowie der Pfropfdichte in Lösungsmitteln unterschiedlicher Qualität ab. Unter der Annahme von monodispersen Polymerketten aus N Segmenten (Monomereinheiten), welche an eine flache, nicht-adsorbierende Oberflächen mit einem durchschnittlichen Abstand d ($d < 2R_g$) irreversibel gebunden sind, ermöglicht das Alexander-Modell

eine einfache Darstellung von Polymerbürsten und ein Verständnis von experimentellen Beobachtungen^[100, 117]. In Abbildung 5.10 sind die Annahmen des Alexander-Modells schematisch dargestellt.

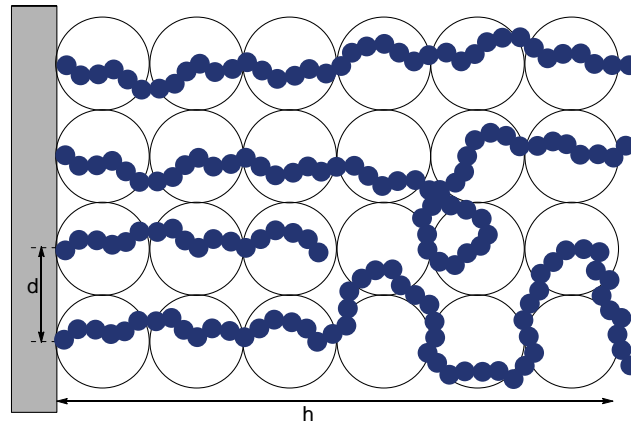


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung des Alexander-Modells. Die Kugeln stellen die einzelnen Segmente N der gepfropften Polymerketten mit einem Abstand d und einer Höhe h dar.

Polymerbürsten können anhand der freien Energie F_{Kette} der Polymerketten theoretisch beschrieben werden. Die freie Energie F_{Kette} setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen, der Wechselwirkungsenergie der einzelnen statistischen Segmente F_{int} und der Energiedifferenz der gestreckten und nicht gestreckten Polymerkette F_{el} (freie elastische Energie).

$$F_{\text{Kette}} = F_{\text{int}} + F_{\text{el}} \quad (5.2)$$

Aufgrund des geringen Abstandes zwischen den Polymerketten auf der Oberfläche treten zwischen den einzelnen statistischen Segmenten N Segment-Segment-Wechselwirkungen F_{int} auf. Die einzelnen Segmente N der Polymerkette versuchen einander auszuweichen und strecken sich von der Oberfläche weg, wodurch die Segment-Segment-Wechselwirkungen minimiert werden. Die Streckung der Polymerketten senkrecht zur Oberfläche ist gleichbedeutend mit einem Entropieverlust infolge der Reduzierung der Konformationsmöglichkeiten der Kette. Diesem Verlust wirkt die freie elastische Energie F_{el} entgegen^[117, 145].

Die gepfropften Polymerketten befinden sich in einem Gleichgewichtszustand mit der mittleren Bürstenhöhe h , wodurch die freie Energie der Ketten minimal wird^[95]. In einem guten Lösungsmittel ergibt sich folgende Beziehung für die Bürstenhöhe h :

$$h \sim N \cdot \sigma^{\frac{1}{3}} \quad (5.3)$$

In schlechten Lösungsmitteln nahe an Θ -Bedingungen ergibt sich:

$$h \sim N \cdot \sigma^{\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

Andere anspruchsvollere Modelle beschreiben das Verhalten von Polymerbürsten über Segmentdichte-Profile, welche aus numerischen und analytischen SCF^[146] (self-consistent field)-Berechnungen oder bei sehr hohen Pfropfdichten aus Monte Carlo und moleküldynamischen Simulationen erhalten werden^[147, 148].

Bei dem Übergang von den bisher beschriebenen flachen Substraten zu gekrümmten Oberflächen (konvex und konkav) hat das Maß der Krümmung einen erheblichen Einfluss auf die mögliche Pfropfdichte und Gestalt der Polymere und die Länge der Polymerketten selbst. Die räumliche Verteilung der oberflächengebundenen Polymere hängt von der Krümmung der Substratoberfläche ab. Der geringste Grad an räumlicher Einschränkung und die längsten Polymerketten werden bei konvexen Oberflächen mit einem positiven Wert der Oberflächenkrümmung κ erhalten. Die Immobilisierung von Polymeren an konvexen Oberflächen ist mit sehr hohen Pfropfdichten möglich, da sich die Polymere auf Grund der gekrümmten Oberfläche weniger beengen. Konkave Oberflächen führen zu einer hohen räumlichen Nähe der oberflächengebundenen Polymerketten^[149]. In Abbildung 5.11 ist der Zusammenhang zwischen Substratkrümmung κ und Pfropfdichte bzw. der Polymerkettenlängen schematisch illustriert^[114].

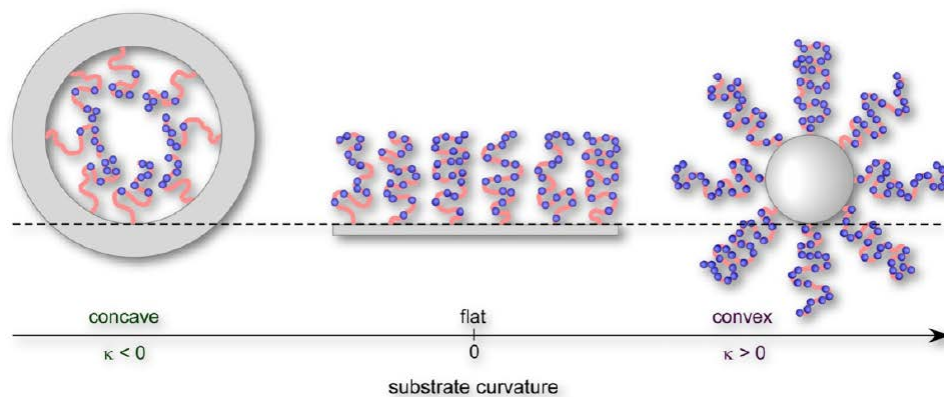


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Konformationen von oberflächengebundenen Polymeren an der Substratoberfläche mit unterschiedlichen Krümmungen κ ^[114].

5.3 Kontrolliert-radikalische Polymerisationen an Oberflächen

Der Aufbau von Polymerbürsten erfolgt, wie bereits in Abschnitt 5.1 erwähnt, häufig durch eine kontrolliert radikalische „grafting from“-Polymerisation an einer mit Initiator modifizierten Oberfläche. Oberflächen-initiierte kontrolliert radikalische Polymerisationen (surface-initiated controlled radical polymerizations; SI-CRP) (ATRP, RAFT, NMP) bieten viele Vorteile, wie z.B. hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und die Kompatibilität mit organischen und organisch-wässrigen Systemen. Alle (SI-) CRP basieren auf einem sehr ähnlichen Grundkonzept, welches schematisch in Abbildung 5.12 gezeigt ist.

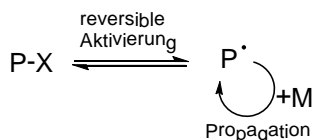


Abbildung 5.12: Allgemeines Konzept von kontrolliert radikalischen Polymerisationen.

Eine schlafende (endfunktionalisierte) Kette P-X wird durch einen thermischen, photochemischen und/oder chemischen Stimulus zu einem (Polymer)-Radikal P[•] aktiviert. Dieses aktive Radikal P wird mit dem vorhandenen Monomer M den Wachstumsschritt solange durchführen, bis es wieder zu P-X deaktiviert wird. Sobald die lebende Kette den Aktivierungs-Deaktivierungs-Zyklus für eine ausreichend lange Zeit (Polymerisationszeit) durchläuft, haben alle Ketten annähernd die gleiche Chance zu wachsen und es werden Polymere mit niedrigen Polydispersitätsindices (PDI) erhalten^[127,150].

In CRPs sind allgemein viele Terminierungsgruppen X bekannt. So werden z.B. stabile Nitroxide (NMP: nitroxide-mediated polymerization), Halogene mit Übergangsmetallen (ATRP: atom transfer radical polymerization) oder Dithioester (RAFT: reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization) verwendet. Die erfolgreichsten CRPs lassen sich anhand ihres reversiblen Aktivierungsschritts in 3 Klassen einteilen:

- 1) Dissoziation-Rekombination (NMP)
- 2) Atomtransfer (ATRP)
- 3) Degenerativer Kettentransfer (RAFT)

SI-CRP haben einen etwas anderen Ausgangspunkt als die klassischen CRPs in Lösung, da sie mit immobilisierten Initiatoren durchgeführt werden. Der immobilisierte Initiator führt zu einer global niedrigeren, jedoch lokal an der Oberfläche zu einer höheren Gesamtkonzentration der wachsenden bzw. schlafenden Spezies. Des Weiteren beeinflussen die gepfropften und gedrängten Polymerbürsten die lokale Konzentration der Reaktanten und erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeit^[115, 127]. Die gegenseitige Terminierung gepfropfter Ketten sowie der

Kettentransfer zwischen gepfropften Radikalen und gepfropften schlafenden Spezies nehmen zu. Aus diesem Grund werden bei SI-Polymerisation meist höhere PDI als bei frei in Lösung ablaufenden Polymerisationen erhalten.

5.3.1 SI-ATRP für die Synthese von Polymerbürsten

Die Oberflächen-initiierte ATRP (surface-initiated ATRP; SI-ATRP) ist die meist verwendete Methode für die Synthese von Polymerbürsten, da sie im Vergleich mit den anderen kontrolliert radikalischen Polymerisationen chemisch sehr vielseitig und robust ist.^[151] Die SI-ATRP wurde 1997 erstmals von Wirth und Huang für die Synthese von Poly(acrylamid) (PAM)-Bürsten auf Benzylchlorid-modifizierten Silika-Partikeln verwendet^[152].

Der zugrunde liegende Mechanismus der SI-ATRP ist in Abbildung 5.13 gezeigt und entspricht dem einer konventionellen ATRP. Sowohl die ATRP als auch die SI-ATRP basieren auf einem reversiblen Redox-Gleichgewicht zwischen aktiven Radikalen P_n^\bullet und einer schlafenden, nicht polymerisationsaktiven Spezies. Im Fall der SI-ATRP befinden sich sowohl die schlafende Spezies als auch die wachsende Kette immobilisiert auf einer Substratoberfläche.

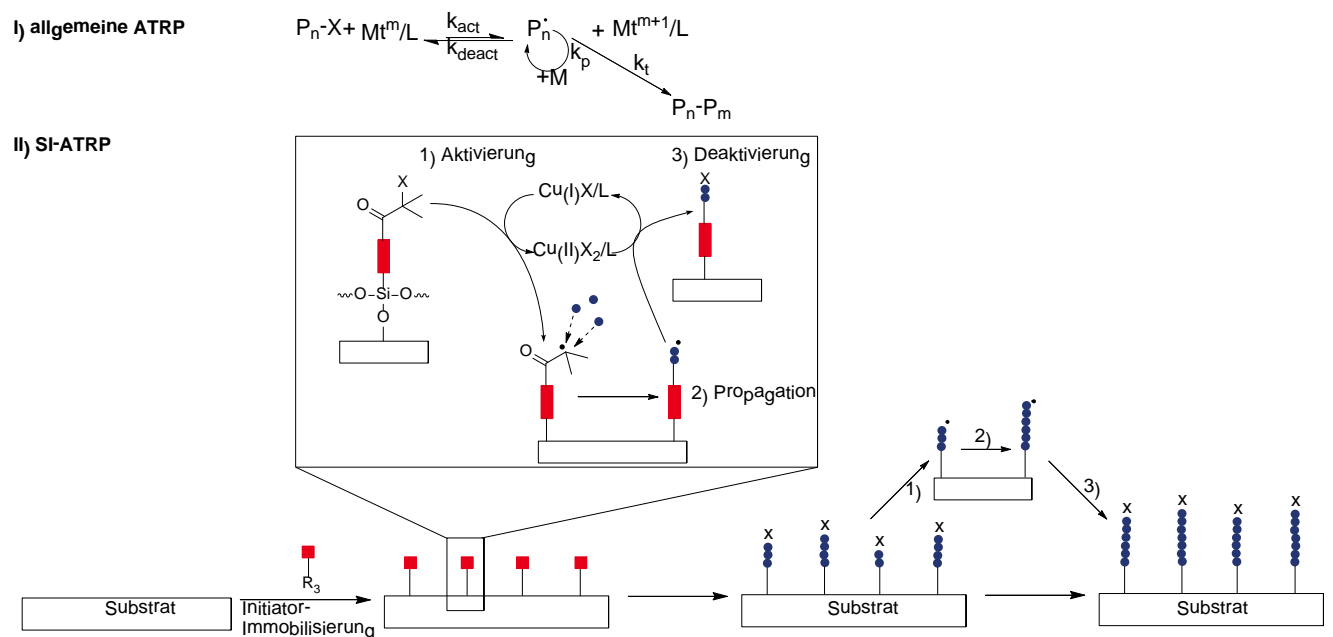


Abbildung 5.13: Allgemeine Reaktionsgleichung einer ATRP und schematische Darstellung des SI-ATRP-Mechanismus.

Die Reaktionskontrolle einer ATRP erfolgt durch ein Gleichgewicht zwischen wachsenden Radikalen P_n^\bullet und einer schlafenden Spezies, meist in der Form von Alkylhalogeniden oder halogenterminierten makromolekularen Spezies P_n-X . Die schlafende Spezies reagiert periodisch, mit der Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung k_{act} , mit einem Übergangsmetallkomplex Mt/L . Der Übergangsmetallkomplex Mt/L - meist Kuper(I)komplexe - fungiert in seinem niedrigeren

Oxidationszustand m (Mt^m/L ; $Cu(I)/L$) als Aktivator. Die Gleichgewichtsreaktion zwischen einer schlafenden Spezies P_n-X und einem Übergangsmetallkomplex Mt^m/L führt zu einem intermediär gebildeten wachsenden Radikal P_n^\bullet und einem deaktiviertem Übergangsmetallkomplex ($X-Mt^{m+1}/L$; $X-Cu(II)/L$). Der deaktivierte Übergangsmetallkomplex $X-Mt^{m+1}$ besitzt den höheren Oxidationszustand $m+1$ und wird von einem zusätzlichem Halogenatom X koordiniert. Der Aktivierungsschritt kann als ein Single Electron Transfer von einem Übergangsmetallkomplex zu einem Halogenatom betrachtet werden. Der deaktivierte Übergangsmetallkomplex reagiert seinerseits mit der propagierenden Radikalkette P_n^\bullet in einer Rückreaktion mit der Geschwindigkeitskonstante k_{deact} zu einer schlafenden Spezies P_n-X und dem ursprünglichen Aktivator Mt^m/L ^[153, 154]. Die Reaktionsgeschwindigkeit der ATRP hängt von den Geschwindigkeitskonstanten des Wachstums (k_p), der Konzentrationen des Monomers ($[M]$) und der wachsenden Radikale ($[P_n^\bullet]$) ab. Die Radikalkonzentration ihrerseits hängt von der ATRP-Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} ab, welche das Verhältnis zwischen Aktivierung und Deaktivierung beschreibt, sowie von der Konzentration an schlafender Spezies, Aktivator und Deaktivator (Gleichung 5.5)^[153].

$$R_p = k_p M [P_n^\bullet] = k_p K_{ATRP} \left[\frac{P_n X \text{ Cu(I) / L } M}{X - \text{Cu(II) / L}} \right] \quad (5.5)$$

Wie oben beschrieben basiert die SI-ATRP und die konventionelle ATRP auf dem gleichen Mechanismus, jedoch kann die Propagationsgeschwindigkeit einer SI-ATRP durch die Diffusion der Monomere zur Oberfläche limitiert werden und somit die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen^[155].

Die Immobilisierung des Initiators an der Substrat-Oberfläche kann ebenfalls zu höheren PDIs in einer SI-ATRP führen, wobei hier die Morphologie der Oberfläche entscheidend ist^[156]. Bei flachen und konkaven Substraten liegt eine geringe Konzentration an gepropften Initiatoren vor (vergl. Abbildung 5.11). Als Konsequenz ist die Bildung des Deaktivators sehr langsam^[95, 153, 155, 157, 158]. Wenn jedoch die Deaktivatorkonzentration zu gering ist, tritt keine reversible Terminierung der Ketten auf, sondern die irreversible radikalische Terminierung an der Oberfläche dominiert^[159, 160]. Um dem entgegenzuwirken kann entweder zusätzlicher Opfer-Initiator^[157] oder Deaktivator^[155] zu gegeben werden. Beide Maßnahmen erhöhen die Deaktivatorkonzentration und sorgen so für eine gesteigerte Reaktionskontrolle. Der Zusatz von Deaktivator bietet den Vorteil, dass bereits zu Beginn der Polymerisation eine hohe Kontrolle vorliegt.

Bei konvexen Substraten (z.B. Partikel) ist der Zusatz von Opfer-Initiator bzw. Deaktivator nicht erforderlich. Auf Grund der sehr großen Oberfläche liegt eine hohe Konzentration an oberflächengebundenen Initiatoren vor und folglich wird ausreichend Deaktivator gebildet. Hier

besteht allerdings die Gefahr einer Gelierung durch interpartikuläre Terminierungsreaktionen^[161, 162]. Gemäß der Gelierungstheorie nach Flory^[161] reicht es für die Bildung eines Gels bereits aus, wenn ca. 0,1 % der vorhandenen Ketten interpartikulär terminieren. Um die Gelbildung zu verhindern, muss die Polymerisation unter Bedingungen durchgeführt werden, welche die Radikalkonzentration reduzieren. Dies wird bspw. durch hohe Verdünnung^[95, 159] oder geringe Monomerumsätze bzw. geringere Polymerisationsgrade erreicht^[163, 164]. Eine Alternative hierfür besteht in der Verwendung von Miniemulsionen^[162] und der Durchführung der Polymerisation unter hohem Druck^[165].

Die Geschwindigkeit einer ATRP nimmt im Allgemeinen mit steigender Aktivität des Übergangsmetallkomplexes zu. Die Aktivität des Übergangsmetallkomplexes hängt in erster Linie von der Wahl der Liganden ab und die Aktivierungsgeschwindigkeit erstreckt sich über 6 Größenordnungen. Die allgemeine Reihenfolge für die Liganden von Kupferkatalysatoren wurde von Matyjaszewski et al wie folgt formuliert^[166]:

4-zählige (zyklisch-verbrückt) > 4-zählige (verzweigt) > 4-zählige (zyklisch) > 3-zählige > 4-zählige (linear) > 2-zählige,
wobei Pyridin ~ aliphatische Amine > Imine > aromatische Amine

In Abbildung 5.14 ist der Zusammenhang zwischen Struktur der Liganden und der Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung graphisch dargestellt.

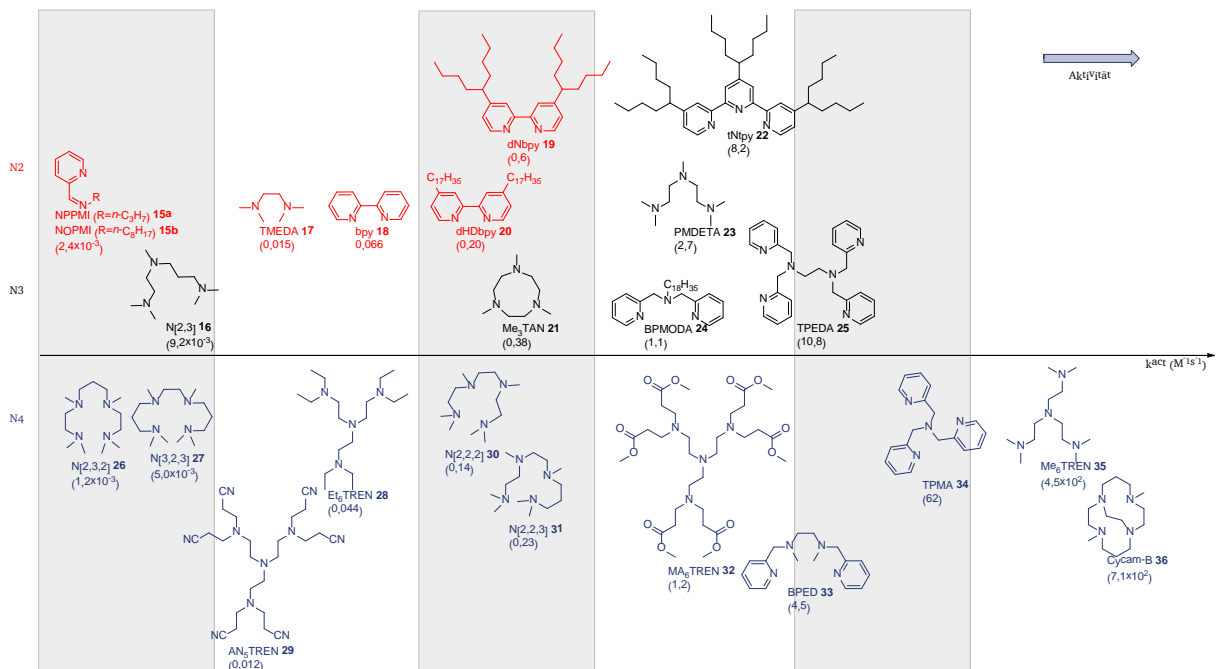


Abbildung 5.14: Graphische Darstellung des Zusammenhangs der Ligandenstruktur und der Aktivität der resultierenden Kupferkatalysatoren^[166].

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer ATRP wird neben der Katalysatoraktivität auch von anderen Parametern, wie den Reaktionsbedingungen (Temperatur und Lösungsmittel) erheblich beeinflusst. Auch die Struktur der Initiatoren und die Wahl des Halogenatoms beeinflussen die Geschwindigkeit. In Abbildung 5.15 ist der Zusammenhang zwischen Struktur der Initiatoren auf die Aktivierungsgeschwindigkeit gezeigt.

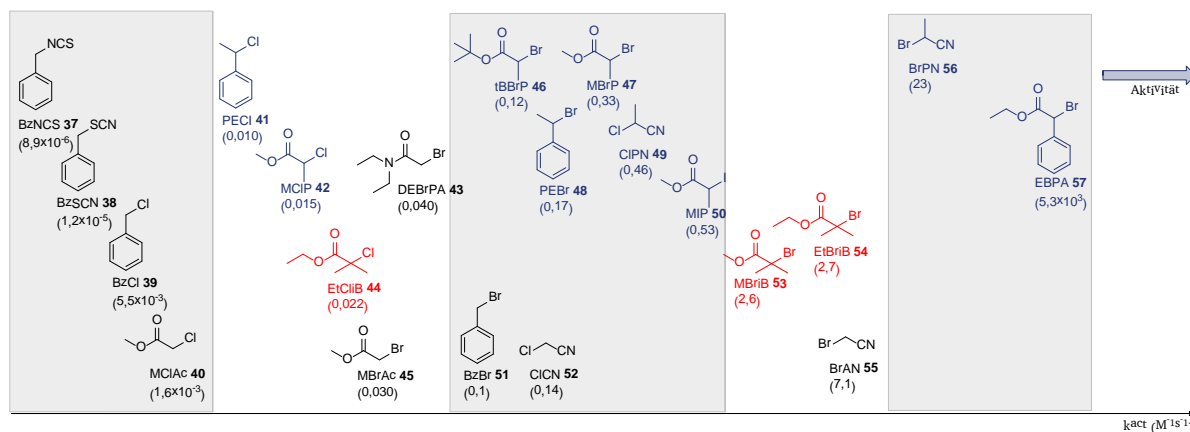


Abbildung 5.15: Graphische Darstellung des Zusammenhangs der Struktur des Initiators und der Aktivierungsgeschwindigkeit. Wobei in schwarz die Initiatoren mit primären, in blau die Initiatoren mit sekundären und in rot die Initiatoren mit tertiären Alkylgruppen dargestellt sind.

In Übereinstimmung mit den Bindungsdissoziationsenergien für die homolytische Spaltung der Alkylhalogenbindung ergibt sich folgende Reihenfolge für die Halogene, wobei tertiäre reaktiver als sekundäre und primäre Alkylgruppen sind ^[167]:



Matyjaszewski et al konnten zeigen, dass die Verwendung von gemischten Halogensystemen, wie z.B. Cu(I)Cl/L und Cu(II)Br₂/L, ein wertvolles und effektives Mittel darstellt, um das Gleichgewicht zwischen der schlafenden und wachsenden Radikal-Spezies zu verschieben ^[168].

Im idealen Fall einer vollständigen schnellen Initiierung und keinen Kettenabbrüchen durch Terminierung oder Kettentransfer wird die Verteilung der Molekulargewichte durch die Konzentrationen der schlafenden Spezies ($P_n \cdot X$) und des Deaktivators $X \cdot Mt^{m+1}/L$, den Geschwindigkeitskonstanten der Propagation (k_p) und Deaktivierung (k_{deact}) sowie des Monomerumsatzes p bestimmt (Gleichung 5.6).

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{k_p P_n X}{k_{deact} X - Cu(II) / L} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (5.6)$$

Das Kettenwachstum wird schneller für das gleiche Monomer, Katalysatorkomplex und Deaktivator, wenn das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_p/k_{deact} kleiner wird. Es resultieren Polymere mit geringen Werten für M_w/M_n und daraus folgend geringen PDIs.



6. Ergebnisteil

6.1 Synthesen der benötigten niedermolekularen Verbindungen

In diesem Abschnitt werden zunächst die Synthesen aller niedermolekularen Verbindungen, welche für den Aufbau von polymerummantelten Silika-Nanopartikeln benötigt werden, beschrieben. Hierzu zählen die niedermolekularen Spacer-Silane für eine erste Funktionalisierung der Partikel-Oberfläche (Abschnitt 6.1.1), das später einzupolymerisierende OLED-Chromophor für die zweite Polymerschale (Abschnitt 6.1.2) und ein Makro-Initiator für die nicht-oberflächeninitiierte, freie ATRP (Abschnitt 6.1.3).

6.1.1 Synthese der Spacer-Silane

Die für die Funktionalisierung der Partikel verwendeten Spacer-Silane haben die in Abbildung 6.1 gezeigte allgemeine Struktur. Ihnen allen gemein ist der Aufbau aus:

- einer Ankergruppe **Ak** für das Polymer der Schale,
- einem **Spacer** für die Stabilisierung der Partikel in den nachfolgenden Syntheseschritten,
- einer **SiR₃**-Gruppen, über welche das Spacer-Silan an die Oberfläche gepfropft wird.

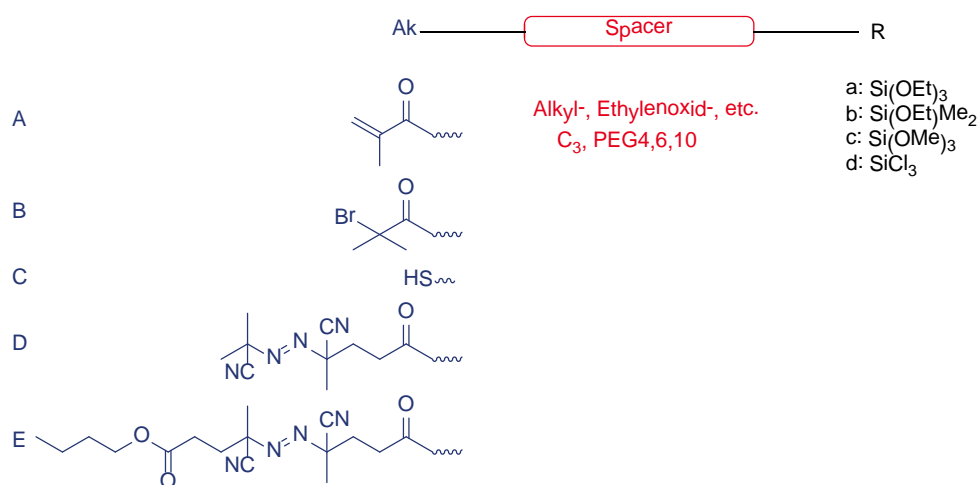


Abbildung 6.1: Allgemeine Struktur der verwendeten niedermolekularen Spacer-Silane für den Aufbau der Polymerschalen mittels „grafting-from“-Polymerisation.

Im Vordergrund des Designs der Spacer stand neben der Sicherstellung ihrer korrekten Funktionsweise auch eine einfach umsetzbare Synthese ausgehend von kommerziell erhältlichen Edukten. Die Spacer A-PEG_{6,10}-a **65**, **66** sowie die Spacer B-PEG₄-a,b **75**, **76** und **77** wurden vor diesem Hintergrund für den Aufbau der ersten Polymerschale um die SiO₂-Partikel entworfen und synthetisiert. Das Trichlorsilan **77** wurde für die Oberflächenmodifizierung von flachen Si-Wafern hergestellt. Die Silane bieten einerseits eine erste Stabilisierung durch die Ethylenglycoleinheiten, welche als ein „internes“ Hydrophil fungieren. Andererseits ermöglichen sie im Nachgang den Aufbau einer echten Polymer-Schale um die Partikel. Der Spacer (3-Mercaptopropyl)-

trimethoxysilane (MPS oder C-C₃-c) **109** zur Anbindung der zweiten Polymerschale ist kommerziell erhältlich, weshalb auf eine Synthese dieser Verbindung verzichtet wurde. Weitere Spacer für die Anbindung der zweiten Polymerschale sind die AIBN-Derivate D-PEG4-a **84** und E-C₃-a **96**.

*i) Synthese des Spacers A-PEG6-a **65** und A-PEG10-a **66***

Die Spacer-Silane **65** und **66** verfügen über eine Methacrylat-Gruppe als polymerisationsfähige Einheit und können durch eine radikalische Polymerisation angesprochen werden.

Die Synthese der beiden Silane **65** und **66** war dahingehend interessant, da einerseits die benötigten Edukte der in Abbildung 6.2 dargestellten Synthesesequenz kommerziell erhältlich sind und andererseits ihre gesamte Synthese lediglich 2 Stufen umfasst.

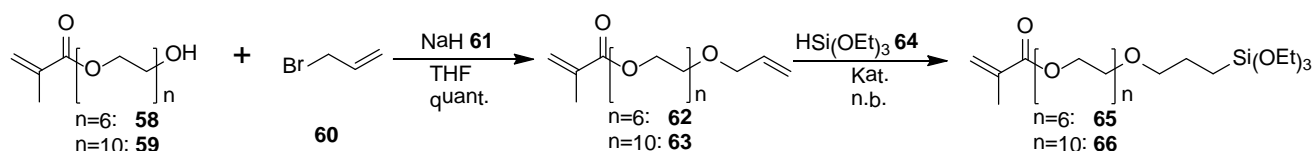


Abbildung 6.2: Synthese der beiden Spacer A-PEG6-a **65** und A-PEG10-a **66** für den Aufbau der ersten Polymerschale.

Die Verbindungen **62**, **63** wurden im ersten Schritt der Synthese ausgehend von Hexa(ethylenglycol)- bzw. Deca(ethylenglycol)methacrylat **58**, **59** in Anlehnung an die Literatur^[169, 170] durch die Umsetzung mit Allylbromid **60** und Natriumhydrid **61** in THF_{abs} dargestellt. Die Zwischenprodukte **62**, **63** konnten in quantitativen Ausbeuten nach Abtrennung des gebildeten Natriumbromids ohne weitere Aufreinigung für die Hydrosilylierung eingesetzt werden. Die Hydrosilylierung der beiden Verbindungen **62**, **63** erfolgte in erster Linie mit Triethoxysilan **64**, was unter den gewählten Bedingungen eine gute Kombination aus Hydrolyserate und Reaktivität zeigt. Andere Silane mit reaktiveren Abgangsgruppen, wie z.B. Trichlorsilane, sind deutlich hydrolyseempfindlicher^[171].

Für die Hydrosilylierung wurden insgesamt vier verschiedene Katalysatorsysteme (zwei homogene und zwei heterogene Katalysatoren) untersucht, um die Reaktionsbedingungen optimal an das System anzupassen. Neben den Katalysatoren wurden ebenfalls Reaktionszeiten, -dauer und -temperaturen variiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Bei den verwendeten homogenen Katalysatoren zeigte lediglich der Karstadt-Katalysator^{[172, 173], [174]} eine ausreichende Reaktivität für die Hydrosilylierung von **62**, **63**. In Anlehnung an die von Lang et al.^[175] 2004 veröffentlichte Hydrosilylierung von Tri(ethylenglycol)-Monomethylether konnte die Umsetzung von **62**, **63** mit 1mol% Karstedt-Katalysator in quantitativen Ausbeuten realisiert werden. Die Hydrosilylierung von **62**, **63** unter Verwendung des Speirer-Katalysators zeigte neben

einer geringen Reaktivität auch keine ausgeprägte Regioselektivität der Addition an die terminale Doppelbindung zu Anti-Markovnikow-Produkten.

Die heterogenen Katalysatoren zeigten in den durchgeführten Reaktionen hingegen sehr gute Reaktivitäten und Regioselektivitäten, wie schon Alami et al an aromatischen Doppelbindungen zeigen konnten^[176]. Der heterogene Katalysator PtO₂ ist bereits in sehr geringen Mengen katalytisch aktiv (100ppm^[177]) und führt im Vergleich zu Pt/C zu deutlich höheren Umsätzen bei besserer Regioselektivität. Ghosh et al verwendete erfolgreich PtO₂ in der Hydrosilylierung von Polyethylenglycolen unterschiedlicher Kettenlängen^[178, 179]. Bei der Hydrosilylierung von **62**, **63** zeigten beide heterogenen Katalysatoren sehr gute Reaktivitäten und Umsätze, wobei PtO₂ bereits mit 1mol% bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden quantitative Umsätze lieferte.

Tabelle 6.1: Übersicht der durchgeführten Hydrosilylierungen an **62**, **63**.

	#	Kat	eq. Kat [mol%]	Silan	Temperatur [°C]	Zeit	Ergebnis/Kommentar
Homogen	1	Karstedt	1	HSi(OEt) ₃	90	12h	Quant.
	2		0,10	HSi(OEt) ₃	90	24h	70%
	3		1	HSi(OEt) ₃	60	10d	Quant.
	4	Speirer	1	HSi(OEt) ₃	90	3d	Geringe Reaktivität
	5		0,10	HSi(OEt) ₃	90	3d	Geringe Reaktivität
Heterogen	6	Pt/C	1	HSi(OEt) ₃	90	24h	Quant.
	7		0,10	HSi(OEt) ₃	90	24h	Quant.
	8		1	HSi(OEt) ₃	60	48h	Quant.
	9		0,10	HSi(OEt) ₃	60	48h	Quant.
	10		1	HSi(OEt) ₃	RT	4d	Keine Reaktion
	11		0,10	HSi(OEt) ₃	RT	4d	Keine Reaktion
	12	PtO ₂	1	HSi(OEt) ₃	90	6h	Quant.
	13		0,10	HSi(OEt) ₃	90	12 h	Quant.
	14		1	HSi(OEt) ₃	60	12 h	Quant.
	15		0,10	HSi(OEt) ₃	60	24 h	Quant.
	16		1	HSi(OEt) ₃	RT	24 h	Quant.
	17		0,10	HSi(OEt) ₃	RT	36 h	Geringe Reaktivität

Ein weiterer Vorteil der heterogenen im Vergleich zu den homogenen Katalysatoren liegt in ihrer einfachen Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch. Die Abtrennung des Katalysators bei den Verbindungen **65**, **66** erwies sich dennoch als problematisch, da die Methacrylat-Gruppe der Spacer während der Inert-Filtration über Celite stets polymerisierte. Auch die Zugabe von neuem Stabilisator nach der Filtration konnte die Polymerisation nicht unterbinden. Aus diesem Grund wurde die Strategie des freien radikalischen Aufbaus der ersten Polymerschale nicht weiter verfolgt und stattdessen ein Aufbau über ATRP angestrebt.

ii) Synthese der beiden Alkoxysilan-Spacer B-PEG4-a **75** und B-PEG4-b **76** sowie des Trichlorsilan-Spacers B-PEG4-d **77**

Die Spacer B-PEG4-a **75**, B-PEG4-b **76** und B-PEG4-d **77** ermöglichen den kontrollierten Aufbau der ersten Polymerschale über ATRP. Sie unterscheiden sich hinsichtlich der in der Hydrosilylierung verwendeten Silane. Die Triethoxysilan-Gruppen in B-PEG4-a **75** neigen während der anschließenden Oberflächenfunktionalisierung zur Kondensation und damit zur Ausbildung von Si-O-Si-Netzwerken auf der Partikeloberfläche. Diese könnten unter Umständen die Zugänglichkeit der verbleibenden Hydroxygruppen an der Oberfläche behindern und somit eine weitere Funktionalisierung erschweren. Aus diesem Grund wurde auch das Monoethoxydimethylsilan **73** zur Darstellung des Spacers B-PEG4-b **76** verwendet. Für die Funktionalisierung von Silizium-Wafern wurde ebenfalls Trichlorsilan **74** für die Herstellung von B-PEG4-d **77** verwendet. Die Synthese der Verbindungen **75**, **76** und **77** erfolgte ausgehend von Tetraethylenglycol **67** und Allylbromid **60** in drei Stufen und ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

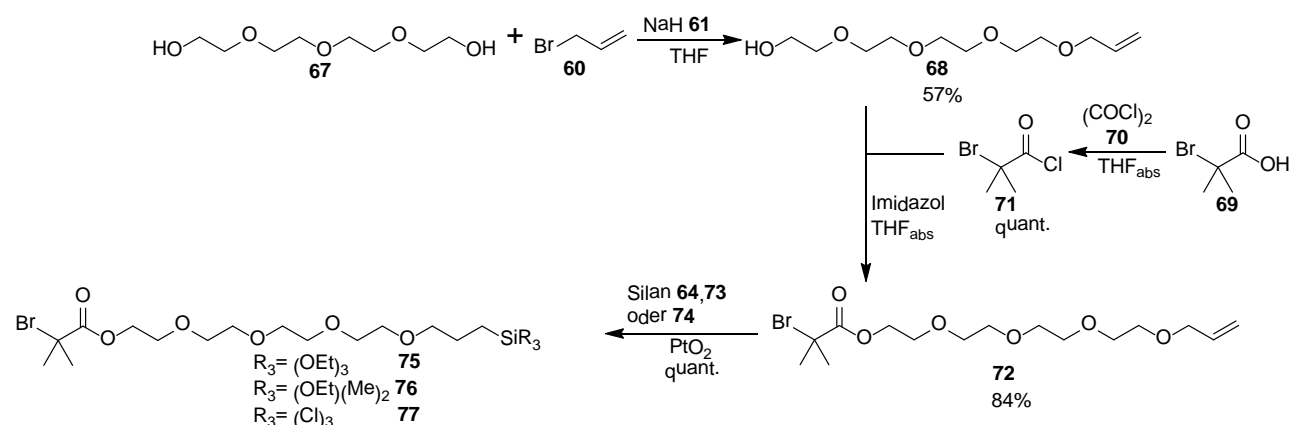


Abbildung 6.3: Synthese der beide Alkoxysilan-Spacer B-PEG4-a **75** und B-PEG4-b **76** sowie des Trichlorsilan-Spacers **77** für eine kontrolliert radikalische Polymerisation des ersten Mantelmonomers.

Der erste Schritt erfolgte in Anlehnung an die literaturbekannte Allylierung von Oligoethylenoxiden mit NaH und Allylbromid^[169, 180] analog der Synthese von **62**, **63**. Das monosubstituierte Allyl-PEG4 **68** konnte in guten Ausbeuten von 57% als Hauptprodukt erhalten werden. Das doppelt substituierte Nebenprodukt sowie nicht umgesetztes Edukt **67** konnten säulenchromatographisch einfach abgetrennt werden. Liao et al veröffentlichte eine alternative Synthese mit KOH als Base direkt in Tetraethylenglycol mit einer Ausbeute von 43%^[181]. Eine weitere alternative Darstellung von allylierten Ethylenglycolen stellt die von Hooper et al vorgestellte Route dar^[182]. Die Synthesesequenz umfasst insgesamt drei Syntheseschritte und führt zu einer vergleichbaren Gesamtausbeute an monosubstituierten Ethylenglycol in Höhe von 56%. Ein großer Nachteil an dieser Route ist die Verwendung der kostenintensiven Schutzgruppe TBS und die damit verbundene Verlängerung der Synthesesequenz.

Der zweite Syntheseschritt in der Herstellung von **75**, **76** und **77** war die Veresterung der freien Hydroxyfunktion im Zwischenprodukt **68** mit α -Bromisobuttersäurechlorid **71** in THF_{abs}. Nach säulenchromatographische Aufreinigung konnte **72** in guter Ausbeute (84%) und Reinheit erhalten werden.

Der letzte Schritt in der Darstellung der Spacer-Silane **75**, **76** und **77** war die Hydrosilylierung der Doppelbindung. Hierbei konnten die in der Hydrosilylierung der Verbindung **65**, **66** (siehe vorherigen Abschnitt 6.1.2, ii) gewonnenen Erkenntnisse auf die Reaktion übertragen werden. Die Hydrosilylierung wurde unter heterogenen Bedingungen mit 1mol-% PtO₂ und dem Triethoxysilan **64**, Monoethoxydimethylsilan **73** bzw. Trichlorsilan **74** durchgeführt. Nach Abtrennung des Katalysators über Celite konnten die Spacer-Silane **75**, **76** und **77** in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

iii) Synthese der Spacers D-PEG4-a **84** und E-C₃-a **96**

Die Synthese von **84** erfolgte analog der von Prucker et al etablierten Vorschrift^[183-185] und ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Ausgehend von neutralisierter Lävulinsäure **80**, Aceton **78**, Hydrazinmonosulfat **81** und Kaliumcyanid **79** wurde im ersten Schritt in einer „one-pot“-Reaktion die Azomonosäure **82** hergestellt. Die Azomonosäure **82** konnte durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser/Methanol (5:1 v/v) in einer Ausbeute von 16% isoliert werden.

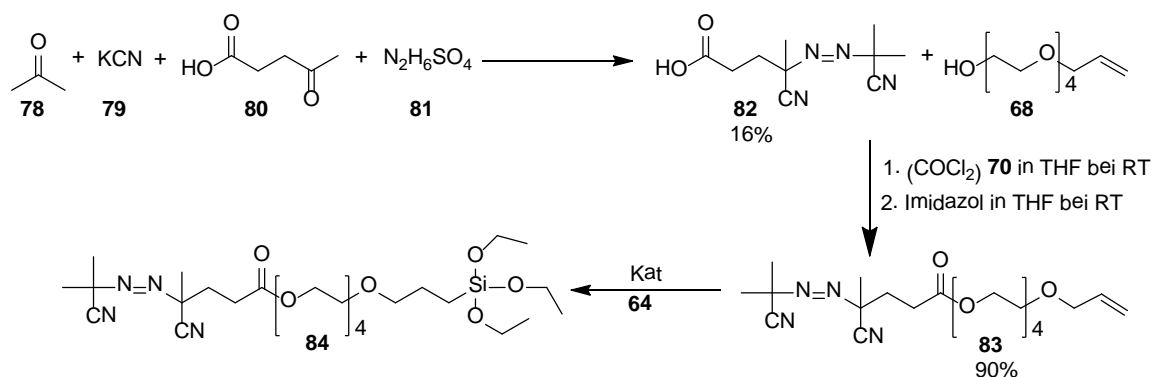


Abbildung 6.4: Synthese des Spacers D-PEG4-a **84** für eine radikalische Polymerisation des zweiten Mantelmonomers nach Prucker et al^[183, 184].

Im zweiten Schritt erfolgte die Umsetzung von **82** mit dem allylierten Tetraethylglycol **68**. Hierfür wurde das frisch hergestellte Säurechlorid von **82** zu einer mit Imidazol aktivierten Lösung aus **68** in THF_{abs} getropft und für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Aufreinigung lieferte **83** in einer Ausbeute von 90%.

Prucker et al beschrieben bereits 1998 die Problematik während der Hydrosilylierungsreaktion von AIBN-Derivaten unter gängigen Hydrosilylierungsbedingungen^[183]: Die Temperaturlabilität von AIBN-Derivaten ermöglicht nicht die klassische Umsetzung mit einem Silan bei höheren Temperaturen (oft um die 100°C) mit verschiedenen homogenen Pt-Katalysatoren^[186, 187].

Die Verwendung des Karstedt-Katalysators führte in allen Untersuchungen mit den getesteten Katalysator-Äquivalenten bei unterschiedlichen Silan-Konzentrationen zu keiner Umsetzung höher 35%^[188]. Alle Systeme gelierten während der Reaktion (Tabelle 6.2). Die Ausbeute an **84** konnte auch durch weitere Aufreinigung der Allylkomponente **83** mittels Gefriertrocknung in Benzol zur Entfernung von eventuell enthaltenem Restwasser nicht gesteigert werden.

Tabelle 6.2: Übersicht der durchgeführten Hydrosilylierungen an **83**.

#	Kat.	eq. (Kat) [mol%]	eq. 64	Temp. [°C]	Zeit	Umsatz [%]	Bemerkung
1	PtO ₂	1	1,1	30	3h	--	
2	PtO ₂	1	1,1	30	3d	--	
3	PtO ₂	1	2,2	30	3h	20	Gelierung
4	Karstedt	0,5	1,1	30	3d	--	Gelierung
5	Karstedt	5	1,1	30	3d	--	Gelierung
6	Karstedt	10	1,1	30	3d	--	Gelierung
7	Karstedt	20	1,1	30	3d	<10	Gelierung
8	Karstedt	0,5	2,2	30	3d	<10	Gelierung
9	Karstedt	5	2,2	30	3d	<10	Gelierung
10	Karstedt	10	2,2	30	3d	<20	Gelierung
11	Karstedt	20	2,2	30	3d	<35	Gelierung
12	90 ¹	0,004 ²	1,1	30	3h	20	
13	90 ¹	0,004 ²	1,1	30	3d	--	
14	90 ¹	0,004 ²	2,2	30	3h	30	
15	90 ¹	0,04 ³	2,2	30	3h	45	

¹[(MePDI)Fe(N₂)₂]₂(μ-N₂); ²200ppm Fe; ³2000ppm Fe

Die in Abschnitt 6.1.2, ii gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Hydrosilylierung von Allyl-Methylmethacrylaten mit PtO₂ bei niedrigen Temperaturen konnten nicht erfolgreich auf die Umsetzung von **83** mit Triethoxysilan **64** übertragen werden. Bei einer Temperatur von 30°C konnte mit PtO₂ und einen Überschuss an Triethoxysilan **64** ein maximaler Umsatz von 20% unter Gelierung des Systems erzielt werden.

Tondreau et al veröffentlichten die Verwendung eines neuartigen hochreaktiven Hydrosilylierungskatalysators auf Eisenbasis mit einer großen Substratbreite und schnellen Umsetzungen zu reinen Anti-Markovnikow-Produkten^[189]. Die Synthese von [(^{Me}PDI)Fe(N₂)₂]₂(μ₂-N₂) **90** umfasst insgesamt 3 Stufen und ist in Abbildung 6.5 gezeigt. Im ersten Schritt wurde ausgehend von 2,6-Diacetylpyridin **85** und einen Überschuss an 2,6-Dimethylanilin **86** in Anlehnung an die Literaturvorschrift^[190] mit katalytischen Mengen Ameisensäure in Methanol der Ligand (^{Me}PDI) **87** in einer moderaten Ausbeute (26%) hergestellt. Der Ligand (^{Me}PDI) **87** konnte ohne weitere Aufreinigung in der Komplexierung mit Eisen(II)bromid **88** in THF_{abs} eingesetzt werden. Hierfür wurde **87** und das Eisen(II)bromid-Hexahydrat **88** in THF suspendiert und solange bei Raumtemperatur gerührt, bis eine homogene Lösung entstand. Der Komplex (^{Me}PDI)Fe(II)Br₂ **89**

wurde durch Fällen in Diethylether als tiefvioletter Feststoff in guten Ausbeuten (75%) erhalten. Im letzten Schritt wurde $(^{\text{Me}}\text{PDI})\text{Fe}(\text{II})\text{Br}_2$ **89** mit einem Äquivalent Naphthalin-Natrium schrittweise zu $[(^{\text{Me}}\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2(\mu_2\text{-N}_2)$ **90** reduziert.^[191] Die einzelnen Reduktionsschritte wurden durch den Farbverlauf von blau über grün zu rot angezeigt.

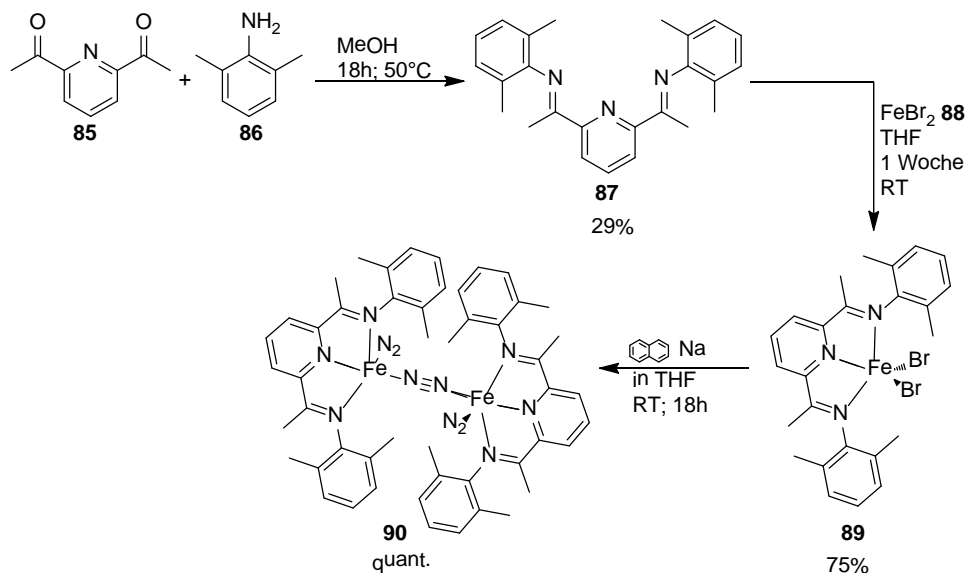


Abbildung 6.5: Synthese des hochreaktiven Hydrosilylierungskatalysators $[(^{\text{Me}}\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2(\mu_2\text{-N}_2)$ **90**^[189-191].

Die Verwendung des Eisenkatalysators $[(^{\text{Me}}\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2(\mu_2\text{-N}_2)$ **90** zur Hydrosilylierung von **83** lieferte nach 3 Stunden bei 30°C einen maximal Umsatz von 45%.

Alle durchgeführten Reaktionen zur Hydrosilylierung von **83** lieferten nur unzureichende Ausbeuten von unter 50%. In der Literatur ist beschrieben, dass für eine vollständige Hydrosilylierung von Verbindungen mit Ethylenoxid-Einheiten höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten notwendig sind^[189]. Aus diesem Grund wurde ein alternatives AIBN-Derivat E-C₃-a **96** synthetisiert, welches keine Ethylenoxid-Einheit enthält.

Die in Abbildung 6.6 gezeigte Synthese von **96** besteht aus drei Reaktionsschritten. Im ersten Schritt wird analog der Literatur^{[26][192]} **91** mit DCC und DMAP versetzt und anschließend mit n-Butanol **92** zu dem Zwischenprodukt **93** in sehr guten Ausbeuten (94%) umgesetzt. In einer weiteren Veresterungsreaktion mit Allylalkohol **94** wird die Verbindung **95** quantitativen Ausbeuten erhalten.

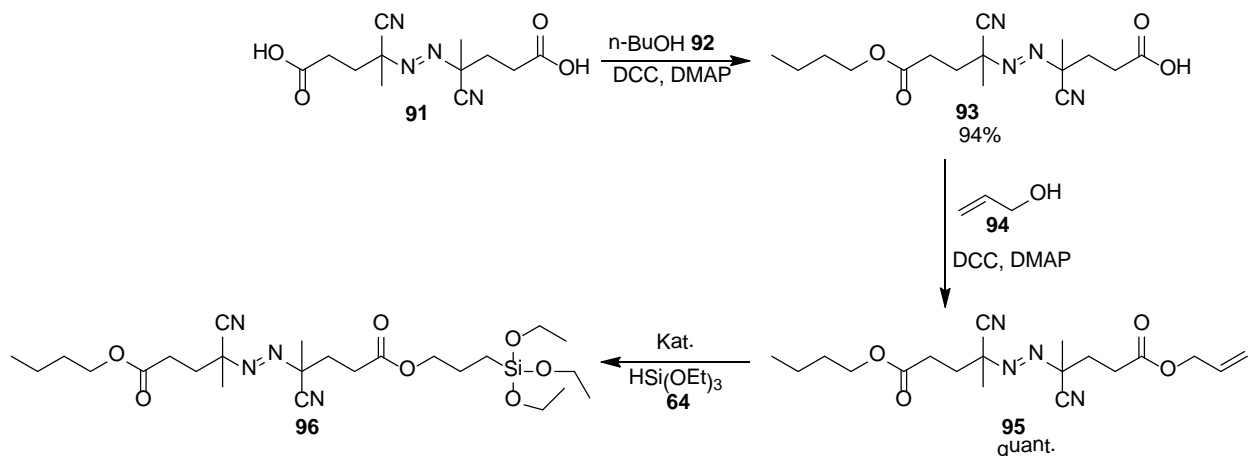


Abbildung 6.6: Synthese des Spacers E-C₃-a **96** für eine radikalische Polymerisation des zweiten Mantelmonomers.

Im letzten Schritt der Synthesesequenz fand die Hydrosilylierung von **95** zu **96** statt. Hierzu wurden verschiedene Katalysatoren und Silankonzentrationen getestet (Tabelle 6.3). Die Verwendung von PtO₂ als Katalysator lieferte mäßige Umsetzungen von maximal 30%. Dahingegen zeigten die homogenen Katalysatoren zum Teil sehr gute Resultate. Der Eisenkatalysator **90** zeigte bei 0,04 mol% Katalysator einen guten Umsatz in Höhe von 75%. Eine weitere Steigerung des Umsatzes auf 93% innerhalb der gewählten Reaktionszeit und einem Überschuss an Triethoxysilan **64** war durch die Verwendung des Karstedt-Katalysators möglich.

Tabelle 6.3: Übersicht der durchgeführten Hydrosilylierungen an **95**.

#	Kat.	eq. (Kat) [mol%]	eq. 64	Temp. [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]
1	PtO ₂	1	1,1	30	3	30
2	PtO ₂	1	1,5	30	3	20
3	PtO ₂	1	1,1	40	3	20
4	Karstedt	0,5	1,1	30	3	50
5	Karstedt	20	1,1	30	3	70
6	Karstedt	20	2,2	30	3	93
7	90 ¹	0,004 ²	1,1	30	3	45
8	90 ¹	0,004 ²	2,2	30	3	50
9	90 ¹	0,04 ³	2,2	30	3	75

¹[(MePDI)Fe(N₂)₂]₂(μ-N₂); ²200ppm Fe; ³2000ppm Fe

Mit DSC-Untersuchungen konnte von E-C₃-a **96** ein Zersetzungsbereich zwischen 27 und 45°C bestimmt werden, wobei das Zersetzungsmaximum bei 40°C liegt, was in Übereinstimmung mit der Literatur für vergleichbare Azo-Verbindungen (Zersetzungstemperaturen: AIBN^[193-195]: 50-70°C 4,4'-Azobis-(4-cyanpentansäure)^[196]: 40-70°C) stand.

6.1.2 Synthese des OLED-Chromophors 14

Die Synthese des später in der radikalischen Copolymerisation mit Styrol verwendeten OLED-Chromophors 9-(2-naphthyl)-10-(4-vinylphenyl)anthracen **14** ist in Abbildung 6.7 gezeigt.

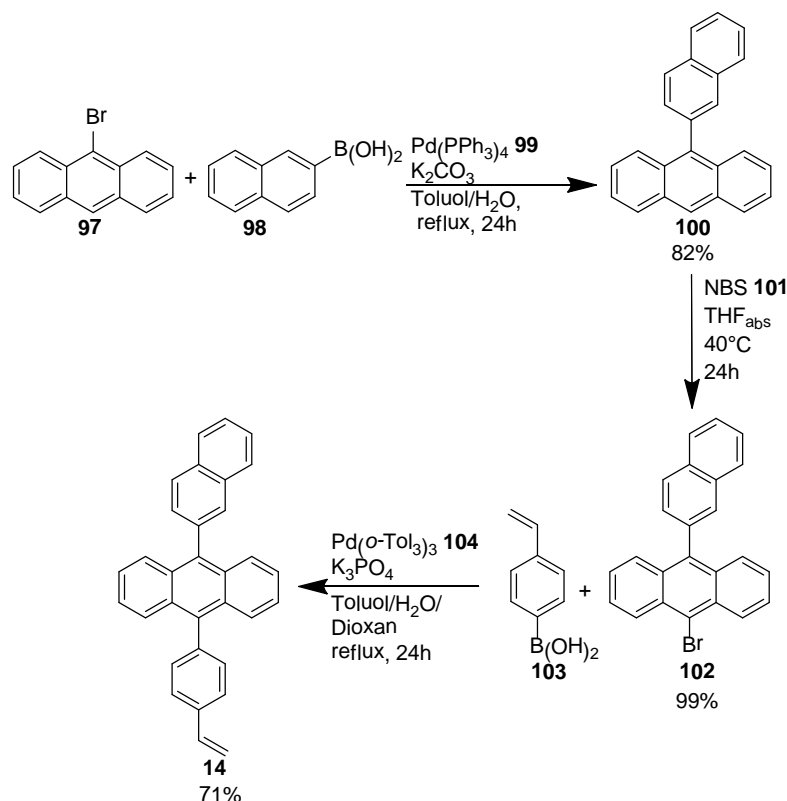


Abbildung 6.7: Synthese des OLED-Chromophors 9-(2-Naphthyl)-10-(4-Vinylphenyl)anthracen **14**.

Ausgehend von 9-Bromanthracen **97** und 2-Naphthylboronsäure **98** konnte in Abwandlung der Literaturvorschrift^[197, 198] 9-Naphthylanthracen **100** durch eine Suzuki-Kupplung in guten Ausbeuten (82%) erhalten werden. Dazu wurden die Verbindungen **97** und **98** in einer Mischung aus Kaliumcarbonat-Lösung und Toluol gelöst und mit 0,2 mol% frisch hergestelltem Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) **99** versetzt und für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Das 9-Naphthylanthracen **100** konnte im nächsten Schritt mit *N*-Bromsuccinimid (NBS, **101**) in THF_{abs} bei 40°C quantitativ (>99%) und regioselektiv an Position 9 des Anthracengerüsts zu 9-Brom-10-(2-naphthyl)anthracen **102** bromiert werden^[197].

In der Literatur war lange nichts über die im letzten Schritt notwendige Umsetzung von Anthracenderivaten mit 2-Naphthylboronsäure bekannt. Die vorgestellten Synthesen beschränkten sich meist auf Phenylboronsäuren^[199] oder auf 1-Naphthylboronsäure^[200].

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[201] wurde das OLED-Chromophor **14** im letzten Syntheseschritt durch die Reaktion von **102** und 4-Vinylboronsäure **103** mit dem in situ gebildeten $\text{Pd}(o\text{-Tol})_3$ **104** als Katalysator hergestellt. Die Suzuki-Kupplung wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Wasser und Dioxan mit Trikaliumphosphat als Base durchgeführt.

Die Verbindung **14** konnte durch Soxhlet-Extraktion mit heißem Toluol in einer guten Ausbeute von 71% erhalten werden.

6.1.3 Synthese des freien ATRP-Initiators **106**

Der Initiator für eine nicht-oberflächen-initiierte ATRP wurde nach der in Abbildung 6.8 gezeigten Route -analog der Vorstufe **72** in der Herstellung der ATRP-Initiatoren B-PEG4-a **75** und B-PEG4-b **76**- synthetisiert.

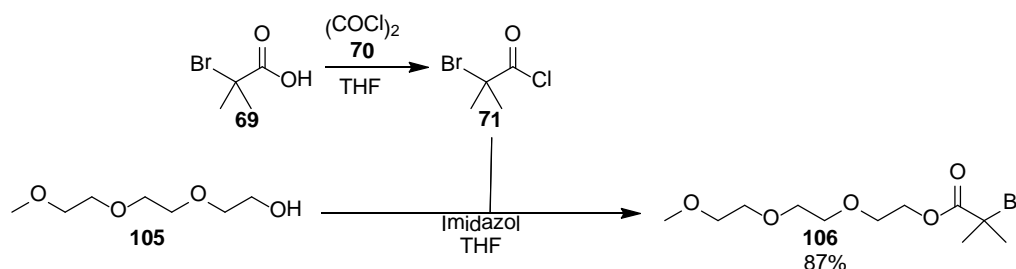


Abbildung 6.8: Synthese des ATRP-Initiators **106** für eine nicht oberflächen-initiierte Polymerisation.

Im ersten Schritt erfolgte die Umsetzung der α -Brombuttersäure **69** mit Oxalylchlorid **70** zu dem entsprechenden Säurechlorid **71**. Das frisch hergestellte **71** wurde mit dem zuvor bei 50°C im Hochvakuum getrockneten und mit Imidazol aktivierten Triethylglycolmonomethylether **105** in einer guten Ausbeute von 87% zu dem ATRP-Initiator **106** umgesetzt.

6.2 Aufbau bifunktionaler Kern-Schale-Silika-Partikel mit einer Größe von 10nm

In diesem Abschnitt wird zunächst die Herstellung tensidfreier alkoholischer Dispersionen von Silika-Nanopartikeln der durchschnittlichen Größe von 10 nm beschrieben. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird der Aufbau der beiden Polymerschalen detaillierter dargestellt. Deren Aufbau erfolgte allgemein in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurde über die Funktionalisierung der Partikel-Oberfläche mit einem Spacer-Silan eine polymerisationsfähige Gruppe Ak eingeführt. Über diese Ankergruppe können im zweiten Schritt die Polymerschalen an der Partikeloberfläche aufgebaut werden (Abbildung 6.9).

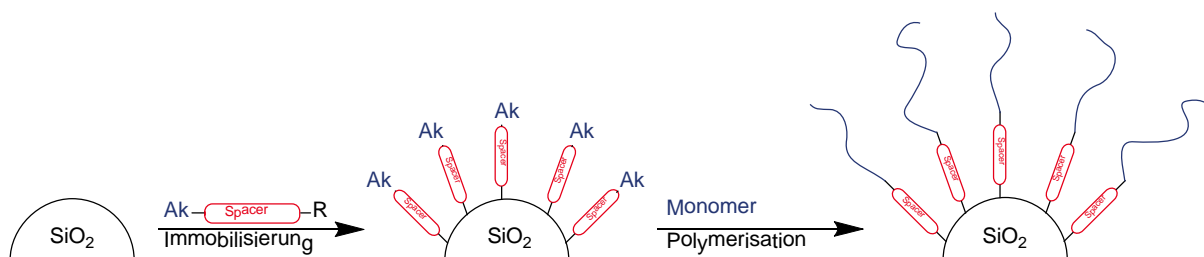


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung des Aufbaus der Polymerschalen um die Silika-Partikel.

6.2.1 Herstellung der ethanolischen Dispersion

Die Herstellung der ethanolischen Silika-Dispersion erfolgte über eine Azeotrop-Destillation ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Levasil 300/30 bei einem Feststoffgehalt von 30%(w/w) mit absolutiertem Ethanol. Die Basisdispersion enthält Silika-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 10 nm und ist bei einem pH-Wert von 10 mit geringen Mengen Natriumionen stabilisiert. Die TEM-Aufnahme und die mit einem Zetasizer NanoZS ermittelte Größenverteilung zeigen hauptsächlich Partikel mit der von Hersteller angegebenen mittleren Größe von 10 nm (Abbildung 6.10). Partikel mit einer abweichenden Größe sind in geringen Mengen in der Dispersion enthalten, stören aber nicht weiter für die vorgesehene Anwendung. Sie könnten sogar auf Grund der unterschiedlichen Partikelgrößen für eine kompaktere Anordnung der Partikel in den Schichten sorgen.

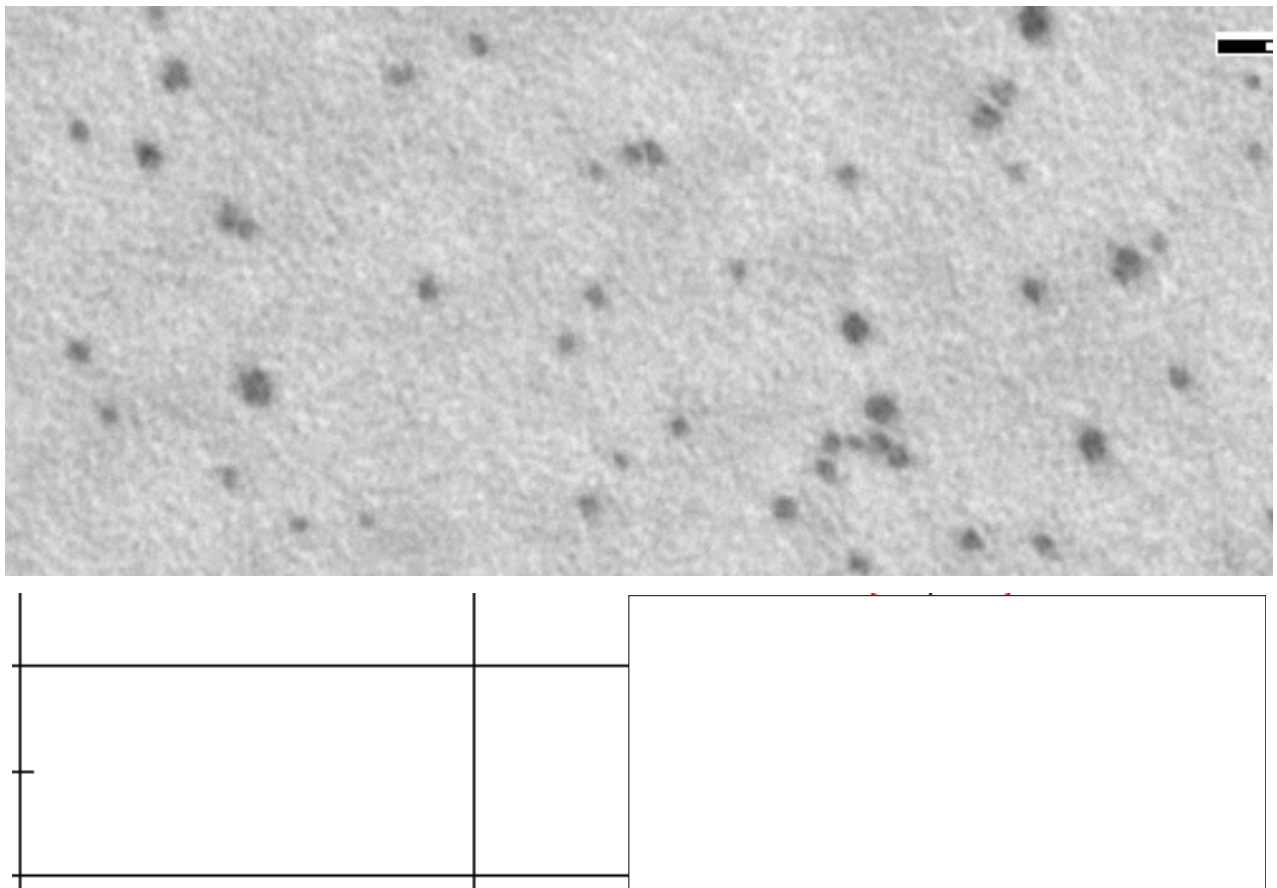


Abbildung 6.10: links oben TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung des kommerziell erhältlichen Levasil 300/30; links unten mit einem Zetasizer NanoZS ermittelte Größenverteilung der wässrigen Dispersion; rechts oben TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung der ethanolischen Dispersion; rechts unten mit einem Zetasizer NanoZS ermittelte Größenverteilung der ethanolischen Dispersion.

Der Wechsel des Lösungsmittels von Wasser zu Ethanol muss bei einem niedrigeren pH-Wert (pH 2-3) durchgeführt werden, da bei pH-Werten größer 4 eine Veresterung der Oberflächen-OH-Gruppen der SiO₂-Partikel mit dem verwendeten Alkohol stattfindet und die Silika-Partikel für weitere Funktionalisierungen mit einem Silan unbrauchbar werden. Im pH-Bereich zwischen 4-6 wurde

eine schnelle Gelierung der Dispersion beobachtet, sodass der pH-Wechsel durch eine zügige Zugabe des Ionentauschers erfolgen muss. Als Ionentauscher wurde der stark saure Kationentauscher Amberlite IR 120H verwendet, welcher für den gesamten Lösungsmittelwechsel in der Dispersion verblieb^[202]. Der Lösungsmittel-Wechsel verlief ohne Aggregation der Partikel (Abb. 6.10, rechts unten). Die erhaltenen Dispersionen sind über einen langen Zeitraum lagerstabil und bilden keine größeren Aggregate.

Das IR-Spektrum der getrockneten Partikel zeigte die typischen Schwingungsbanden von SiO₂-Nanopartikeln^[203-206] (Abbildung 6.11). Die OH-Valenzschwingungen der oberflächlichen Hydroxygruppen am Partikel sind durch eine breite Bande in Bereich zwischen 3480-2900 cm⁻¹ erkennbar. In Fingerprintbereich (ca. 1200 cm⁻¹) finden sich die charakteristischen SiO₂-Schwingungen. Die asymmetrische Streckschwingung ($\nu_{as}(\text{SiOSi})$) der Si-O-Si-Gruppen in Partikeln mit einem Durchmesser größer 6 nm bei 1070 cm⁻¹ ist die ausgeprägteste Schwingung. Die sich direkt anschließende kleine Bande bei 970 cm⁻¹ wird durch die Streckschwingung der oberflächlichen Silanolgruppen verursacht. Das scharfe Signal bei 800 cm⁻¹ kann der SiOH-Biegeschwingung der oberflächlichen OH-Gruppen zugeordnet werden.

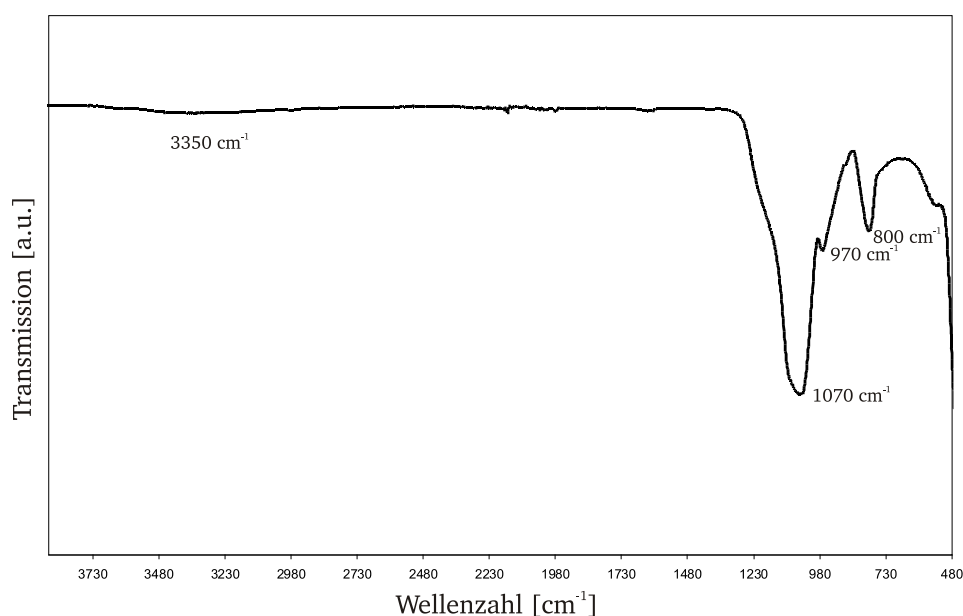


Abbildung 6.11: ATR-IR-Diagramm von unbehandelten SiO₂-Partikeln aus ethanolischer Dispersion.

Die Zuordnung aller relevanten Schwingungsmoden ist in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tabelle 6.4: Die Zuordnung aller relevanten Schwingungsmoden von SiO₂ ^[203-206].

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
3400-3000	v _{as} (Si-OH und Si-O, Oberfläche)
1225-1180	v _{as} (Si-O-Si)
1175-1138	v _s (Si-O, Skelettschwingung)
1126-1070	v _{as} (Si-O-Si) dominant bei Partikeln mit d > 6nm
955-940	v(Si-O, Oberfläche)
895-880	δ(Si-OH)

Untersuchungen der getrockneten Partikel mit TGA zeigten, dass sich 3,9% Lösungsmittel in den Poren des SiO₂-Netzwerkes befinden (Abbildung 6.12). Für die nachfolgenden TGA-Analysen wurden die Proben bei 50°C im Vakuum getrocknet.

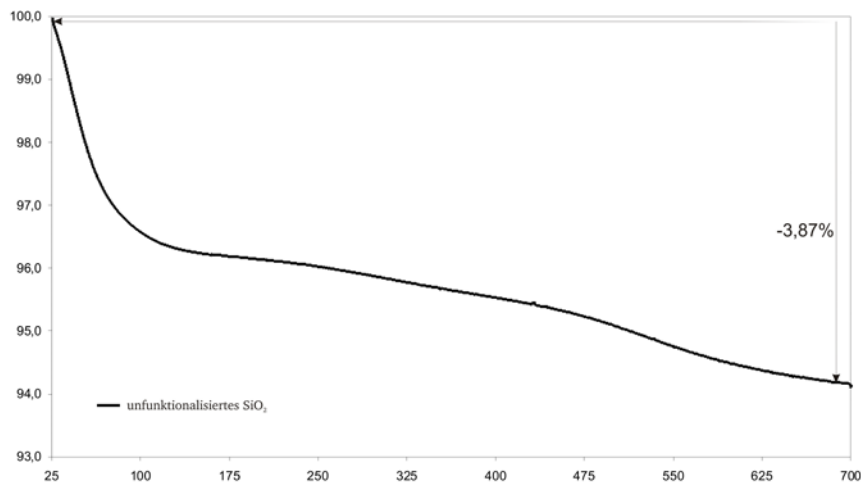


Abbildung 6.12: TGA-Diagramm der unfunktionalisierten SiO₂-Partikel nach der Azeotrop-Destillation.

6.2.2 Aufbau der ersten Polymerschale

In diesem Abschnitt wird der Aufbau der ersten Polymerschale dargestellt. Zunächst wird auf die Immobilisierung des ATRP-Initiators eingegangen und im Anschluss die oberflächeninitiierte Polymerisation von HEMA und MEO₂MA beschrieben.

6.2.2.1 Immobilisierung der Spacer-Silane

Die Immobilisierung der Initiator-moleküle B-PEG4-a **75** und B-PEG4-b **76** an der Partikeloberfläche erfolgte durch säurekatalysierte Kondensation der Triethoxysilangruppen mit den Hydroxygruppen an der Partikeloberflächen bei 10%(w/w) Feststoffanteil. Sie ist für **75** schematisch in Abbildung 6.13 dargestellt.

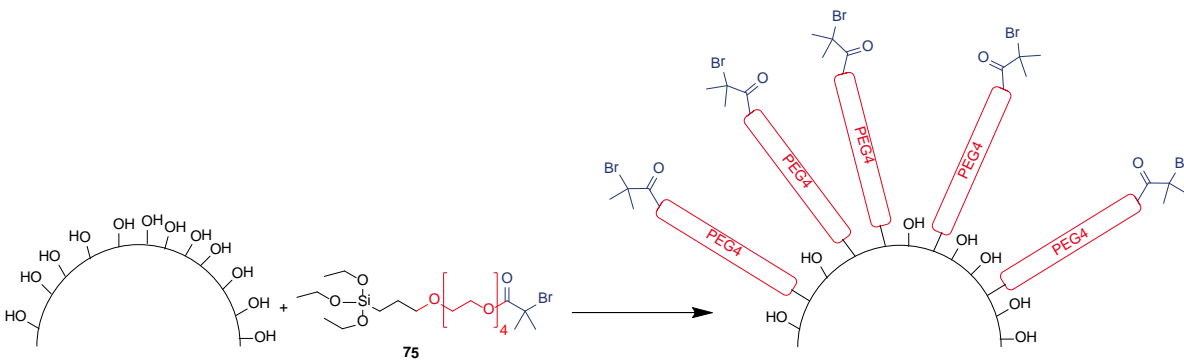


Abbildung 6.13: Schematische Darstellung der Immobilisierung der Spacer-Silane gezeigt an **75**.

Gemäß der etablierten Modelle zur Oberflächenfunktionalisierung mit Alkoxy- bzw. Chlorsilanen^[108-113, 207] hängt der Erfolg einer Oberflächenreaktion im Wesentlichen von der Reaktivität der Silane, der Verfügbarkeit von Silanolgruppen an der Oberfläche und letztendlich von dem Platzbedarf der Silane ab. Die Anzahl der oberflächengebundenen Silane pro Quadratnanometer lässt sich für eine glatte Oberfläche mittels Gleichung (6.1) bestimmen:

$$\frac{\text{Silane}_{\text{Oberfläche}}}{\text{nm}^2} = \frac{m_{\text{Silan}} \cdot N_A}{m_{\text{Disp}} \cdot S_{\text{Disp}} \cdot M_{\text{Silan}}} \quad (6.1)$$

mit m_{Silan} : Einwaage Silan; N_A : Avogadrozahl; m_{Disp} : Einwaage Dispersion; S_{Disp} : spezifische Oberfläche der Partikel; M_{Silan} : molare Masse Silan

Für den Platzbedarf eines Trialkoxy-Silans werden in der Literatur meist unterschiedliche Angaben aufgeführt. Für das Silan MEMO beispielsweise variieren die Werte beispielsweise zwischen 0,24 und 0,31 nm²^[208, 209]. MPS besitzt einen experimentell ermittelten Platzbedarf von 0,31 nm²^[210]. Ausgehend von diesen Werten wurden für alle Silane in erster Näherung ein mittlerer Platzbedarf von $\sigma = 0,31 \text{ nm}^2$ angenommen. Der Bedeckungsgrad der Oberfläche Θ_s ergibt sich demnach aus dem Platzbedarf des Silans σ_{Silan} an glatten Oberflächen wie folgt:

$$\Theta_s = \frac{m_{\text{Silan}} \cdot N_A \cdot \sigma_{\text{Silan}}}{M_{\text{Silan}} \cdot S_{\text{Disp}} \cdot m_{\text{Disp}}} \quad (6.2)$$

mit Θ_s : Bedeckungsgrad der Oberfläche; m_{Silan} : Einwaage Silan; N_A : Avogadrozahl; σ_{Silan} : Platzbedarf des Silans ; S_{Disp} : spezifische Oberfläche der Partikel; M_{Silan} : molare Masse Silan; m_{Disp} : Einwaage Dispersion.

Das verwendete Levasil 300/30 hat laut Herstellerangaben eine spezifische Oberfläche von 300 m^2 . Die Funktionalisierungen der Partikel-Oberfläche mit **75** und **76** wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach Gleichung 6.1 wurde ein theoretischer Wert von $0,5 \text{ Silan-Gruppen/nm}^2$, entsprechend einem Bedeckungsgrad von $15,5\%$ angestrebt. Bei der Immobilisierung des Triethoxysilans B-PEG4-a **75** an die Partikel-Oberfläche kann es in Folge von Kondensationsreaktionen der Si-OEt-Gruppen zu der Ausbildung von Si-O-Netzwerken auf der Oberfläche kommen^[211]. Dieses Netzwerk kann aus sterischen Gründen eine weitere Funktionalisierung der Partikel-Oberfläche verhindern und die Partikel für die nachfolgend geplanten Reaktionen unbrauchbar machen. Aus diesem Grund wurde die Oberfläche ebenfalls mit dem Di-Methyl-Mono-Ethoxy-Silan B-PEG4-b **76** funktionalisiert. Hier ist die Ausbildung von Si-O-Netzwerken an der Partikel-Oberfläche bei der Anbindung ausgeschlossen und ein definierter Aufbau entsteht. Die mit $0,5 \text{ B-PEG4-b 76-Gruppen/nm}^2$ funktionalisierte SiO_2 -Dispersion gelierte innerhalb weniger Tage, was zu der Erkenntnis führt, dass das Oberflächen-Netzwerk zur Stabilisierung des Systems beiträgt.

Der Erfolg der Immobilisierung von B-PEG4-a **75** an der Partikel-Oberfläche wurde mittels TGA und ATR-IR untersucht.

Der in der TGA-Kurve gezeigte Massenverlust von $15,7\%$ entsprach sehr genau der eingesetzten Menge Silan für die Funktionalisierung der Oberfläche mit einem Bedeckungsgrad von $15,5\%$ (Abbildung 6.14). Die Reaktion zur Immobilisierung des ATRP-Silans B-PEG4-a **75** verlief quantitativ und der gewünschte Bedeckungsgrad des oberflächengebundenen Initiators ist gut einstellbar.

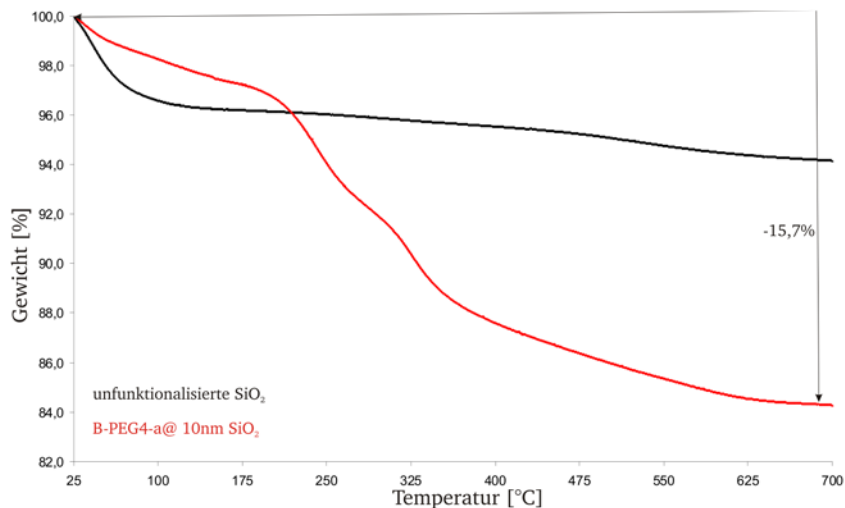


Abbildung 6.14: TGA-Kurve von mit 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a 75 funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikel (rotes Spektrum), entsprechend einem Bedeckungsgrad von 15,5% im Vergleich mit unbehandelten SiO₂-Partikeln (schwarzes Spektrum).

Der Vergleich der IR-Spektren der unfunctionalisierten SiO₂-Partikeln und denen mit funktionalisierter Partikeloberfläche zeigte das zusätzliche Auftreten einer Bande im Alkylbereich zwischen 2900-2800 cm⁻¹ und einer Bande bei 1728 cm⁻¹ durch die Funktionalisierung. Diese sind durch die Ethylenoxid-Gruppen des gepfropften Silans zu erklären (Abbildung 6.15).

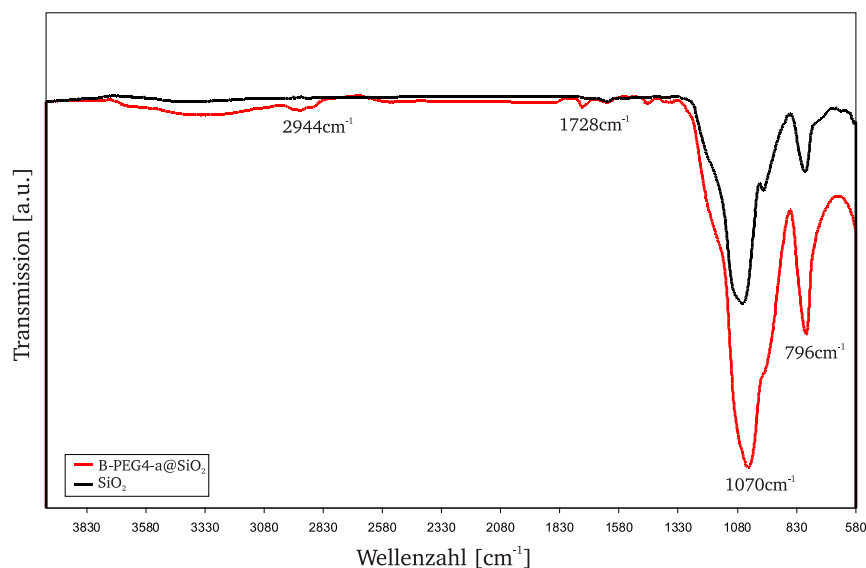


Abbildung 6.15: ATR-IR-Diagramm von mit 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a 75 funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikel (rotes Spektrum), entsprechend einem Bedeckungsgrad von 15,5% im Vergleich mit unbehandelten SiO₂-Partikeln (schwarzes Spektrum).

Betrachtet man die mit 75 gepfropften Partikel im Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM), zeichnet sich deutlich eine um die dunklen Kerne gebildete hellere Schale ab. Die Schale scheint durch den hohen Kontrast des Bromatoms im Silan größer, weshalb eine exakte Messung der Schalendicke nicht möglich war (Abbildung 6.16). Die Partikel bildeten keine Agglomerate. Somit

war die Modifizierung der Partikel-Oberfläche ohne Beeinträchtigung der Stabilität der Dispersion möglich. Dies erst ermöglichte den Aufbau der ersten Polymerschale im nächsten Schritt.

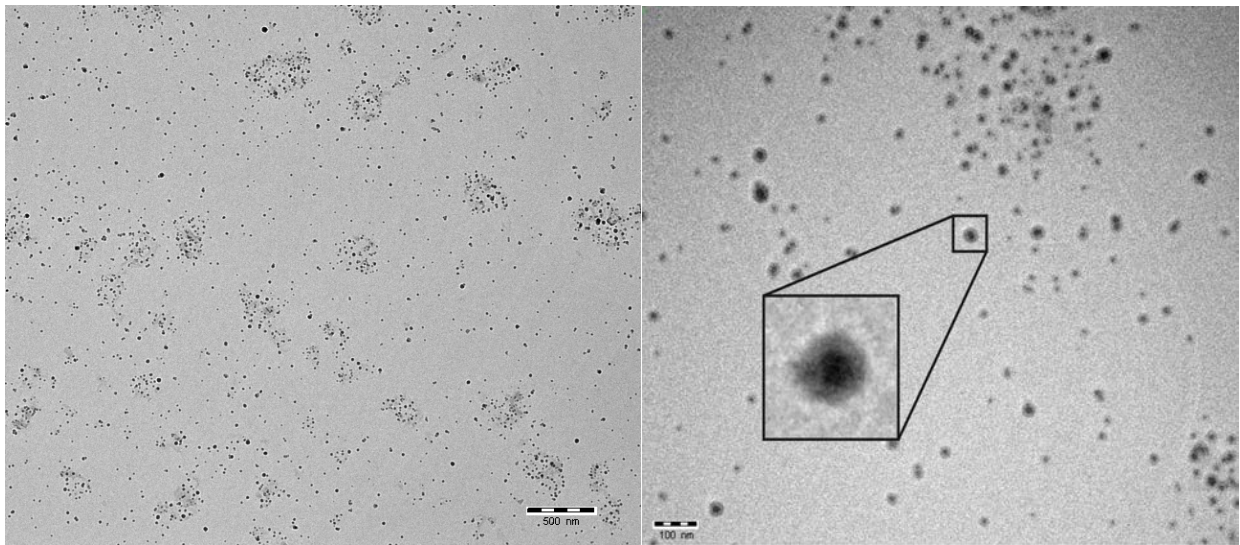


Abbildung 6.16: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung des kommerziell erhältlichen Levasil 300/30 nach der Funktionalisierung mit B-PEG4-a 75.

6.2.2.2 Oberflächen-initiierte ATRP von HEMA 107

Die ATRP von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA 107) ist mittlerweile in vielen verschiedenen Lösungsmittelsystemen^[212] gut untersucht. Insbesondere polare^[213, 214] Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische, wie alkoholische^[215] und alkoholisch-wässrige Lösungsmittelmischungen^[216], sowie in rein wässrigen Systemen^[217, 218] stehen im Fokus der Untersuchungen. Das oberflächeninitiierten ATRP-System bestand aus dem Monomer HEMA 107 und den an SiO₂-Partikel gepfropften Makroinitiator B-PEG4-a 75 mit Kupfer(I)bromid und 4,4'-Di-(5-nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbpy 19) als Katalysator in Ethanol. In Anlehnung an die Literatur^[219] wurde die Polymerisation bei drei unterschiedlichen Feststoffgehalten der Dispersionen und bei verschiedenen Monomer zu Initiator-(M/I)-Verhältnissen durchgeführt. Abbildung 6.17 verdeutlicht schematisch die oberflächen-initiierte ATRP an den SiO₂-Partikeln.

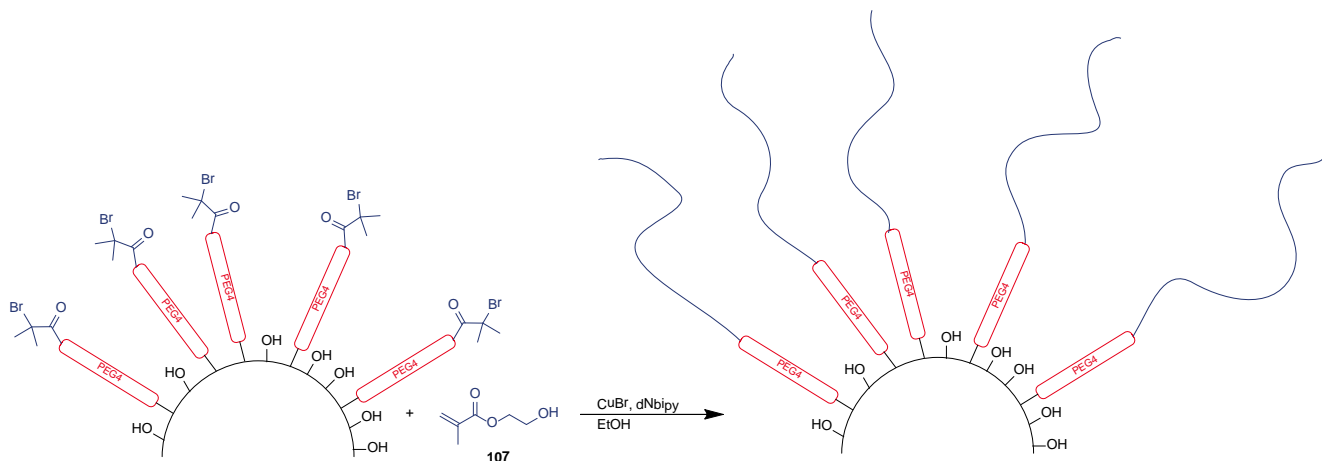


Abbildung 6.17: Schematische Darstellung der Oberflächen-initiierten ATRP von HEMA 107.

Es konnte gezeigt werden, dass die oberflächen-initiierten Polymerisationen bei einem Feststoffanteil von 1%(w/w) sowohl bei einem M/I-Verhältnis von 100/1 als auch von 200/1 ohne vollständige Gelierung des Reaktionsgemisches, jedoch mit einer leichten Viskositätserhöhung bei Raumtemperatur durchgeführt werden konnte. Höhere Feststoffanteile von 5 bzw. 10%(w/w) führten innerhalb einer Stunde bei beiden untersuchten M/I-Verhältnissen zur Trübung des Reaktionssystems mit anschließender Gelierung. Die Polymerisationen wurden durch Fällen in *n*-Hexan abgerochen und anschließend in Ethanol redispergiert. Hierbei wurden ausschließlich milchige Dispersionen erhalten.

Bei kontrolliert-radikalischen Polymerisationen ist die Kenntnis der Reaktionskinetik unablässig, da bei höheren Umsätzen die Abbruchreaktionen zunehmen und die Reaktionskontrolle nicht mehr gegeben ist.

Die Kinetik der ATRP wurde mittels online-¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Hierfür wurde die Reaktionslösung in einer Glovebox frisch hergestellt und sofort in ein NMR-Röhrchen überführt. Zwischen Ansetzen der Reaktionslösung und dem Start der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion vergingen ca. 5 Minuten. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit bei der ATRP-Verfolgung wurden die CH₂- und CH₃-Signale des Lösungsmittels Ethanol mit Hilfe einer *excitation sculpting*-Pulssequenz^[220, 221] unterdrückt. Hierdurch konnte die Signalintensität der vinylischen Doppelbindung im Monomer verbessert werden. Es erfolgte bewusst keine Unterdrückung des ethanolschen OH-Protons (ca. 5,5 ppm), da dies zu einer Beeinträchtigung der Signalintensität der vinylischen Protonen des HEMAs 107 führen kann. Zur Verfolgung der Kinetik wurde alle 10 Minuten ein Spektrum aufgenommen. Für die quantitative Auswertung der ¹H-NMR-Spektren wurden die Signale der vinylischen Protonen des HEMAs 107 und des internen Standards (Benzol-Kapillare) integriert und ins Verhältnis gesetzt.

Die kinetische Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie zeigte, dass die ARTP nicht nach einer Reaktionsordnung 1. Ordnung verläuft, wie es für eine kontrolliert-radikalische Polymerisation üblich ist (Abbildung 6.18).

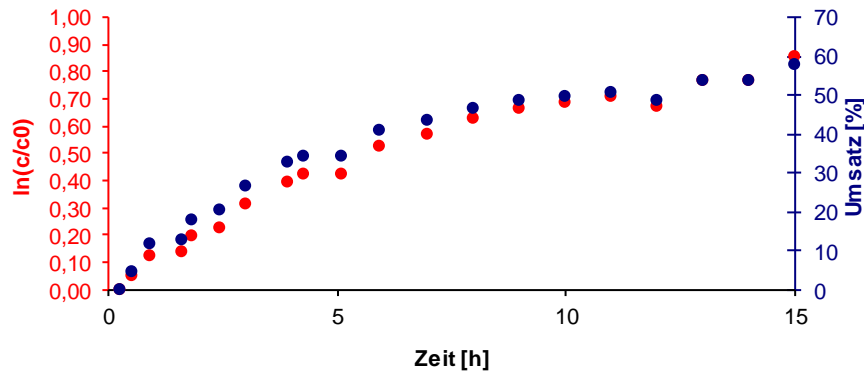


Abbildung 6.18: Graphische Darstellung der Zeit-Umsatz-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der Oberflächen-initiierten ARTP an 10nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 100/1.

TEM-Aufnahmen der erhalten Dispersionen der mit P(HEMA) ummantelten SiO₂-Partikeln nach dem Redispergieren zeigten, dass sich größer Agglomerate von bis zu 200 nm Durchmesser bei einem M/I-Verhältnis von 100/1 und Aggregate von mehreren hundert Nanometern bei einem M/I-Verhältnis von 200/1 bildeten (Abbildung 6.19). Die Bildung der Agglomerate könnte auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxy-Funktionalitäten der P(HEMA)-Seitenketten zurückzuführen sein. Dies sollte durch das Schützen der OH-Funktionalität des HEMA mit einer hydrophilen nicht protischen Gruppe unterbunden werden können. Eine Seitenkette auf Ethylenoxidbasis am Polymer könnte der Polymerschale eine Art internen „Tensid-Charakter“ zuführen und die Partikel zusätzlich stabilisieren.

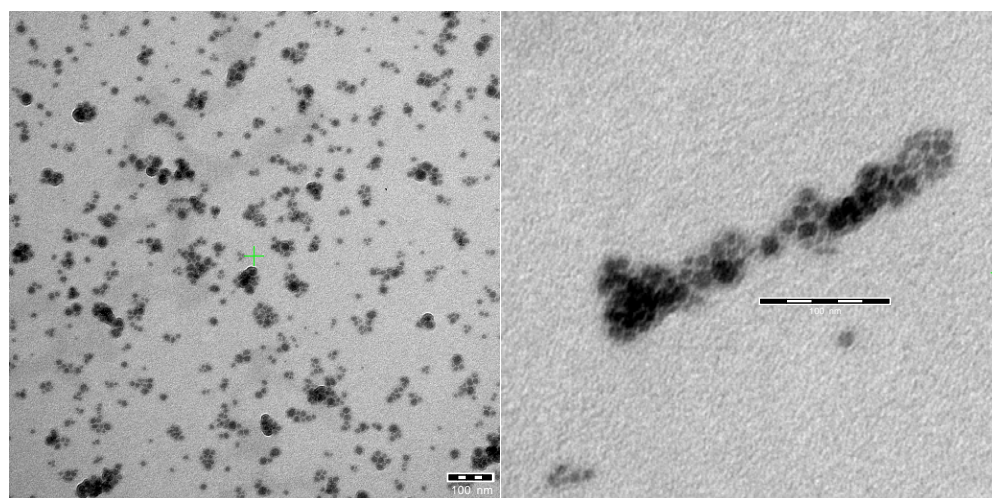


Abbildung 6.19: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung nach der oberflächen-initiierten ARTP von HEMA 107. Links eine Übersichtsaufnahme mit einem M/I-Verhältnis von 100/1 und rechts mit einem M/I-Verhältnis von 200/1. In beiden Bildern sind deutlich größere Aggregate von mehreren 100 nm zu erkennen.

6.2.2.3 SI-ATRP von MEO₂MA 108

Als geeignetes Monomer mit einer hydrophilen nicht protischen Schutzgruppe für die oberflächen-initiierte ATRP stellte sich das kommerziell erhältliche Di(ethylenglycolmonomethylether)-methacrylat (MEO₂MA **108**) heraus. In Abbildung 6.20 ist die oberflächen-initiierte ATRP von MEO₂MA **108** schematisch dargestellt.

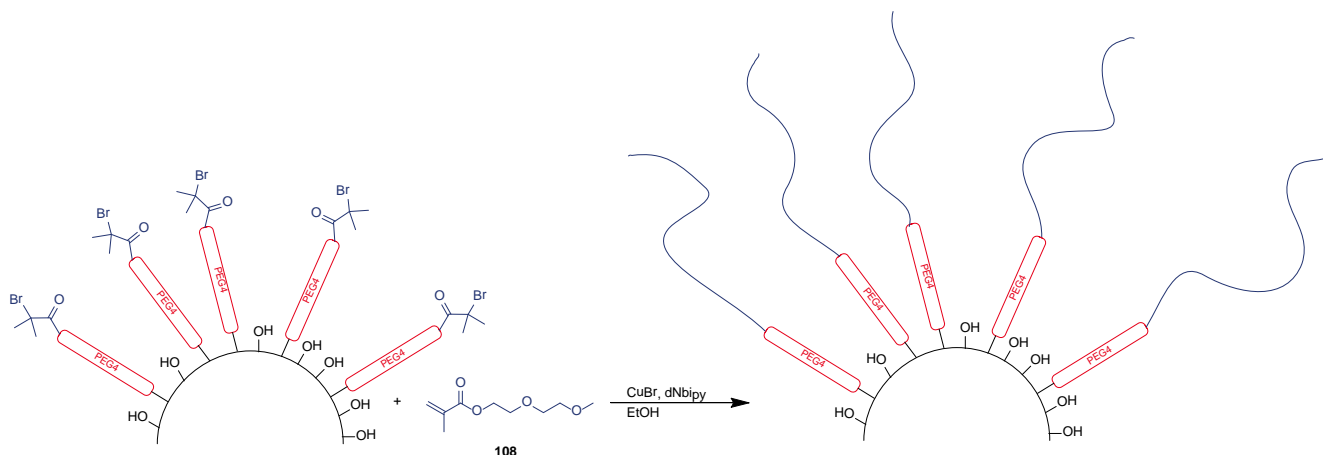


Abbildung 6.20: Schematische Darstellung der Oberflächen-initiierten ATRP von MEO₂MA **108**.

In Anlehnung an gängige Literaturvorschriften für kontrolliert radikalische Polymerisation von Oligoethylenoxidmethacrylate mit längeren Seitenketten^[222-226] konnte die ATRP erfolgreich auf der Partikel-Oberfläche durchgeführt werden. Die während der Polymerisationen von HEMA ermittelten Reaktionsbedingungen konnten ohne weitere Optimierungsschritte auf MEO₂MA **108** übertragen werden. Es war sogar möglich die ATRP ebenfalls bei höheren Feststoffgehalten der Partikeldispersion durchzuführen. Bei einem Feststoffgehalt von 10%(w/w) war die Viskositäts-erhöhung gegen Ende der Polymerisation sehr hoch und die Dispersion gelierte. Es zeigte sich, dass ein Feststoffgehalt von 5%(w/w) einen optimalen Kompromiss zwischen Viskositäts-erhöhung und Stabilität der Dispersion für die Oberflächen-initiierte ATRP von **108** darstellt. Die ATRP wurde bei unterschiedlichen M/I-Verhältnissen bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein M/I-Verhältnis von 50/1 führt nach der Polymerisation zu Partikeln, welche nicht redispergierbar sind (Abbildung 6.21). TEM-Aufnahmen bestätigen die Bildung von sehr großen Agglomeraten von mehreren hundert Nanometern. Die Länge der Polymerketten auf den SiO₂-Partikeln ist für eine ausreichende Stabilisierung offensichtlich nicht genügend.

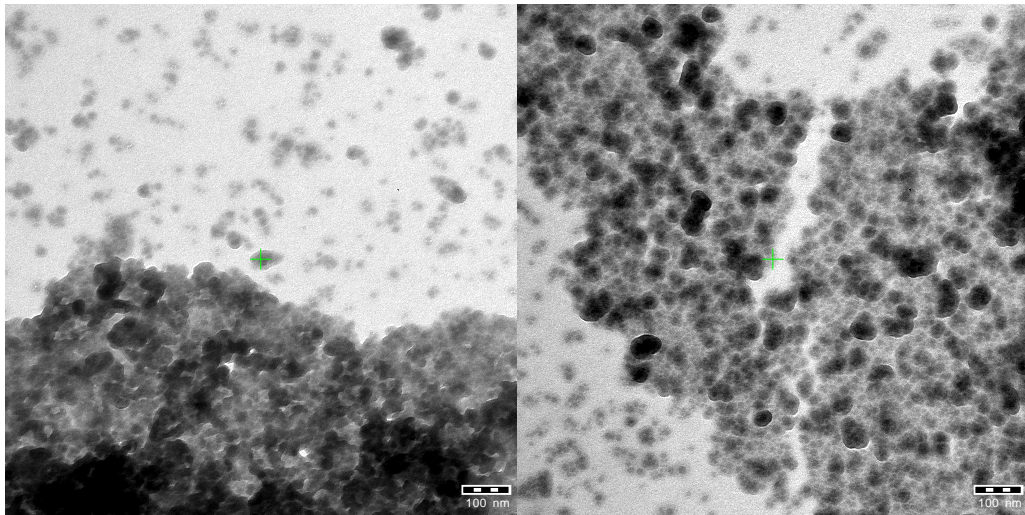


Abbildung 6.21: TEM-Aufnahme der erhaltenen Agglomerate nach der oberflächen-initiierten ATRP von MEO₂MA 108 mit einem M/I-Verhältnis von 50/1.

Die ATRP wurde daraufhin mit den M/I-Verhältnissen 100/1 und 200/1 durchgeführt. Für alle M/I-Verhältnisse wurden die entsprechenden Reaktionskinetiken mittels online-¹H-NMR aufgenommen. Die Reaktionslösung wurde, analog Reaktionskinetiken für HEMA, dazu in einer Glovebox frisch hergestellt und sofort in ein NMR-Röhrchen überführt. Zwischen Ansetzen der Reaktionslösung und Start der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion vergingen ca. 5 Minuten.

In Abbildung 6.22 ist neben dem ermittelten Konzentrations-Zeitverlauf der ATRP bei einem M/I-Verhältnis von 100/1 auch das Startspektrum dargestellt. Die Restsignale der unterdrückten CH₂- (4,0 ppm) und CH₃- (1,55 ppm) Gruppe des Ethanol sind noch zuerkennen.

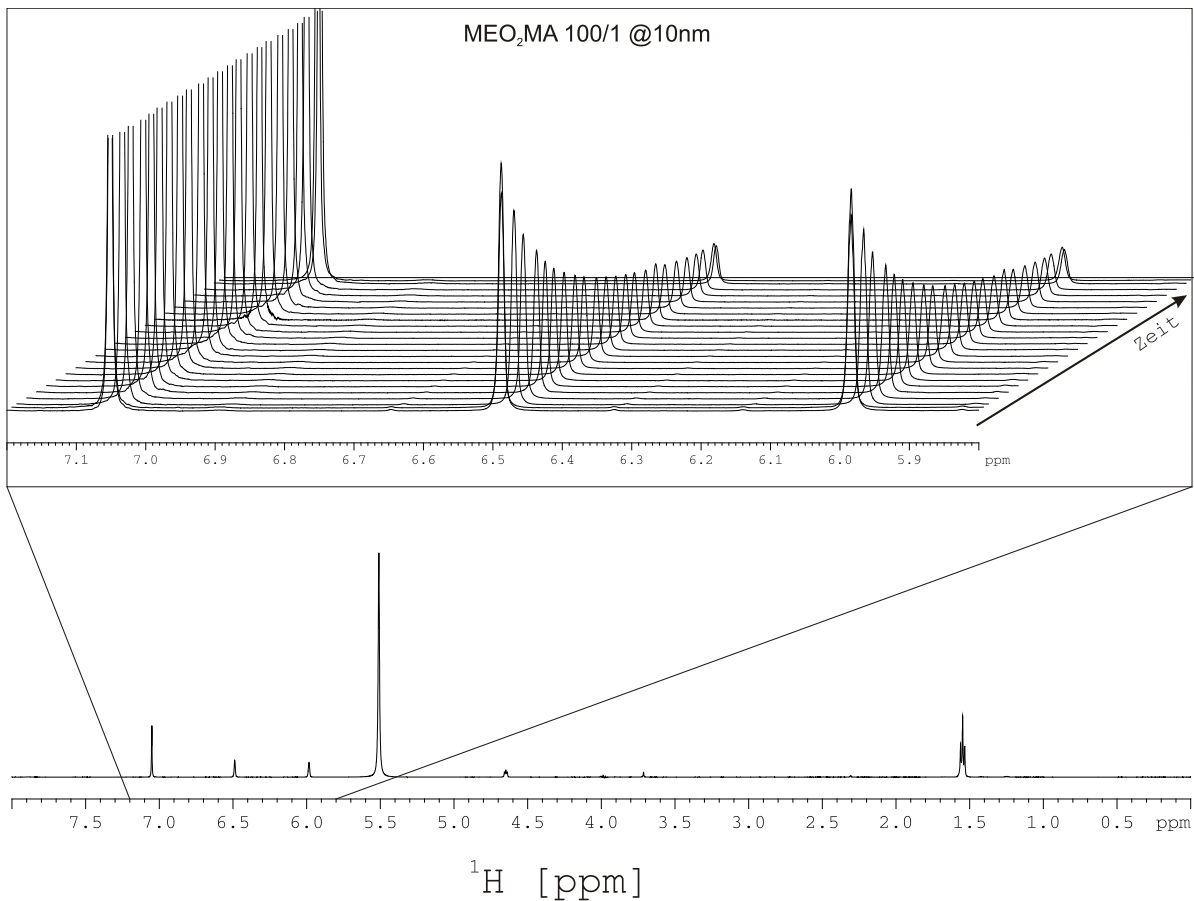


Abbildung 6.22: Konzentration-Zeit-Verlauf der oberflächen-initiierten ATRP mit einem M/I-Verhältnis von 100/1 an 10 nm SiO₂-Partikeln anhand der aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren (oben) sowie Übersichtsspektrum zu Beginn der Polymerisation (unten).

Die semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme des Monomers mit der Zeit zeigt, dass die oberflächen-initiierte ATRP von MEO₂MA eine Reaktion 1. Ordnung ist. Dies steht in Übereinstimmung mit den literaturbekannten Kinetikdaten für länger-kettige Ethylenoxidmethacrylate^[226-228] (Abbildung 6.23). Ab einem Umsatz von 80% nehmen allerdings die Abbruchreaktionen zu und die ATRP verläuft nicht mehr ideal nach einem kontrolliert-radikalischen Mechanismus ab. Aus diesem Grund wurde die ATRP von MEO₂MA bis zu einem Umsatz von 80% durchgeführt. Daraus ergibt sich eine theoretische Kettenlänge der gepfropften Polymere bei einem M/I-Verhältnis von 100/1 und 80% Umsatz von 15000 g/mol.

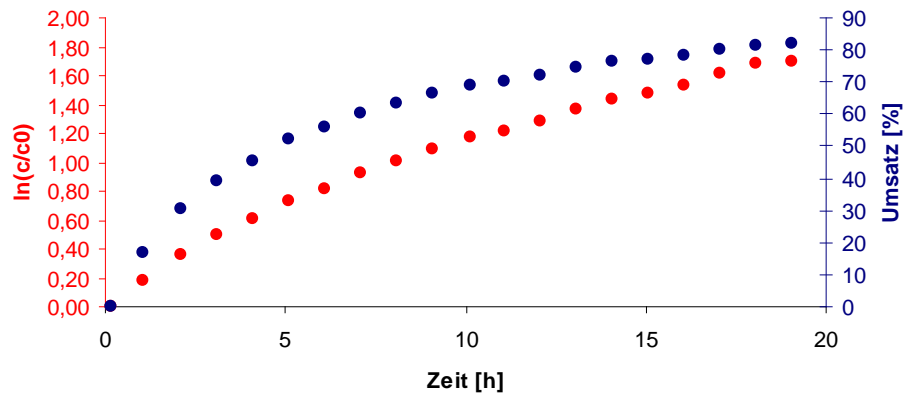


Abbildung 6.23: Umsatz-Zeit-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der Oberflächen-initiierten ATRP an 10 nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 100/1.

Auf gleiche Weise wurde ebenfalls die Kinetik mit einem M/I-Verhältnis von 200/1 bestimmt. In Abbildung 6.24 sind die Umsatz-Zeit-Kurve und die semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit gezeigt. Die Polymerisation wird auch hier nach einem Umsatz von 80% abgebrochen, was einer theoretischen Kettenlänge von 30000 g/mol entspricht.

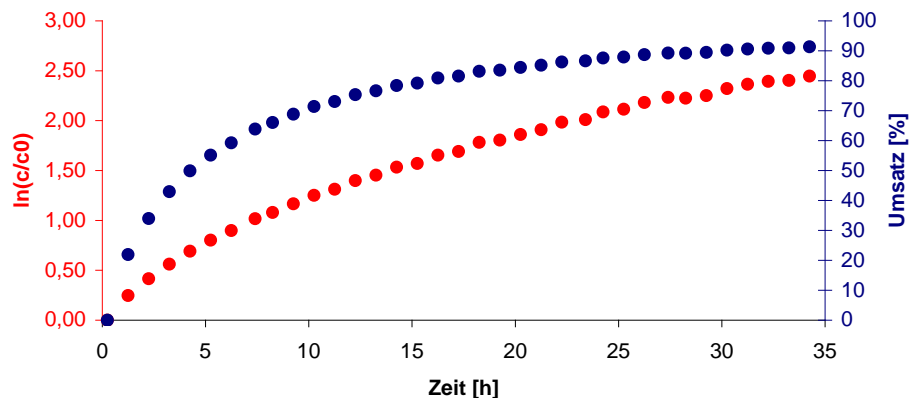


Abbildung 6.24: Umsatz-Zeit-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der Oberflächen-initiierten ATRP an 10 nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 200/1.

Der Konzentrations-Zeit-Verlauf kann auch aus der Gegenüberstellung der zeitlichen Abnahme der Doppelbindungs-Signalintensität direkt aus den NMR-Spektren entnommen werden (Abbildung 6.25).

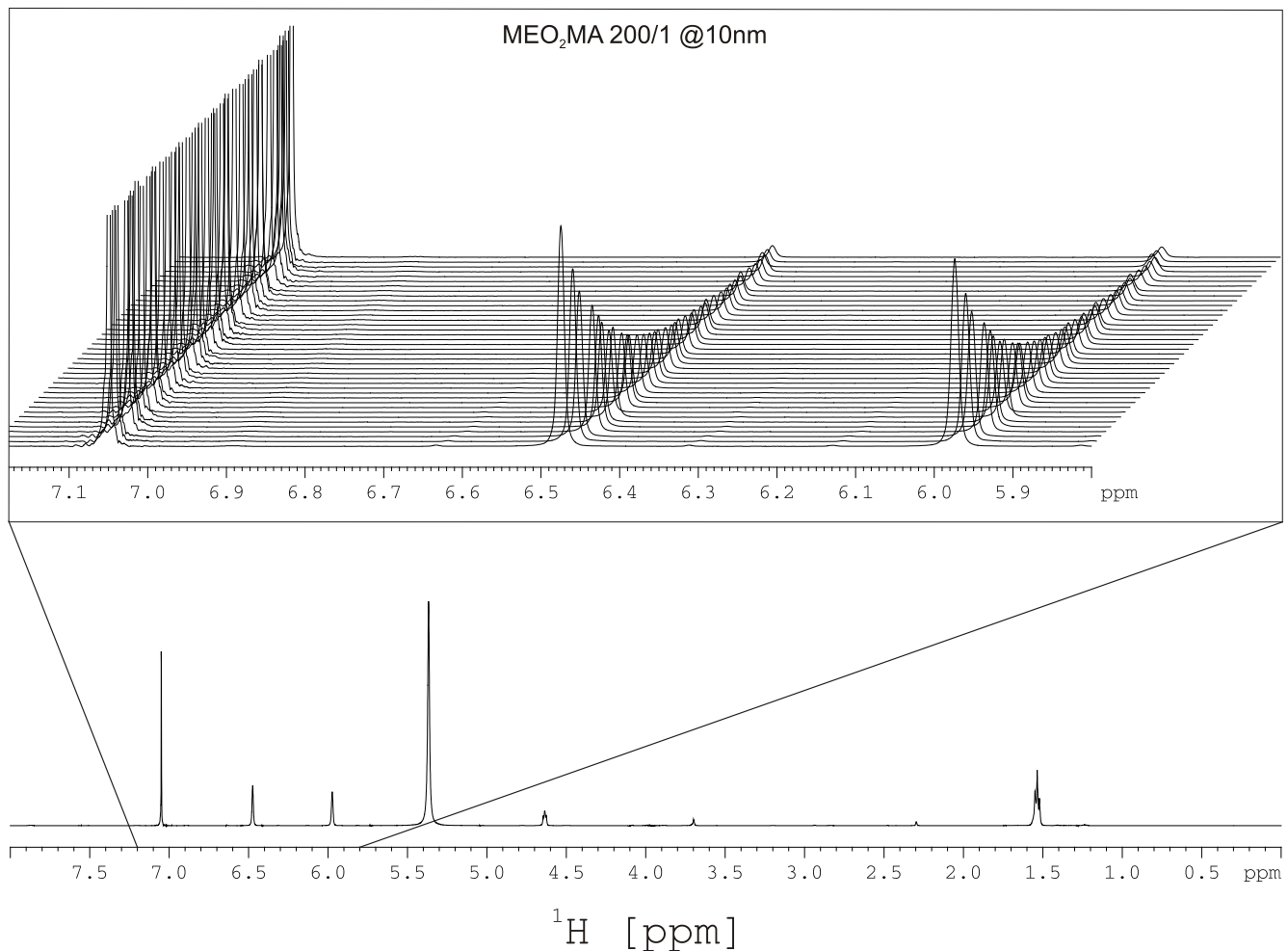


Abbildung 6.25: Konzentration-Zeit-Verlauf der oberflächen-initiierten ATRP mit einem M/I-Verhältnis von 200/1 an 10 nm SiO₂-Partikeln anhand der aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren (oben) sowie Übersichtsspektrum zu Beginn der Polymerisation (unten).

Die Polymerisationen wurden durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen, was durch den Farbwechsel von braun nach grün angezeigt wird. Das Polymer wurde durch Fällen in *n*-Hexan isoliert. Die Abtrennung der Kupferreste des ATRP-Katalysators erfolgte durch mehrmaliges Umfällen der Partikel. Die polymerummantelten Partikel zeigten ein deutlich anderes Erscheinungsbild, als die mit 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a funktionalisierten SiO₂-Partikel. Sie waren von einer gel-artigen Konsistenz und zeigen die für P(MEO₂MA) charakteristische LCST^[229, 230] bei etwa 26°C^[231-234].

Die erhaltenen Kern-Schale-Partikel sedimentieren nach einigen Wochen als gel- bis wachsartiger Feststoff in Ethanol, bleiben aber redispersierbar. Das Sedimentieren der Partikel verläuft ohne Aggregation, wie TEM-Aufnahmen zeigen (Abbildung 6.26). Die Polymerschale wächst homogen um die Silika-Partikel und es werden Kern-Schale-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 30-40 nm gebildet. Die Polymerschale verdoppelt somit den Radius der SiO₂-Partikel.

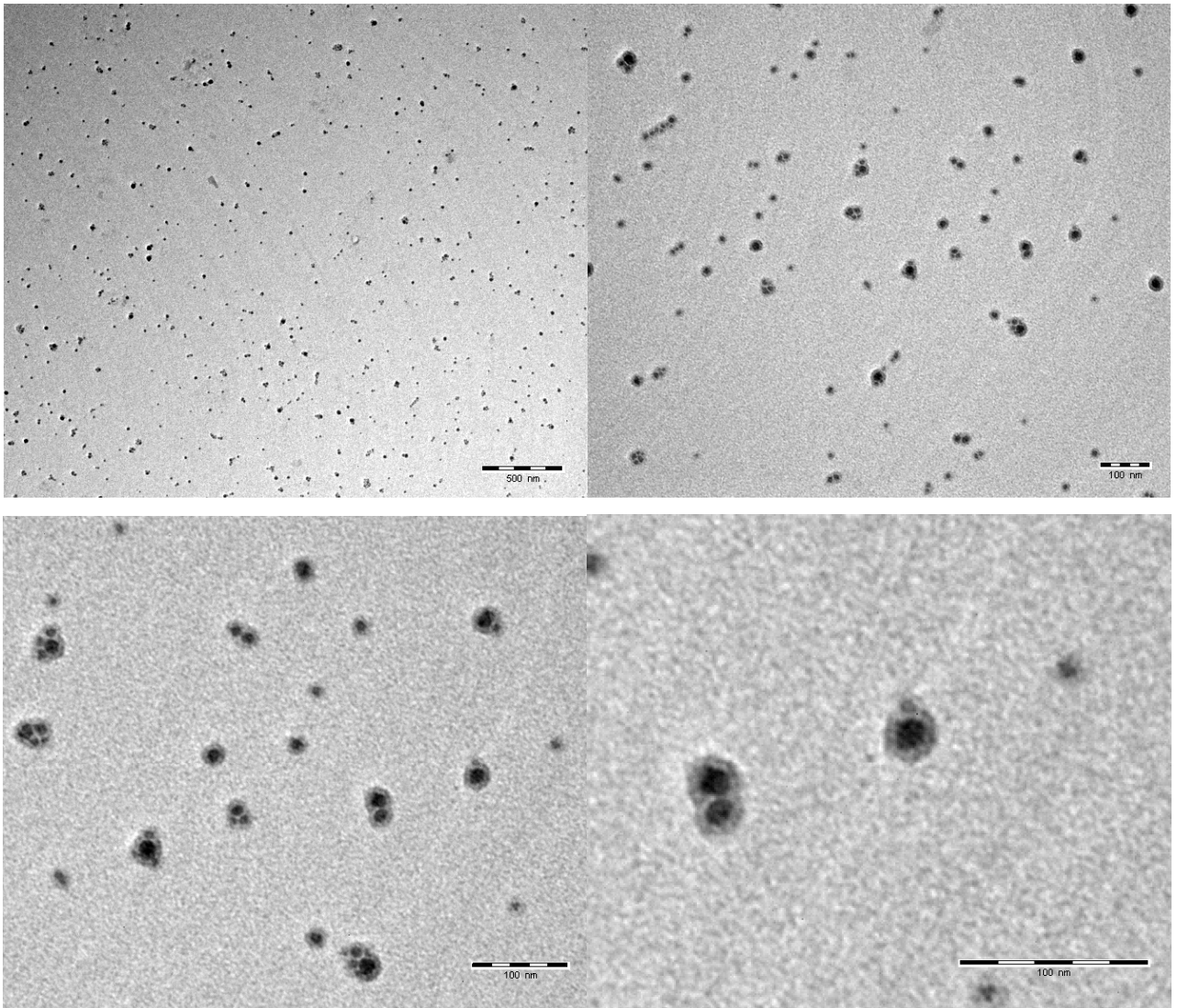


Abbildung 6.26: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung nach der oberflächen-initiierten ATRP von MEO₂MA **108** mit einem M/I-Verhältnis von 100/1.

Der Erfolg der Pfropfung von P(MEO₂MA) **P(108)** auf die SiO₂-Partikel konnte mittels TGA-Analyse und ATR-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die ATRP wurde bis zu einem Umsatz von 80% durchgeführt, was bei einem M/I-Verhältnis von 100/1 einer Gesamtmasse an organisch Materials auf den Partikeln von rund 70% entspricht. In Abbildung 6.27 ist der Massenverlust der mit P(MEO₂MA) **P(108)** gepfropften SiO₂-Partikel im Vergleich mit den vorangegangenen Funktionalisierungsschritte der Silikapartikel dargestellt. Es konnte ein Massenverlust von insgesamt 69,4% ermittelt werden, was der Menge an polymerisierten **108** gleichkommt.

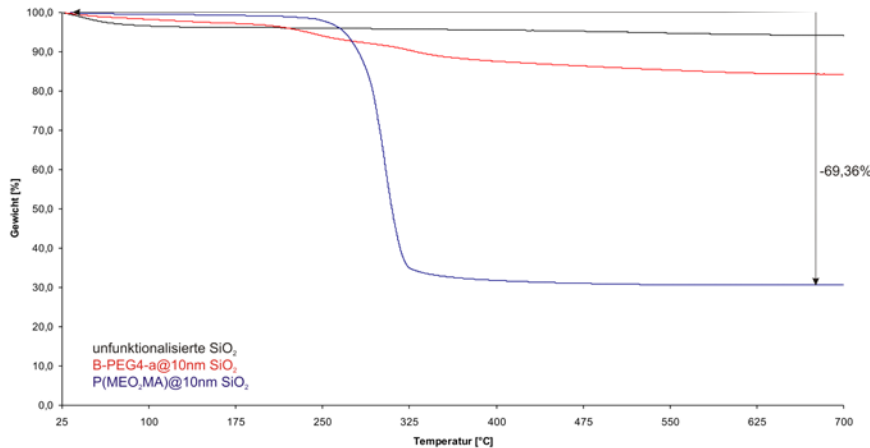


Abbildung 6.27: TGA-Diagramm der P(MEO₂MA) P(108) gefropften SiO₂-Partikel (blaue Kurve) mit einem M/I-Verhältnis von 100/1 im Vergleich mit B-PEG4-a gefropften (rote Kurve) und den unfunktionalisierten SiO₂-Partikeln.

Das ATR-IR-Spektrum von P(MEO₂MA) P(108) gefropften SiO₂-Partikel ist in Abbildung 6.28 gezeigt.

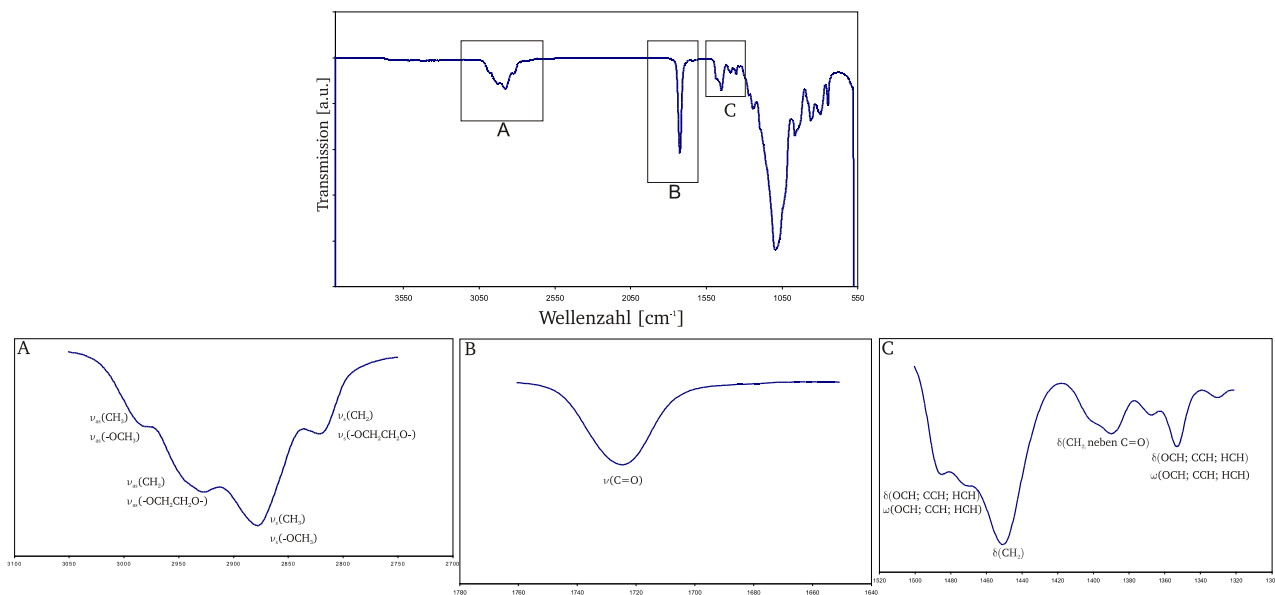


Abbildung 6.28: ATR-IR-Diagramm von mit P(MEO₂MA)-gepropten 10 nm SiO₂-Partikel mit der Vergrößerung der charakteristischen Schwingungsbereiche.

Es sind neben den asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen ($\nu_{as,s}$) der Ethylenoxid-Gruppen ebenfalls die asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen des Polymerrückgrats im Bereich zwischen 3050-2750 cm^{-1} in Übereinstimmung mit der Literatur erkennbar^[235, 236]. Charakteristisch bei 1726 cm^{-1} liegt die Streckschwingung der Carbonylgruppe der Polymerseitenkette. Im Wellenzahlbereich von 1500-1320 cm^{-1} ist eine komplexe Bandenstruktur aus den überlagerten Biege- und Scherschwingungen (δ) sowie die

Kombinationsschwingungen (ω) der Seitenketten und des Polymerrückgrats zu finden. Die Zuordnung aller relevanten Schwingungsmoden ist in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Tabelle 6.5: Zuordnung aller relevanten Schwingungsmoden von P(MEO₂MA) **P(108)**^[235, 236].

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
2985	$\nu_{as}(\text{CH}_3, \text{backbone})$ $\nu_{as}(-\text{OCH}_3)$
2930	$\nu_{as}(\text{CH}_2, \text{backbone})$ $\nu_{as}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$
2879	$\nu_s(\text{CH}_3, \text{backbone})$ $\nu_s(-\text{OCH}_3)$
2823	$\nu_s(\text{CH}_2, \text{backbone})$ $\nu_s(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$
1726	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1484-1471	$\delta(\text{OCH}; \text{CCH}; \text{HCH})$ $\omega(\text{OCH}; \text{CCH}; \text{HCH})$
1452	$\delta(\text{CH}_2)$
1400	$\delta(\text{CH}_2, \text{neben Carbonyl})$
1390	$\delta(\text{OCH}; \text{CCH}; \text{HCH})$
1369	$\omega(\text{OCH}; \text{CCH}; \text{HCH})$
1353	
1330	

Im Vergleich mit den B-PEG4-a-(75)-funktionalisierten Partikeln (rotes Spektrum in Abbildung 6.29) ist eine deutliche Zunahme der P(MEO₂MA)-typischen Schwingungsmoden erkennbar. Die CH₂- und die -OCH₂CH₂O-Deformationsschwingungen im Bereich zwischen 2990 und 2800 cm⁻¹ durch das Polymerrückgrat und der Seitenkette zeigen, dass sich gepropftes Polymer auf der Partikeloberfläche befindet. Auch die Zunahme der Carbonylschwingung bei 1727 cm⁻¹ und Kombinationsschwingungen der Polymerseitenkette bei 1440 cm⁻¹ konnte eindeutig dem gepropften Polymer zugeordnet werden. Die breite OH-Schwingungsmode im Bereich zwischen 3700-3000 cm⁻¹, welche im Spektrum der mit 75-funktionalisierten Partikeln (rotes Spektrum) deutlich sichtbar ist, tritt im Spektrum der polymerummantelten Partikeln (blaues Spektrum) nicht mehr auf.

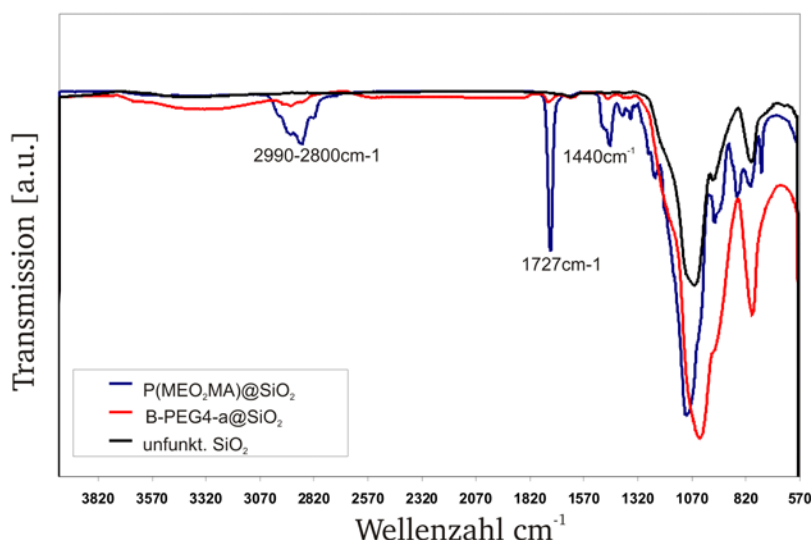


Abbildung 6.29: ATR-IR-Diagramm von mit P(MEO₂MA)-gepfropften 10 nm SiO₂-Partikel (blaues Spektrum), im Vergleich mit 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a 75 funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikel (rotes Spektrum).

Untersuchungen der polymerummantelten SiO₂-Partikel mit der thermischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ergibt eine Glasübergangstemperatur für das gepfropfte P(MEO₂MA) von -38,7°C, was in Übereinstimmung mit Literaturwerten^[237] für ungepfropftes P(MEO₂MA) steht.

6.2.3 Aufbau der zweiten Polymerschale

In diesem Abschnitt wird der Aufbau der zweiten Schale beschrieben. Zunächst wird die weitere Oberflächenfunktionalisierung der mit P(MEO₂MA) gepfropften Partikel durch MPS **109** beschrieben. Im Anschluss wird die Polymerisation von Styrol **110** sowie die Co-Polymerisation von Styrol mit dem OLED-Chromophor **14** näher betrachtet. Alle nachfolgenden Oberflächenmodifikationen wurden, falls nicht anders angegeben, an Partikeln mit einer P(MEO₂MA)-Schale der theoretischen Kettenlänge 15000g/mol durchgeführt.

6.2.3.1 Immobilisierung von MPS 109

MPS wird häufig in der Herstellung von redispergierbaren Nanopartikeln für kratzfeste Lacke und Formulierungen verwendet und fungiert als Radikaltransferagens in einer freien radikalischen Polymerisation eines Monomers. In Abbildung 6.30 ist der postulierte Mechanismus des Radikaltransfers von der wachsenden Polymerkette auf der MPS-modifizierten Partikel dargestellt^[238, 239].

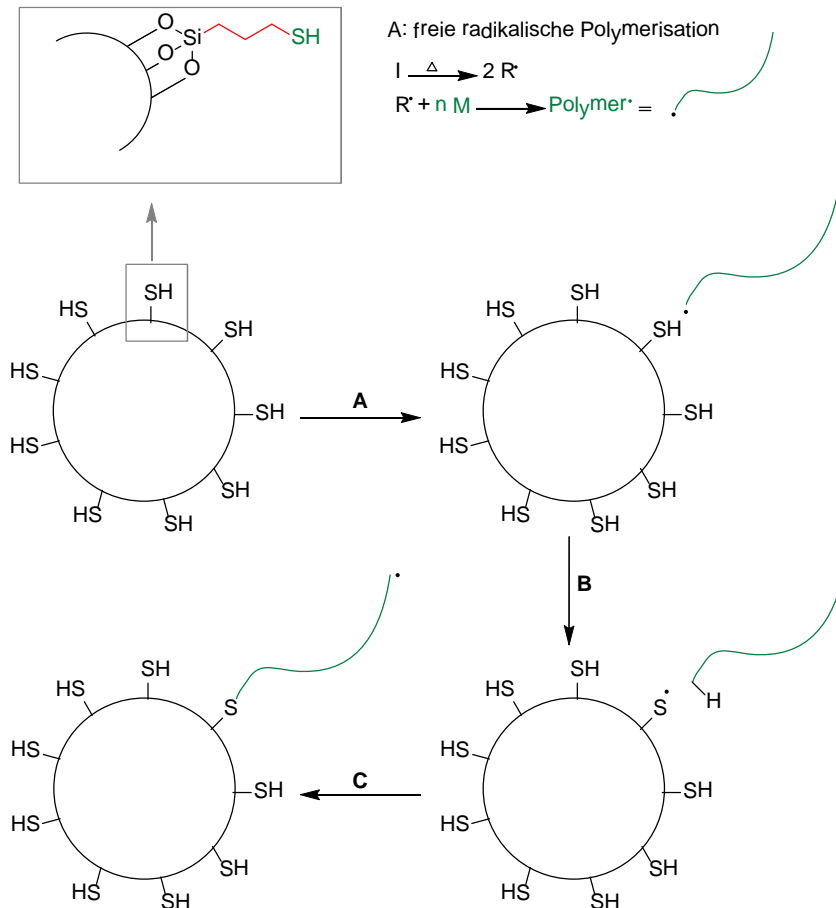


Abbildung 6.30: Postulierter Mechanismus des Radikaltransfers von der in Lösung wachsenden Polymerkette auf den mit MPS-modifizierten SiO_2 -Partikel^[238, 239].

Die Übertragung des Radikals auf das immobilisierte MPS erfolgt in 3 Schritten. Die freie radikalische Polymerisation in Gegenwart der modifizierten Partikel beginnt typischer Weise mit dem homolytischen Zerfall des Primärintiators in die Initiatorradikale bei erhöhten Temperaturen (Schritt A in Abbildung 6.30) Diese Radikale starten die freie radikalische Polymerisation in Lösung. Die wachsenden Polymerketten treffen auf die funktionalisierten Partikel und übertragen in Schritt B das aktive Kettenende auf das Schwefelatom an der Oberfläche. Dabei entsteht ein Wasserstoffterminiertes Polymer. Die generierten Schwefel-Radikale starten danach die eigentliche Polymerisation an der Oberfläche des SiO_2 -Partikels (Schritt C).

Die Immobilisierung des Radikaltransferagens MPS 109 auf den zuvor mit P(MEO₂MA) gefropften SiO_2 -Partikeln ist schematisch in Abbildung 6.31 dargestellt. Die Funktionalisierung der SiO_2 -Nanopartikel erfolgte in Anlehnung an die patentierte Vorschrift^[238].

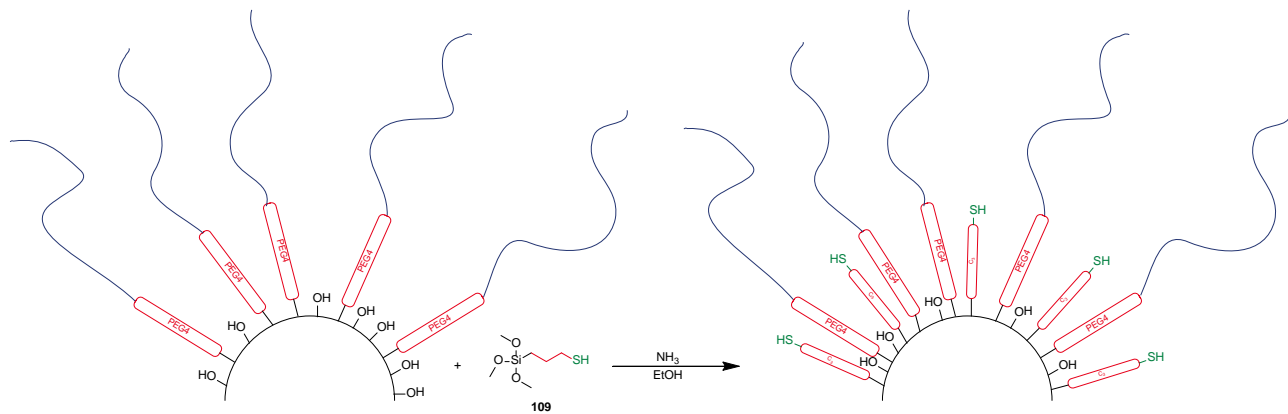


Abbildung 6.31: Schematische Darstellung der Immobilisierung des Radikaltransferagens MPS 109 an der Partikel-Oberfläche.

Die Oberflächenfunktionalisierung wurde bei einem Feststoffgehalt der ethanolischen Dispersion von 5%(w/w) oberhalb der LCST des Polymers **P(108)** bei 50°C durchgeführt. Sie erfolgte unter basischen Bedingungen bei einem pH-Wert größer 8. Unter diesen Bedingungen findet neben der Kondensation mit dem Silan auch die Veresterung der Oberflächen-OH-Gruppen mit Ethanol statt. Dadurch wird die Oberfläche insgesamt unpolarer und stellt während der Polymerisation von Styrol eine attraktivere Umgebung für das unpolare Monomer dar.

Die Partikel-Dispersion wurde mit einer 2,0 M Ammoniak-Lösung in Ethanol auf einen pH-Wert größer 8 eingestellt und anschließend mit MPS 109 versetzt. Der gewählte Bedeckungsgrad von 15,5 % an MPS kommt nach Gleichung 6.1 0,5 Gruppen/nm² gleich. Die erhaltenen Dispersionen sind über mehrere Wochen hinweg stabil und aggregationsfrei. In Abbildung 6.32 ist das TGA-Diagramm der mit 0,5 MPS-Gruppen/nm² modifizierten SiO₂-Partikel dargestellt. Der festgestellte Massenverlust von 73% setzt sich zusammen aus allen organischen Bestandteilen auf der Partikeloberfläche, also der ersten Polymerschale bestehend aus P(MEO₂MA) und den MPS-Gruppen. Die erste Polymerschale allein führte zu einem Massenverlust von 69%, sodass ca. 4% des gesamten Massenverlustes auf MPS zurückzuführen sind. Bezieht man diese Masse auf den nicht verbrennbaren Rückstand der Partikel (27%), so ergibt sich ein Verhältnis von ca. 13%. Dieser Wert stimmt in erster Näherung mit dem angestrebten Bedeckungsgrad von 15,5% überein.

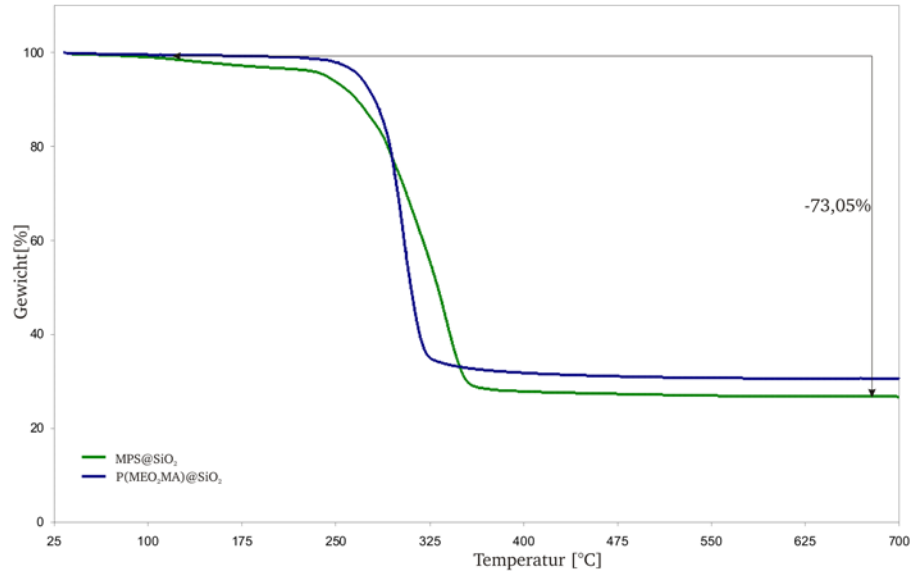


Abbildung 6.32: TGA-Diagramm der MPS 109 gepfropften SiO₂-Partikeln (grüne Kurve) im Vergleich mit P(MEO₂MA) P(108) gepfropften SiO₂-Partikel (blaue Kurve) mit einem M/I-Verhältnis von 100/1.

Die Funktionalisierung mit MPS wurde ebenfalls bei einem pH-Wert kleiner 4 durchgeführt. Unter diesen sauren Bedingungen war die Partikeldispersion nicht lagerstabil und gelierte einige Tage nach der Funktionalisierung mit MPS.

6.2.3.2 Polymerisation von Styrol 110

Für den Aufbau der zweiten Polymerschale wurden zunächst die Reaktionsbedingungen der Polymerisation von Styrol 110 optimiert. Im Anschluss wurden diese auf die Co-Polymerisation von Styrol 110 mit dem OLED-Chromophor 14 übertragen. Die Polymerisation ist schematisch in Abbildung 6.33 dargestellt.

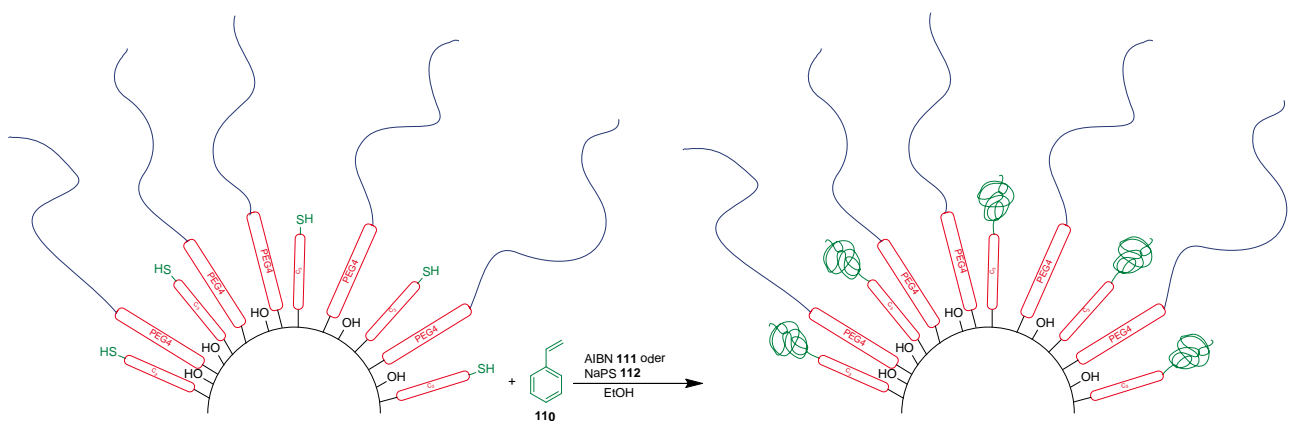


Abbildung 6.33: Schematische Darstellung der Polymerisation von Styrol an der Partikel-Oberfläche.

Auf die Zugabe von Tensiden wurde verzichtet, da sie eine bleibende Verunreinigung der Dispersion darstellen und nach erfolgter Zugabe nicht mehr aus der Dispersion entfernt werden können. Für die Anwendung im Bereich der organischen Elektronik ist jedoch darauf zu achten, dass unnötige

Verunreinigungen vermieden werden. Die P(MEO₂MA)-Ketten fungieren hierbei als nicht-ionisches Tensid und sorgen für emulsions- bzw. suspensionsähnliche Bedingungen. Analog gängiger, in der Arbeitsgruppe etablierter Protokolle^[208, 210] für die Synthese von Kernschale-Partikeln mittels Emulsions- bzw. Suspensionspolymerisation wurde die Polymerisation von Styrol **110** in einer sehr verdünnten Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 0,1%(w/w) und einer kontinuierlichen Zudosierung des Monomers durchgeführt. Die kontinuierliche Zugabe des Monomers sollte das Wachstum der Polystyrolschale an den Partikeln begünstigen und die Bildung anderer Strukturen oder freiem Polymer in Lösung unterbinden.

Als Initiator wurde Natriumperoxodisulfat **112** (NaPS) oder AIBN **111** verwendet, welche zusammen mit der Dispersion bei einer Temperatur von 50°C, also oberhalb der LCST von P(MEO₂MA), vorgelegt wurden. Oberhalb der LCST sind die verschiedenen Stoffe, in diesem Fall das Lösungsmittel Ethanol und das Polymer P(MEO₂MA), vollständig miteinander mischbar und bilden eine homogene Phase^[240, 241]. Für beide Initiatoren konnte bei dem gewählten Feststoffgehalt von 0,1%(w/w) und einer Polymerisationstemperatur von 70°C keine Polymerisation des Styrols **110** erzielt werden. NaPS **112** als Initiator wurde wegen seiner sehr geringen Löslichkeit im gewählten ethanolischen Medium nicht weiter verfolgt. AIBN **111** eignete sich durch die Löslichkeit in Styrol und die höhere Löslichkeit in Ethanol besser als Initiator für die radikalische Polymerisation. Aus diesem Grund wurden alle nachfolgenden Reaktionen mit AIBN als Initiator durchgeführt.

Das Ausbleiben der Polymerisation könnte an der hohen Verdünnung der Dispersion liegen. Nach dem Zerfall des AIBNs müssen die Radikale zu den Styrolmolekülen diffundieren. Die hohe Verdünnung könnte dazu führen, dass die Radikallebensdauer zu kurz ist und daher das Kettenwachstum bzw. der Radikaltransfer auf das MPS nicht erfolgt. Aus diesem Grund wurde der Feststoffanteil von 0,1 auf 1 bzw. 2 %(w/w) erhöht. Zusätzlich wurde auch eine gemeinsame Zudosierung von Styrol **110** und darin gelöstem AIBN **111** untersucht, um eine konstante Radikalkonzentration aufrecht zu erhalten. Bei allen Versuchen wurden jedoch nur geringe Anteile an freiem Polystyrol erhalten, eine Polymerisation am Partikel blieb aus. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt die Polymerisation unter stationären Bedingungen untersucht.

Hierfür wurden alle Komponenten der Polymerisation bei 50°C vorgelegt und die Polymerisation durch die Erhöhung der Temperatur auf 70°C und den damit verbundenen Zerfall des Initiators (AIBN) gestartet. Die Polymerisationen wurden zunächst bei einem Feststoffgehalt von 2% und 5%(w/w) und einer gewünschten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS durchgeführt. Beide Feststoffgehalte der Dispersionen zeigten ein identisches Verhalten sowohl während der Polymerisation als auch in den erhaltenen Ergebnissen. Aus diesem Grund werden die Ergebnisse an Hand des höheren Feststoffgehalts beschrieben.

Makroskopisch konnte bei dieser Zusammensetzung nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden eine Veränderung der Partikeldispersionen von bläulich-klar zu milchig und innerhalb weiterer 4 Stunden zu milchig-trüb beobachtet werden. Die Polymerisationen wurden nach dieser einsetzenden Trübung noch weitere 4 Stunden durchgeführt, sodass sich eine Gesamtreaktionszeit von 12 Stunden ergab. Die Trübung der Dispersionen wurde durch einen weißen Niederschlag verursacht, welcher bei Raumtemperatur schnell sedimentierte. Der isolierte Feststoff machte rund 51% der eingesetzten Masse aus Partikel und Styrol aus. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrroskopie konnte der Feststoff als eine Mischung aus Polystyrol und mit P(MEO₂MA)-gepfropften SiO₂-Partikeln identifiziert werden. Thermogravimetrische Untersuchungen des Feststoffes ergaben, dass er aus 79,4% organisch-verbrennbaren Anteilen besteht (Abbildung 6.34). Dies entsprach einem Zuwachs von 6,5% im Vergleich zu den mit MPS-funktionalisierten Ausgangspartikeln. Die verbleibenden 20,6% entsprachen dem Rückstand der SiO₂-Partikeln. Unter Berücksichtigung der TGA der P(MEO₂MA)-ummantelten Ausgangspartikel (27% SiO₂:73% P(MEO₂MA)) ergab sich eine P(MEO₂MA):PS-Verhältnis von ca. 1:0,5.

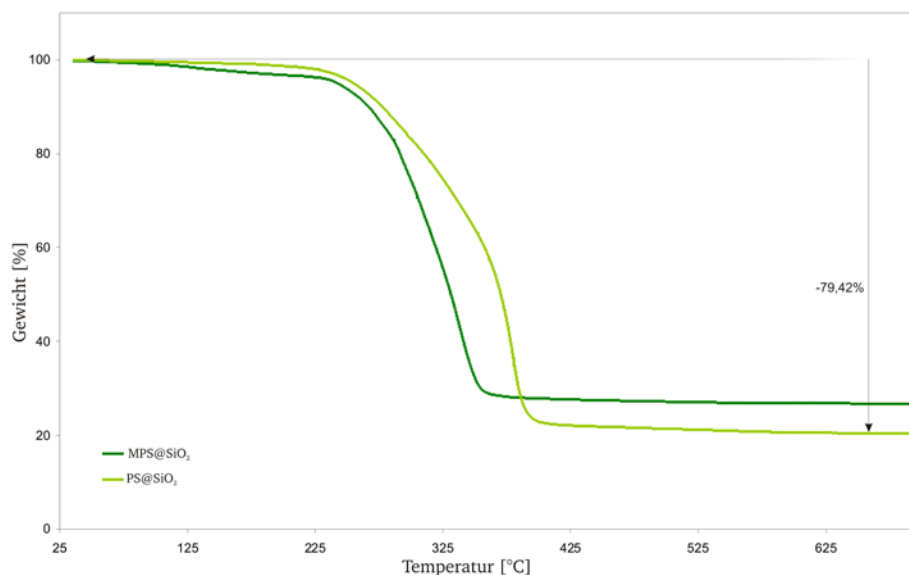


Abbildung 6.34: TGA-Diagramm des sedimentierten Feststoff nach der Polymerisation von Styrol bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS (hellgrün) im Vergleich zu den mit MPS-funktionalisierten Partikeln (dunkelgrün).

Die zurückbleibende Dispersions-Lösung aus der Polymerisation hatte einen verbleibenden Feststoffanteil von 4%(w/w) (statt anfangs 5%(w/w)). Die TGA zeigte einen ungewöhnlich hohen Massenverlust von 98% (Abbildung 6.35, hellgrüne Kurve). Dieser erhebliche Anteil an organischem Material in der Dispersion deutete auf eine nahezu quantitative Fällung der SiO₂-Partikel hin. In der Lösung verblieb demnach nicht umgesetztes Styrol, welches beim Entfernen des Lösungsmittels polymerisierte und somit den verbleibenden Feststoffanteil von 4%(w/w) vortäuschte.

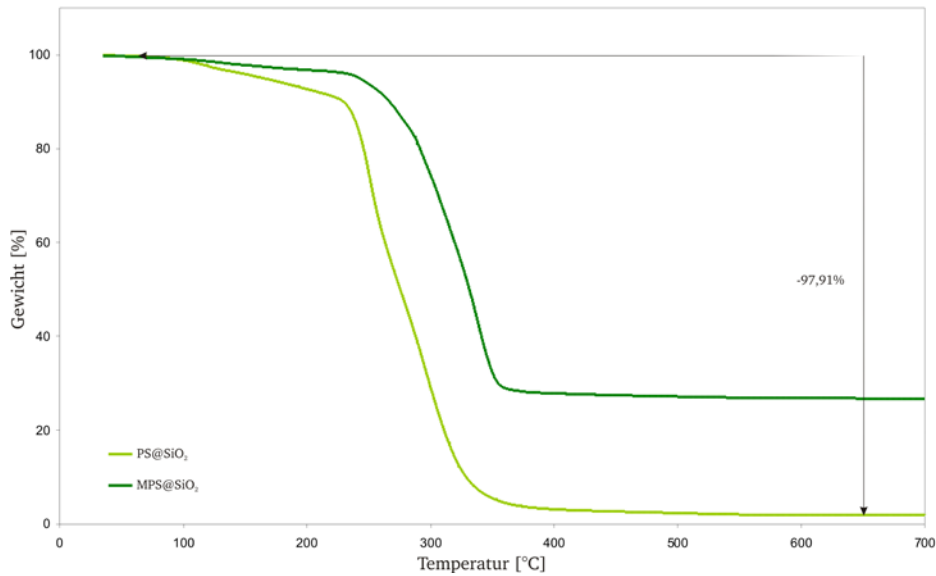


Abbildung 6.35: TGA-Diagramm der verbleibenden Dispersion nach der Polymerisation von Styrol bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS (hellgrün) im Vergleich zu den mit MPS-funktionalisierten Partikeln (dunkelgrün).

TEM-Aufnahmen sowohl von der zurückbleibenden Dispersion als auch des sedimentierten Feststoffs stützen diese Annahme. In Abbildung 6.36 sind links die TEM-Aufnahmen des Feststoffes und rechts die der Dispersion dargestellt. Der Feststoff bestand aus größeren Agglomeraten, welche eine sehr feine Struktur aufwiesen. Diese Struktur rührte von der Entmischung der unterschiedlichen polaren Polymerketten auf den Silika-Nanopartikeln her und zeigte somit, dass beide Polymere an den Partikeln vorhanden sind. Über die Effektivität des Kettentransfers auf das MPS und somit über den Anteil an oberflächengebundenen Polystyrol vs. nicht kovalent gebundenes Polystyrol kann jedoch keine Aussage getroffen werden. Die Dispersion zeigte in der Übersichtsaufnahme und in der Vergrößerung, dass Partikel neben PS vorliegen. Die Partikel bildeten einheitliche Zusammenschlüsse, welche durch einen grauen „Polymerschatten“ umgeben werden.

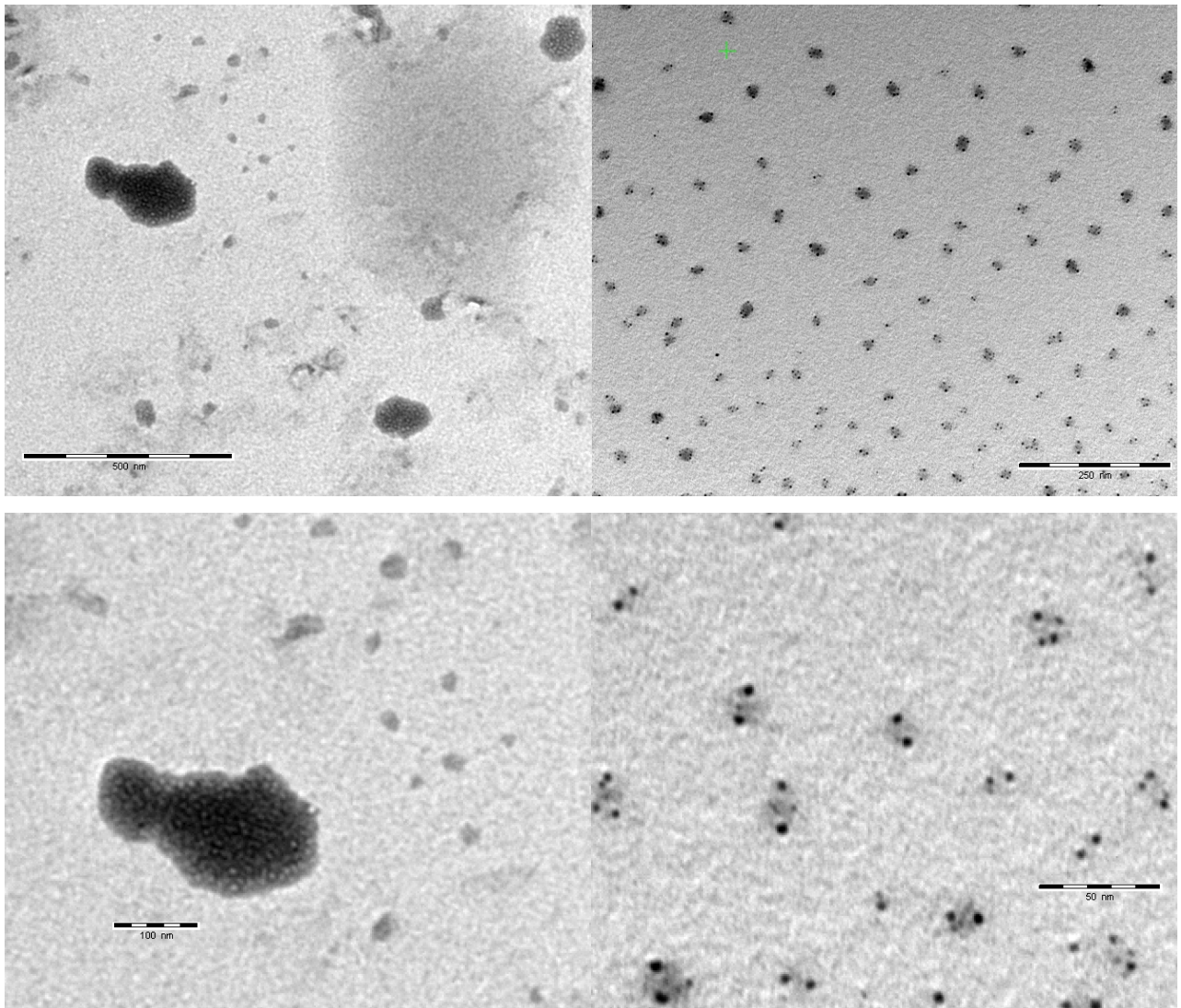


Abbildung 6.36: TEM-Aufnahmen der sedimentierten Feststoffs (links) und der zurückbleibenden Dispersion (rechts) sowohl in einer Übersichtsaufnahme und unterstehend in einer Vergrößerung nach der Polymerisation von Styrol bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS.

In Analogie zur ATRP-Kinetik (vgl. Abschnitt 6.2.2.2 und 6.2.2.3) wurde auch für die Polymerisation des Styrols mittels ¹H-NMR-Spektroskopie die Konzentrationsabnahme des Monomers untersucht. Zur quantitativen Auswertung der ¹H-NMR -Spektren wurden die Signale der vinyliischen Protonen des Styrols und des internen Standards (Pyridin-Kapillare) integriert und ins Verhältnis gesetzt.

Der Umsatz-Zeit-Verlauf mittels NMR zeigte, dass bei einer Reaktionszeit von 12 Stunden ein Umsatz von 51% erreicht wurde (Abbildung 6.37). Somit lagen noch erhebliche Mengen an nicht polymerisiertem Styrol in der Reaktionsmischung vor. Ein Umsatz von 50% Styrol entsprach sehr genau der ausgefallenen PS-Menge während der Polymerisation (eingewogen P(MEO₂MA):PS 1:1; erhalten laut TGA 1:0,5).

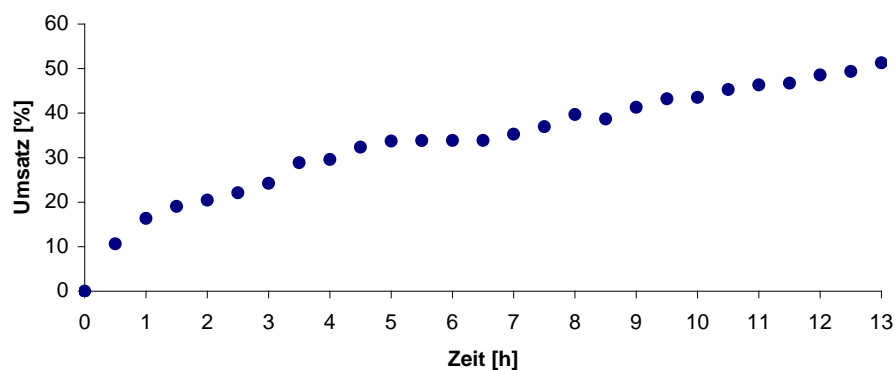


Abbildung 6.37: Umsatz-Zeit-Diagramm der radikalischen Polymerisation von Styrol an MPS-funktionalisierte SiO₂-Partikel bei einem Feststoffgehalt von 5%(w/w) und einer Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS.

Es konnte gezeigt werden, dass mittels einer stationären Reaktionsführung eine Beladung der mit P(MEO₂MA)-ummantelten Partikel mit PS möglich ist. Die Stabilität der Dispersion konnte jedoch nicht aufrechterhalten werden. Gemäß dem Konzept stellte sich ein Verteilungsgleichgewicht von Styrol zwischen dem Lösungsmittel EtOH und Partikel ein. Die attraktivere Partikelumgebung führte zu Polymerisation an und in der Nähe des Partikels, stabilisiert durch die P(MEO₂MA)-Ketten. Mit wachsender Kettenlänge des Polystyrols und einhergehend der Ausbildung einer stark hydrophoben Umgebung würde es zu einer (Teil-)Kollabierung der ersten Schale kommen, wodurch die Dispersion an Stabilität verliert.

Da die Stabilisierung der Partikel durch die P(MEO₂MA)-Ketten für die zugesetzte Menge an Styrol nicht ausreichend war, erfolgte eine Reduktion des eingesetzten Monomers **110** auf eine letztendliche Gesamtzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 63% P(MEO₂MA)@SiO₂ und 37% PS (1:0,5). Die Polymerisation wurde analog zu der Gesamtzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS durchgeführt. Auch in dieser Zusammensetzung wurde ein erheblicher Anteil (45%) der eingesetzten Gesamtmasse aus Partikeln und Styrol in Form sedimentierten Feststoffs erhalten. Die im Feststoff enthaltenen Polymere nahmen ebenfalls einen verbrennbaren Massenanteil von 80% ein. Die organisch-verbrennbaren Massenanteile in der Dispersion entsprachen 97% der Gesamtmasse. In Abbildung 6.38 ist eine TEM-Aufnahme der erhaltenen Dispersion (rechts) und des sedimentierten Feststoffs (links) gezeigt. In der Dispersion sind deutlich die großen PS-Rückstände erkennbar, welche einige wenige SiO₂-Partikel umschließen. Der erhaltene Feststoff zeigt eine ähnliche Struktur, wie der zuvor erhaltene Feststoff mit einer Gesamtzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1P(MEO₂MA)@SiO₂:PS, jedoch ohne eine Feinstruktur.

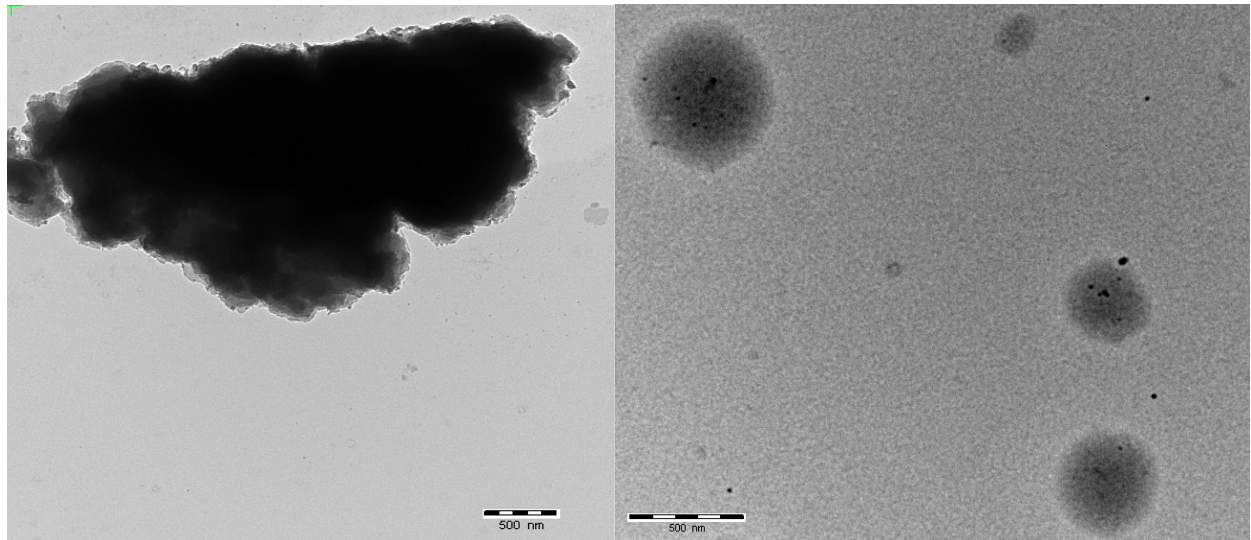


Abbildung 6.38: TEM-Aufnahmen der sedimentierten Feststoffs (links) und der zurückbleibenden Dispersion (rechts) nach der Polymerisation von Styrol bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 63% P(MEO₂MA)@SiO₂ und 37% PS (1:0,5).

Da auch bei Reduktion der verwendeten Styrolmenge die Partikel mit der identischen Zusammensetzung von 1:0,5 P(MEO₂MA):PS ausfallen und sämtliches PS ausschließlich als Partikelagglomerat vorliegt, kann daraus geschlossen werden, dass die Polymerisation tatsächlich am Partikel stattfindet.

Ein weiterer Ansatz, den Aufbau der zweiten Schale unter Erhalt der Stabilität der Dispersion zu gewährleisten, wurde dahin gehend verfolgt, den Kettentransfer auf das MPS zu begünstigen. Ein effektiver Kettentransfer würde dafür sorgen, dass die zweite Schale von der Oberfläche des Partikels aus wächst. Die langen P(MEO₂MA)-Ketten der ersten Schale könnten somit den wachsenden hydrophoben Kern besser nach außen hin stabilisieren, im Vergleich zur Polymerisation inmitten der ersten Schale oder an dessen Grenze zum Lösungsmittel. Letzteres führt zur ausgeprägteren (Teil-)Kollabierung der ersten Schale.

Um die Effektivität des Kettentransfers auf das MPS zu verbessern, wurde die Polarität des Lösungsmittels erhöht. Dies sollte das Verteilungsgleichgewicht von Styrol noch mehr in Richtung Partikel verschieben, wodurch der Kettentransfer wahrscheinlicher wird.

Zur Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels wurde ein Teil des Ethanol entfernt und durch Wasser ersetzt. Die Polymerisationen wurden bei einem Feststoffgehalt von 5%(w/w) unter sonst identischen Bedingungen wie zuvor durchgeführt. Es wurden sowohl $\frac{1}{4}$ des Ethanol als auch die $\frac{1}{2}$ des Ethanol durch Wasser ersetzt. Auf Grund der Unlöslichkeit der P(MEO₂MA) funktionalisierten Partikel in reinem Wasser musste ein Ethanolgehalt von mindestens 50%(v/v) eingehalten werden. Das Ersetzen der Hälfte des Ethanol durch Wasser führte zu einer sehr schnellen Trübung der Dispersion während der Polymerisation. Bereits nach 2 Stunden war die Dispersion milchig-trüb. Nach weiterem Fortschritt der Polymerisation bildete sich der typische Feststoff bestehend aus

Polystyrol und Silika-Nanopartikel. Die nach der Abtrennung des Feststoffs verbleibende Dispersion war ebenfalls milchig-trüb und zeigte in der TGA einen Massenverlust von 98,7% (Abbildung 6.39). Vergleichbare Ergebnisse wurden auch bei der Lösungsmittelmischung aus 75% Ethanol und 25% Wasser erhalten. Hier konnte ein Massenverlust von 90,9% aus dem Dispersions-Rückstand nachgewiesen werden. Beide Dispersionen waren milchig-trüb und bildeten keinen klaren Film, wodurch ihre Anwendbarkeit in Bereich der organischen Elektronik sehr stark eingeschränkt ist.

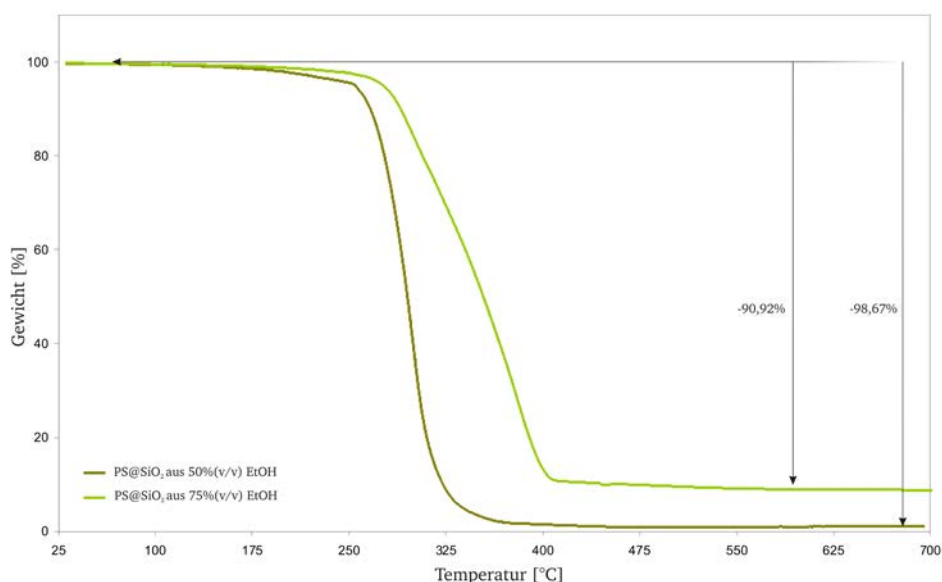


Abbildung 6.39: TGA-Diagramm der verbleibenden Dispersion nach der Polymerisation von Styrol 110 bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS (hellgrün) im Vergleich zu den mit MPS-funktionalisierten Partikeln (oliv) in Wasser-Ethanol.

Abschließend wurde der Effekt einer Quervernetzung der Polystyrolschale um die Partikel auf die Stabilität der Dispersion untersucht. Hierzu wurden 5% Divinylbenzol (DVB 113) zum Reaktionsgemisch (1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS) zugesetzt. Die Edukte wurden bei 50°C vorgelegt und die Polymerisationen bei einer Temperatur von 70°C über einen Zeitraum von 12 Stunden durchgeführt. Während der Polymerisation war ebenfalls die Bildung eines Feststoffes zu beobachten. Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Polymerisation wurde der Konzentrations-Zeit-Verlauf durch online-¹H-NMR bestimmt. Aus Abbildung 6.40 geht hervor, dass die Polymerisation innerhalb von 12 Stunden einen Umsatz von 67% erreichte und folglich noch nicht umgesetztes Monomer in der Dispersion vorhanden war.

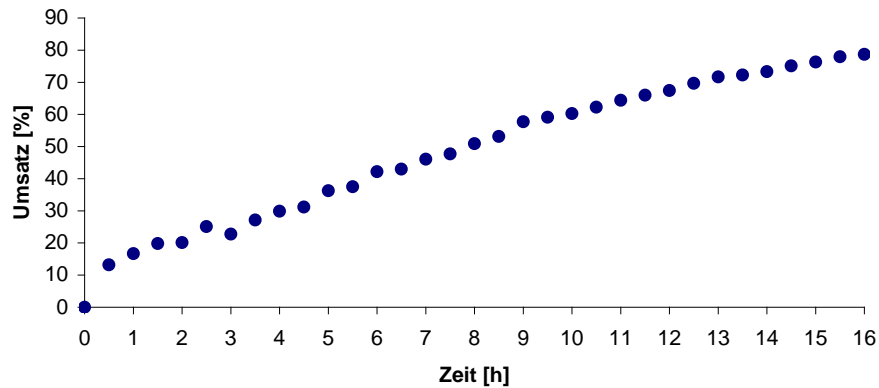


Abbildung 6.40: Umsatz-Zeit-Diagramm der radikalischen Polymerisation von Styrol 110 und Divinylbenzol 113 an MPS-funktionalisierte SiO₂-Partikel bei einem Feststoffgehalt von 5%(w/w) und einer Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS.

Die Thermogravimetrische Untersuchung der zurückbleibenden Dispersion ergab einen Massenverlust von 99,8%, folglich sind alle in der Dispersion enthaltenen Partikel während der Polymerisation sedimentiert (Abbildung 6.41). Die Vernetzung der PS-Schale um die Partikel führt somit zu einer stärkeren Destabilisierung der Partikel.

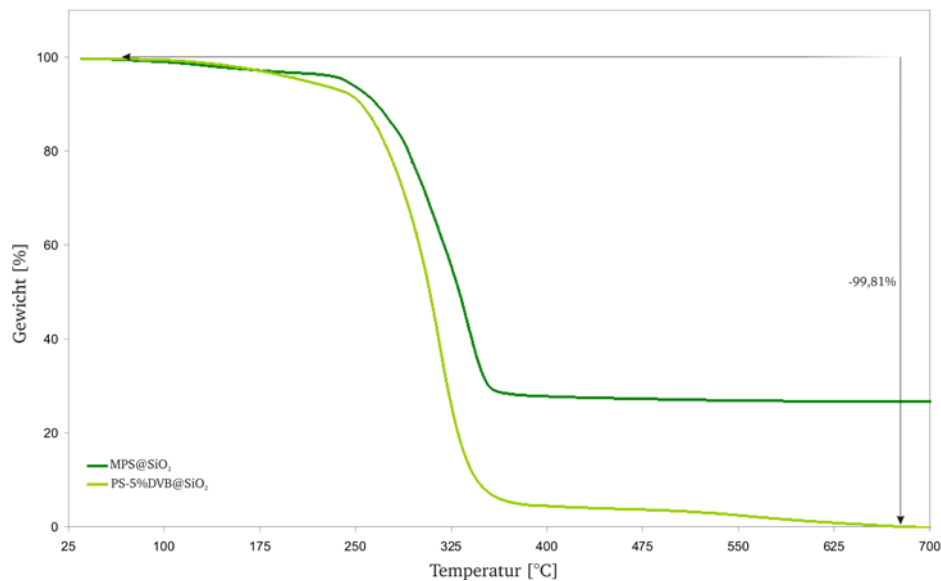


Abbildung 6.41: TGA-Diagramm der verbleibenden Dispersion nach der Polymerisation von Styrol 110 und Divinylbenzol 113 bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:PS (hellgrün) im Vergleich zu den mit MPS-funktionalisierten Partikeln (dunkelgrün).

6.2.3.3 Co-Polymerisation von Styrol 110 mit dem OLED-Chromophor 14

i) Freie radikalische Copolymerisation von Styrol 110 und dem OLED-Chromophor 14

Die Co-Polymerisation von Styrol 110 und den OLED-Chromophor 9-(2-Naphthyl)-10-(4-vinylphenyl)-anthracen 14 wurde zunächst als freie radikalische Polymerisation in THF_{abs} mit AIBN bei 70°C durchgeführt (Abbildung 6.42). Dadurch sollte überprüft werden, ob die Copolymerisation der beiden Monomere möglich ist.

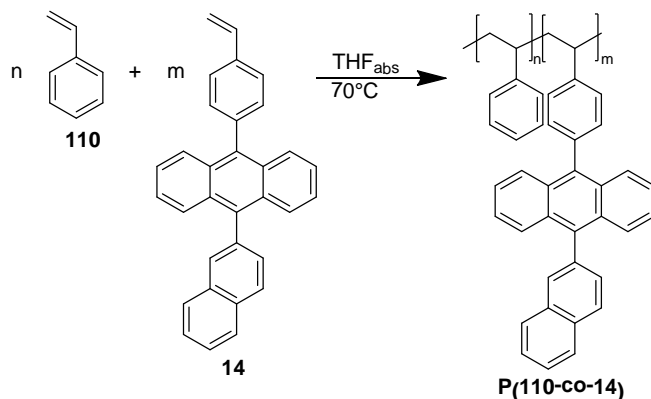


Abbildung 6.42: Schematische Darstellung der freien radikalischen Copolymerisation von Styrol 110 und dem OLED-Chromophor 14.

Das Styrol/AIBN-Verhältnis betrug in allen Polymerisationen konstant 100/1. Zur Überprüfung der Einbaurrate des OLED-Chromophors 14 in das Copolymer P(110-co-14) wurden Polymerisationen mit verschiedenen Chromophor/Styrol-Verhältnissen ($m/n = 0,009$ (P(110-co-14)a); $0,015$ (P(110-co-14)b), $0,025$ (P(110-co-14)c), $0,05$ (P(110-co-14)d)) durchgeführt. Die erhaltenen Copolymere P(110-co-14)a-d wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, GPC und DCS untersucht. Die ermittelten Molekulargewichtsverteilungen sind in Abbildung 6.43 dargestellt und in Tabelle 6.6 zusammen gefasst.

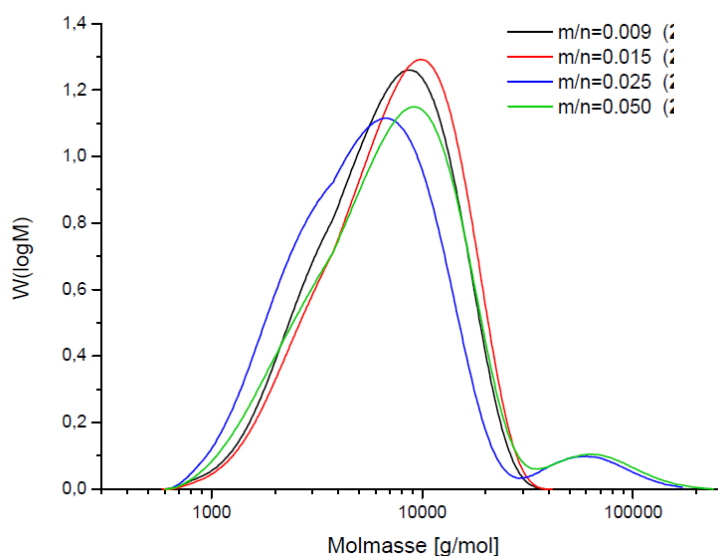


Abbildung 6.43: Molekulargewichtsverteilung via GPC der synthetisierten Copolymere P(110-co-14)a-d.

Tabelle 6.6: Ermittelte Molekulargewichte (M_n , M_w) sowie die zugehörigen PDI der synthetisierten Copolymere P(110-co-14)a-d.

Copolymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
P(110-co-14)a	$4,99 \cdot 10^3$	$8,10 \cdot 10^3$	1,62
P(110-co-14)b	$5,45 \cdot 10^3$	$8,88 \cdot 10^3$	1,63
P(110-co-14)c	$4,07 \cdot 10^3$	$9,20 \cdot 10^4$	2,25 ¹
P(110-co-14)d	$5,04 \cdot 10^3$	$1,15 \cdot 10^4$	2,28 ¹

¹bimodale Verteilung

Für die Copolymere P(110-co-14)a und P(110-co-14)b wurden monomodale Molekulargewichtsverteilungen mit näherungsweise identischen PDIs erhalten, wohin gegen die Copolymere P(110-co-14)c und P(110-co-14)d je eine bimodale Molekulargewichtsverteilung zeigten. Die bimodale Verteilung des Molekulargewichts bei einem höheren Chromophor-Anteil deutet daraufhin, dass die wachsenden Polymerketten durch Terminierungsreaktionen, wie beispielsweise die Rekombination zweier aktiver Ketten, abgebrochen werden und somit Polymerketten mit einem deutlich höheren Molekulargewicht entstehen. Das ausgebreitete π -System in den aromatischen Ringen des OLED-Chromophors **14** delokalisiert das Radikal und verlangsamt somit die Anlagerung von weiteren Monomerbausteinen. Auf Grund der höheren Konzentration an OLED-Chromophor in den Copolymeren P(110-co-14)c und P(110-co-14)d in der Reaktionsmischung wurde die Reaktion mit diesem begünstigt und führte vermehrt zu Abbruchreaktionen.

Die Einbaurrate von **14** in die Copolymere P(110-co-14)a-d wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Der für die Zuordnung relevante aromatische Bereich ist in Abbildung 6.44 gezeigt.

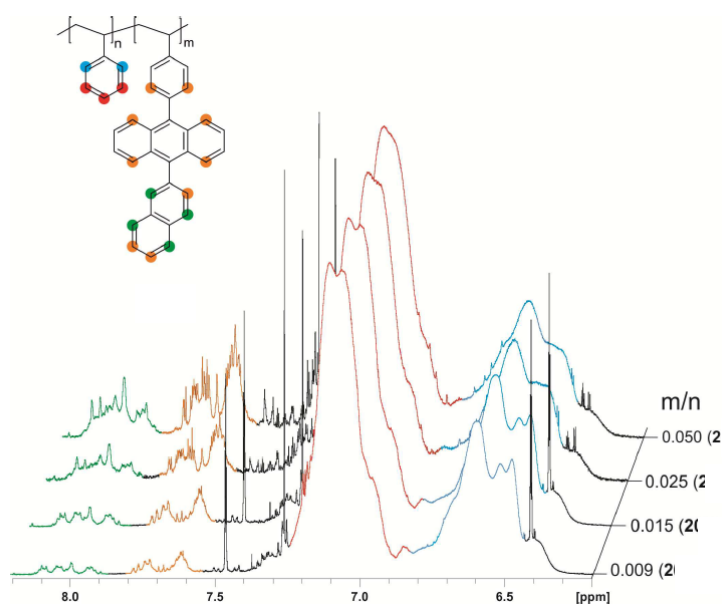


Abbildung 6.44: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren der synthetisierten Copolymere P(110-co-14)a-d mit der Zuordnung aller relevanten Signale.

Mit steigendem Chromophor-Anteil ist zu erkennen, dass die Intensitäten der OLED-Protonen (orange und grün) bei konstanten Intensitäten der Styrol-Protonen (rot und blau) zunehmen. Über die Verhältnisse der Integrale konnte das Einbauverhältnis m/n zwischen OLED-Chromophor **14** und Styrol **110** bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.7 zusammengestellt.

Tabelle 6.7: OLED-Chromophor/Styrol-Verhältnisse in den Copolymeren **P(110-co-14)a-d** aus der Einwaage und anhand der Integral-Verhältnisse im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Copolymer	m/n- Verhältnis aus Einwaage	m/n- Verhältnis aus $^1\text{H-NMR}$	Abweichung
P(110-co-14)a	0,009	0,012	25,0%
P(110-co-14)b	0,015	0,021	28,5%
P(110-co-14)c	0,025	0,043	41,8%
P(110-co-14)d	0,05	0,069	27,5%

Die über die Integrale im $^1\text{H-NMR}$ bestimmten Verhältnisse waren stets größer als das ursprünglich gewählte Verhältnis in der Einwaage. Allgemein konnte festgehalten werden, dass die Copolymerisation zwischen Styrol **110** und dem OLED-Chromophor **14** möglich ist. Der Einbau von **14** scheint hierbei bevorzugt zu erfolgen. Die Copolymerisation von Styrol mit 1% OLED-Chromophor zeigte die geringste Abweichung zum ursprünglich gewählten Verhältnis und eine einheitliche Molekulargewichtsverteilung.

Zu einem besseren Vergleich der strukturellen Zusammensetzung der Copolymeren **P(110-co-14)a-d** wurde ein Homopolymer aus **14** unter identischen Bedingungen hergestellt. Die GPC-Analyse des Homopolymers **P(14)** zeigte eine bimodale Verteilung. Das Polymer setzte sich somit aus Oligomeren ($P_n=2-50$) und Polymeren-Einheiten zusammen. Dies war konsistent zu den Ergebnissen der Copolymerisationen, da auch hier durch die Delokalisierung des Radikals im aromatischen Ringsystem des OLED-Chromophors eine Begünstigung von Abbruchreaktionen beobachtet wurde.

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T_g) wurde von den Copolymeren **P(110-co-14)a-d** sowie von dem Homopolymer **P(14)** DSC-Messungen durchgeführt. Bei statistischen Copolymeren wird eine Glasübergangstemperatur erhalten, während Blockcopolymeren und Polymerblends mindestens zwei Glasübergangstemperaturen zeigen, abhängig von der Anzahl der strukturell unterschiedlichen Monomere. Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind in Tabelle 6.8 gezeigt.

Tabelle 6.8: Ergebnisse der DSC-Messungen der synthetisierten Copolymere **P(110-co-14)a-d** sowie dem Homopolymer **P(14)**.

Polymer	T _g (1) [°C]	T _g (2) [°C]
P(110-co-14)a	101,50	-
P(110-co-14)b	106,42	-
P(110-co-14)c	109,13	-
P(110-co-14)d	111,15	129,98
P(14)	89,48	139,24

Alle hergestellten Copolymere zeigen eine erhöhte Glasübergangstemperatur im Vergleich zu Polystyrol (Literaturwert^[242]: T_g=100°C). Die Copolymere **P(110-co-14)a-c** zeigen je nur eine Glasübergangstemperatur, sodass davon ausgegangen werden kann, dass statistische Copolymere vorliegen. Der Anstieg der T_g kann durch den zunehmenden Chromophor-Anteil in den Polymeren erklärt werden. Das Copolymer **P(110-co-14)d** zeigt zwei Glasübergangstemperaturen, welche beide über der T_g von PS liegen. Hieraus kann geschlossen werden, dass es sich nicht um einen Polymerblend aus PS und einem Copolymer handelt, sondern dass zwei unterschiedliche Fraktionen an Copolymer nebeneinander vorliegen. Diese können sich sowohl in der Zusammensetzung als auch im Molekulargewicht unterscheiden. Es ist literaturbekannt, dass Glasübergangstemperaturen sowohl vom Polymerisationsgrad bzw. dem Molekulargewicht sowie den jeweiligen Anteilen an eingebauten Monomeren des Copolymers anhängig sind. Bei linearen Polymeren führt ein steigender Polymerisationsgrad zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur^[243]. Das Homopolymer zeigt ebenfalls zwei Glasübergangstemperaturen, welche auf die entstanden Oligomere und Polymere zurückzuführen sind.

ii) *Radikalische Copolymerisation von **Styrol 110** und dem OLED-Chromophor **14** an der Partikel-Oberfläche*

Die Copolymerisation der beiden Monomere auf die Partikeloberfläche erfolgte bei einem Chromophor/Styrol-Verhältnis von m/n= 0,009 (analog **P(110-co-14)a**) mit AIBN als Initiator und dem bewährten Feststoffgehalt der Dispersion von 5%(w/w). Die Kern-Schale-Partikel sollten eine Endzusammensetzung von 1:1 P(MEO₂MA)@SiO₂:Styrol-co-OLED haben.

Hierfür wurde das OLED-Chromophor und der Initiator in Styrol gelöst, in die auf 50°C temperierte Dispersion gegeben und anschließend die Temperatur auf 70°C erhöht. Während der Polymerisation setzte nach etwa 2 Stunden die erste Trübung ein und nach 5 Stunden Reaktionszeit war die Bildung eines Feststoffes zu beobachten. Die Polymerisation wurde, wie bei der Homopolymerisation von Styrol nach 12 Stunden abgebrochen. Identisch zur Homopolymerisation von Styrol **110** stellte sich durch TGA-Analyse heraus, dass der isolierte Feststoff aus 80%

organisch-verbrennbaren Anteilen besteht. Die zurückbleibende Dispersion zeigte in der TGA einen Massenverlust von 97%. Auch bei der Copolymerisation von **110** und **14** wurden sämtliche Partikel durch das wachsende Polymer aus der Dispersion gezogen und der ungewöhnliche hohe Massenverlust in der TGA durch nachpolymerisierende Monomerrückstände während der TGA-Proben-Präparation vorgetäuscht (vergleiche Abschnitt 6.2.3.2). Die NMR-Spektroskopische Verfolgung der Polymerisation zeigte, dass sich durch die Zugabe des OLED-Chromophors **14** die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu der Homopolymerisation von **110** nicht verändert. Die Copolymerisationen erreichte ebenfalls nach 12 Stunden einen Umsatz von 51%. Die Untersuchung des Dispersionsrückstands und des sedimentierten Feststoffs nach der Copolymerisation mittels DSC zeigten erwartungsgemäß je zwei Glasübergangstemperaturen: $T_{g,1}$: $-37,71^{\circ}\text{C}$ von P(MEO₂MA) (**P(108)**) und $T_{g,2}$: 134°C des Copolymers **P(110-co-14)**. Im Vergleich mit den erhaltenen Glasübergangstemperaturen der frei radikalisch synthetisierten Copolymere **P(110-co-14)a-d** fällt auf, dass die T_g des gefropften Copolymers näher an der $T_g(139^{\circ}\text{C})$ des OLED-Homopolymers **P(14)** liegt als an der $T_g(101^{\circ}\text{C})$ des Copolymers mit einer identischen Zusammensetzung. Diese Abweichung deutet darauf hin, dass das OLED-Chromophor **14** bevorzugt in das an der Oberfläche wachsende Copolymer eingebaut wurde.

In Abbildung 6.45, rechts ist das TEM-Bild der Dispersion gezeigt. Es präsentiert sich ein ähnliches Bild, wie bei der in Abschnitt 6.2.3.2 beschriebenen Homopolymerisation von **110** an der Partikeloberfläche. Es liegen vereinzelt Silika-Nanopartikel in unmittelbarer Umgebung zu Polymer-Rückständen vor, welche sich aus den nicht umgesetzten Monomeren während der Proben-Präparation bilden. Links in Abbildung 6.45 ist ein Ausschnitt aus dem erhaltenen Feststoff gezeigt. Die bereits bei der Polymerisation von Styrol an der Oberfläche aufgetretene Feinstruktur ist bei dem Copolymer **P(110-co-14)** deutlich ausgeprägter, was auf **14** zurückgeführt werden kann. Die sterisch anspruchsvolle Seitengruppe von **14** führt scheinbar zu einer stärkeren Entmischung zwischen P(MEO₂MA) und den Copolymer.

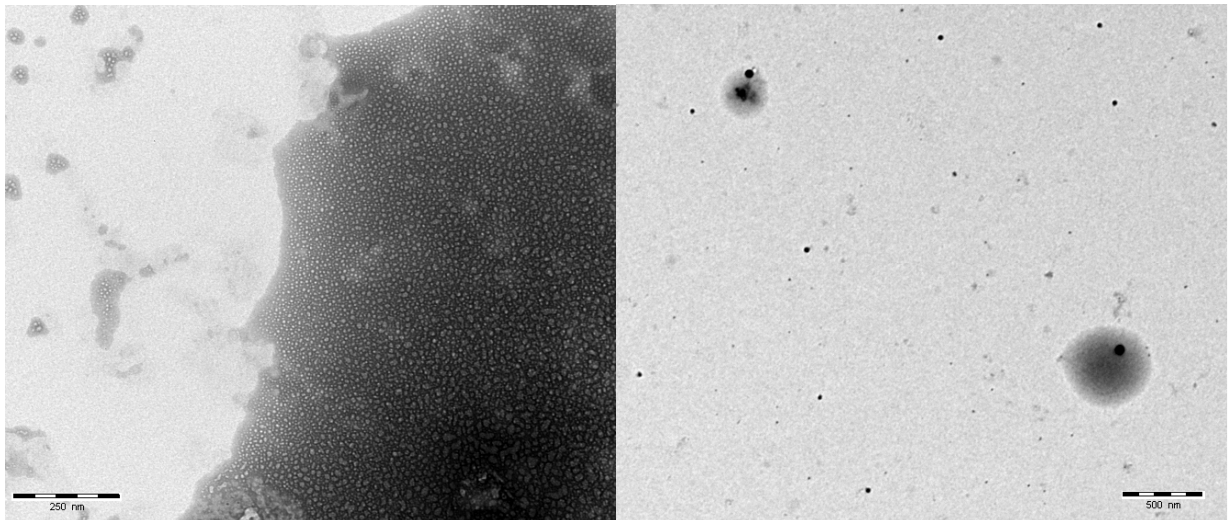


Abbildung 6.45: TEM-Aufnahmen der sedimentierten Feststoffs (links) und der zurückbleibenden Dispersion (rechts) nach der Co-Polymerisation von **110** und **14** bei der gewählten Endzusammensetzung der Kern-Schale-Partikel von 50% P(MEO₂MA)@SiO₂ und 50% P(**110-co-14**).

Die im Feststoff entstehende Feinstruktur unterliegt einer zeitlichen Entwicklung während der Polymerisation mit einem anschließenden Reifungsprozess (Abbildung 6.46). Wie bereits bei der Homopolymerisation von **110** beschrieben, diffundieren die Monomere und insbesondere die wachsenden Polymerketten in die Umgebung der Partikeloberfläche, da hier eine attraktivere Umgebung vorliegt. Das in Abbildung 6.46A dargestellte TEM-Bild zeigt die Dispersion 1 Stunde nach der Zugabe der Monomer/Initiator-Mischung. Es ist zu erkennen, dass die Partikel von einem „grauen Film“ umgeben sind. In diesem Monomer/Polymer-Film liegen die Partikel mit ihrer P(MEO₂MA)-Schale vor. Nach 8 Stunden Reaktionszeit sind in der Dispersion bereits größere Aggregate der bifunktionellen Kern-Schale-Partikel zu beobachten, welche eine deutliche Feinstruktur aufweisen (Abbildung 6.46B). Nach der Copolymerisation von **110** und **14** schließt sich ein Reifeprozess an, in welchem die Feinstruktur deutlich ausgeprägter wird (Abbildung 6.46C, nach 2 Wochen reifen).

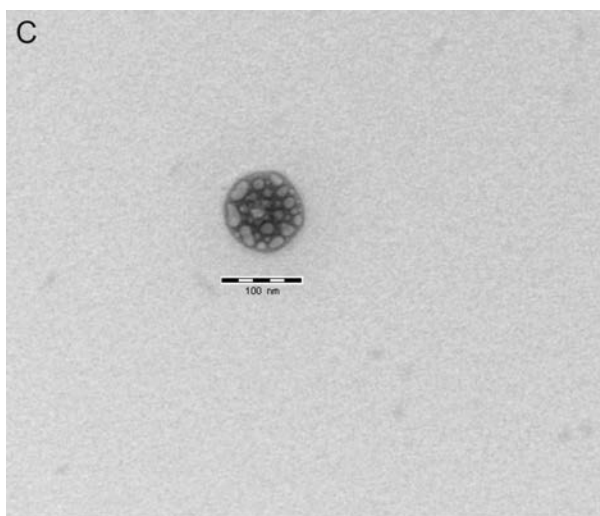
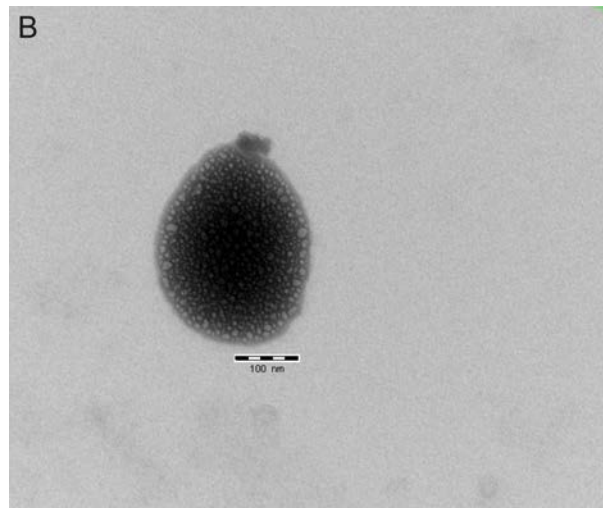
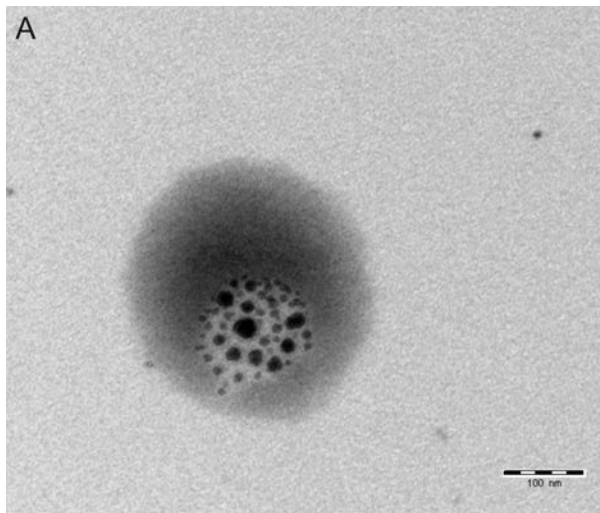


Abbildung 6.46: Zeitliche Entwicklung der Feinstruktur des Feststoffes der bifunktionellen Kern-Schale-Partikel mit einer gewählten Endzusammensetzung von 50% P(MEO₂MA)@SiO₂ und 50% P(110-co-14) während der Polymerisation und der anschließenden Reifezeit. A) TEM-Aufnahme der Dispersion 1 Stunde nach der Zugabe der Monomer/Initiator-Mischung. Die P(MEO₂MA)@SiO₂ sind von Monomer eingeschlossen. B) TEM-Aufnahme der Dispersion nach 8 Stunden Reaktionszeit. Die Feinstruktur ist mittlerweile erkennbar. C) Nach einem Reifeprozess ist die Feinstruktur deutlich ausgeprägt.

6.2.4 Aufbau der Polymerschalen durch die Verwendung der Silane 75 und 96

Die gleichzeitige Immobilisierung der Silane für den Aufbau beider Polymerschalen reduziert die Synthesesequenz um mindestens einen Reaktionsschritt. Hierbei wird die erste Polymerschale wie bereits beschrieben durch die Ankergruppe des Silans B-PEG4-a 75 mittels einer oberflächeninitiierte ATRP aufgebaut. Das Silan E-C₃-a 96 dient zum Aufbau der zweiten Polymerschale um die Silika-Nanopartikel mittels einer freien radikalischen Polymerisation. Daraus ergibt sich der Vorteil, dass die Polymerisation direkt an der Oberfläche des Partikels startet und die wachsende Polymerkette nicht erst an die Ankerstelle Ak am Partikel diffundieren muss, wie im Falle von MPS 109 (siehe Abschnitt 6.2.3.1). Der gezielte Aufbau der zweiten Schale von der Oberfläche aus sollte eine höhere Stabilität der Dispersion gewährleisten können. Die Stabilisierung durch die P(MEO₂MA)-Ketten kann durch das Wachstum der hydrophoben zweiten Polymerschale direkt an Partikelkern länger aufrecht erhalten werden, im Vergleich zur Polymerisation in Mitten der hydrophilen Polymerketten bei der Verwendung von MPS 109 als Ankergruppe.

6.2.4.1 Immobilisierung der Silane 75 und 96

Die Immobilisierung der beiden Silane **75** und **96** erfolgte bei einem Feststoffgehalt von 5%(w/w) in ethanolischer Dispersion unter sauren Bedingungen bei Raumtemperatur. Für beide Silane wurde gemäß Gleichung 6.2 ein Bedeckungsgrad von 15,5% gewählt, sodass ein Gesamtbedeckungsgrad der Partikeloberfläche von 31% resultiert. Nach Gleichung 6.1 ergibt sich somit eine Silanolgruppendichte von 1 Silan-Gruppe/nm². Die Immobilisierung der beiden Silane ist schematisch in Abbildung 6.47 gezeigt.

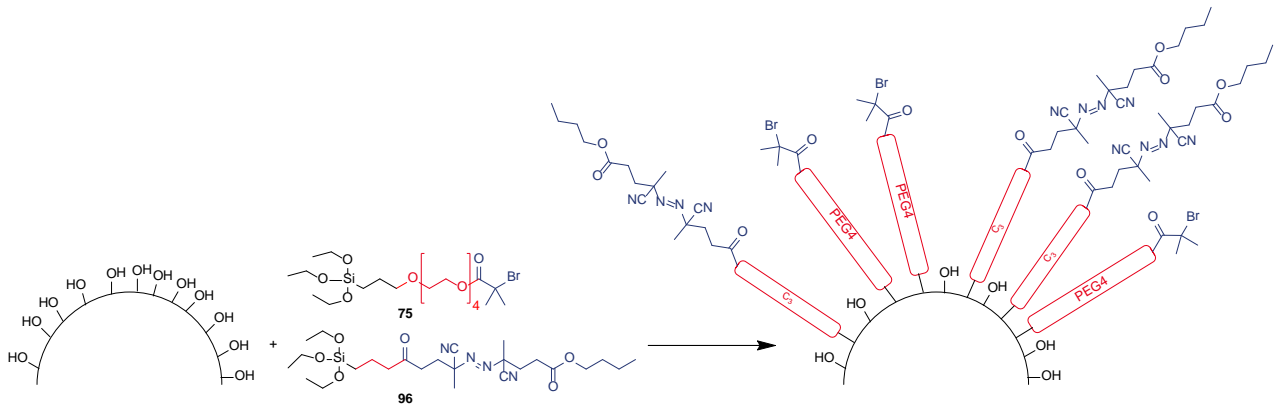


Abbildung 6.47: Schematische Darstellung der Immobilisierung der beiden Silane B-PEG4-a **75** und E-C₃-a **96**.

Das AIBN-Derivat E-C₃-a **96** wurde vor der Immobilisierung nicht weiter aufgereinigt und als Rohprodukt in einer Reinheit von 93% eingesetzt. Beide Silane nahmen einen Massenanteil von 20,7% bezogen auf die verwendete Partikelmenge ein. Die funktionalisierten Partikel wurden mittels TGA auf ihrer Zusammensetzung untersucht. Hierfür wurden die Partikel vollständig getrocknet und mehrmals zur Entfernung von nicht oberflächen-gebundenen Silan bzw. Eduktresten gewaschen.

Die TGA der funktionalisierten SiO₂-Partikel ergab einen Massenverlust von 17,23% (Abbildung 6.48). Für die Berechnung der Oberflächenbedeckung durch Gleichung 6.2 wurde ein mittlerer Platzbedarf der Silane B-PEG4-a und E-C₃-a von 0,31 nm² angenommen. Die beiden Silane unterscheiden sich jedoch strukturell stark von einander. Vermutlich besitzt das Silan **96** einen höheren Platzbedarf, sodass effektiv eine geringere Beladung der Oberfläche stattfindet, was der Unterschied zwischen eingesetzten 20,7% und den experimentell erhaltenen 17,2% erklären würde.

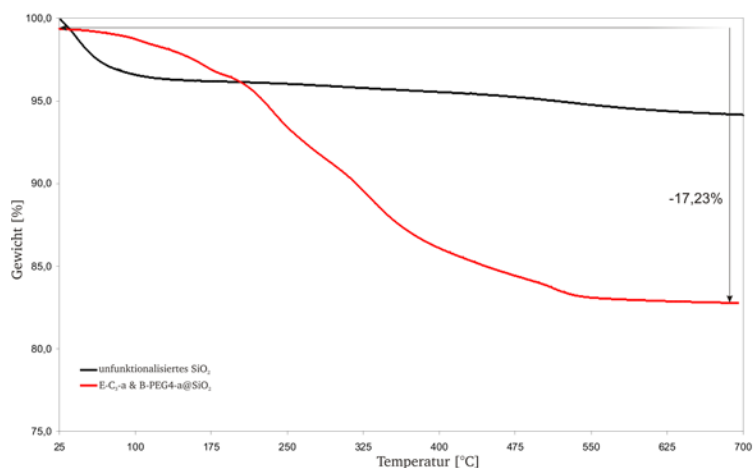


Abbildung 6.48: TGA-Diagramm der mit je einem Bedeckungsgrad von 15,5% B-PEG4-a 75 und E-C₃-a 96 funktionalisierten SiO₂-Partikel.

Die mit 75 und 96 funktionalisierten Partikel zeigten in der DSC die Zersetzungstemperatur zwischen 30-50°C von E-C₃-a 96.

Der Vergleich der IR-Spektren zwischen den mit 75 & 96 funktionalisierten SiO₂-Partikeln und den mit 75 funktionalisierten Partikeln zeigt das Auftreten einiger zusätzlicher Banden im Bereich zwischen 2900-2800 cm⁻¹ und zwischen 1800-1700 cm⁻¹. Diese zusätzlichen Banden können auf das E-C₃-a 96 zurückgeführt werden^[244]. Die beiden Banden im Alkylbereich bei 2921 und 2852 cm⁻¹ können den Streckschwingungen der CH₃-Gruppen zugeordnet werden. Bei 1735 cm⁻¹ tritt eine scharfe Bande durch die Deformationsschwingung der Azogruppe im AIBN-Derivat auf. Ebenfalls in diesem Bereich liegen die Deformationsschwingungen der CH₃-Gruppen neben den Ethylenoxid-Schwingungen aus 75 vor (Abbildung 6.49). Die auftretenden Schwingungsbanden sind in Tabelle 6.9 zusammen gefasst.

Tabelle 6.9: Zuordnung der relevanten IR-Banden der mit B-PEG4-a und E-C₃-a (75-96) gepfropften SiO₂-Partikeln^[244].

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
2921	v _{ar} (CH):
2852	CH-Streckschwingung der CH ₃ -Gruppen
1735	β(N=N) Deformationsschwingung der N=N-Gruppen
1728	β (CO); β (CH)
1488	Deformationsschwingungen der Ethylenoxid- und CH ₃ -Gruppen
1428	

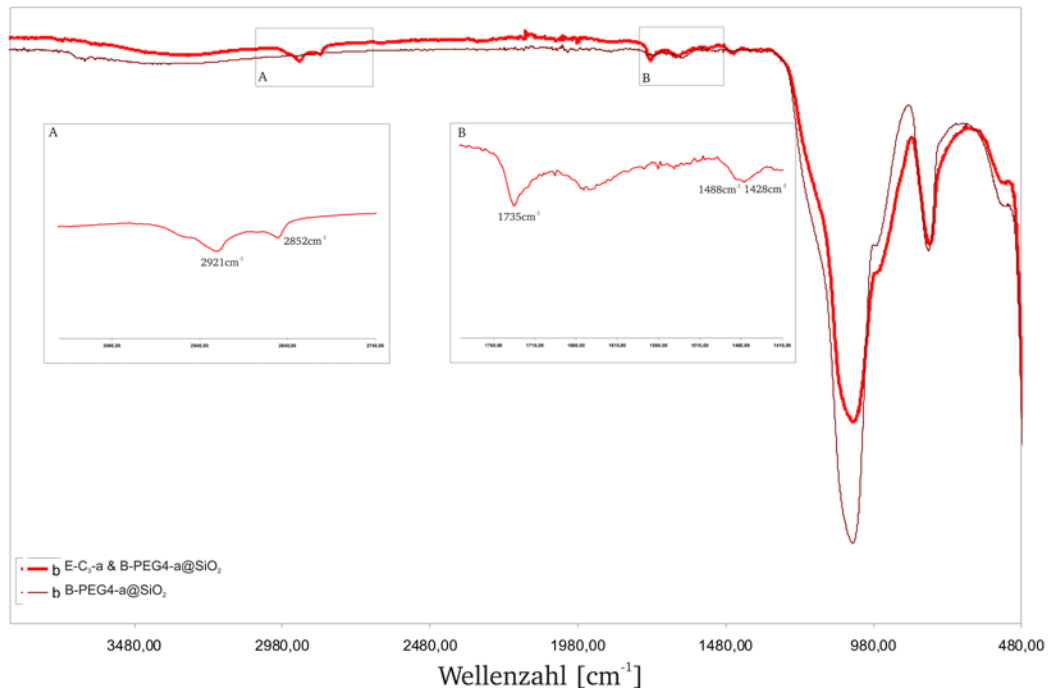


Abbildung 6.49: ATR-IR-Diagramm von mit je 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a 75 und E-C₃-a 96 funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikel (rotes Spektrum), entsprechend einem Bedeckungsgrad von 31% im Vergleich mit 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a 75 funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikeln (dunkelrotes Spektrum).

Betrachtet man die mit 75 und 96 gepfropften Partikel im TEM zeichnet sich deutlich eine um die dunklen Kerne gebildete hellere Schale ab. Analog zu den ausschließlich mit 75 funktionalisierten Partikeln erscheint auch hier die Schale durch den hohen Kontrast des Bromatoms in B-PEG4-a größer, weshalb eine exakte Messung der Schalendicke nicht möglich ist (Abbildung 6.50). Die größeren Zusammenschlüsse von Partikel entstehen durch Trocknungseffekte während der Proben-Präparation.

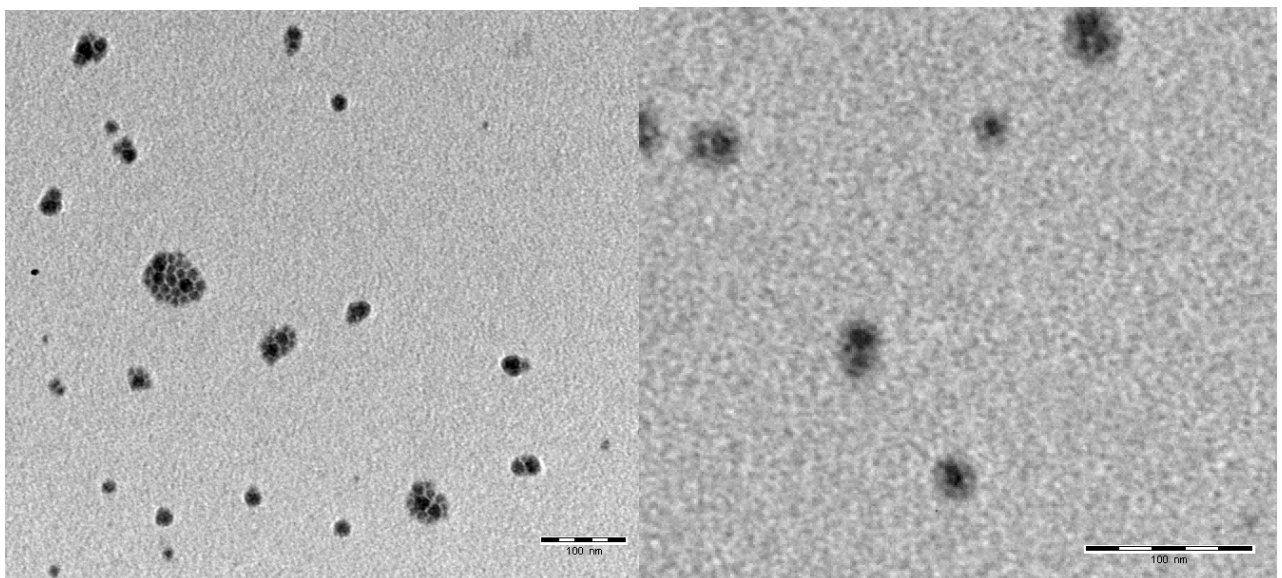


Abbildung 6.50: TEM-Aufnahmen der mit B-PEG4-a 75 und E-C₃-a 96 funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikel.

6.2.4.2 Aufbau der ersten Polymerschale

Die erste Polymerschale wurde analog zu der in Abschnitt 6.2.2.3 beschriebenen ATRP-Vorschrift von MEO₂MA **108** aufgebaut (Abbildung 6.51).

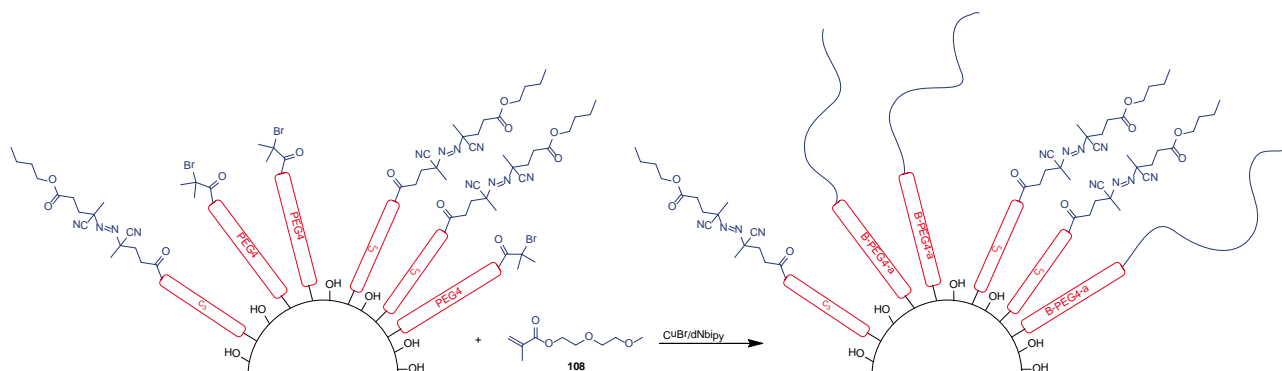


Abbildung 6.51: Schematische Darstellung der ATRP von MEO₂MA **108** an der mit **75** und **96** funktionalisierten Partikeloberfläche.

Es wurde zunächst ein M/I-Verhältnis von 100/1 gewählt. Die ATRP wurde nach 17 Stunden bei einem Umsatz von 80% durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen und die Kern-Schale-Partikel in *n*-Hexan gefällt. Die erhaltenen Partikel konnten nicht vollständig redispersiert werden. Die beiden Silane B-PEG4-a **75** und E-C₃-a **96** an der Partikeloberfläche setzten die Polarität der SiO₂-Nanopartikel herab, sodass die Stabilisierung durch den sterischen Effekt der gepropften P(MEO₂MA)-Ketten nicht ausreicht. Dieser Effekt konnte bereits bei den B-PEG4-a funktionalisierten Partikeln mit einer P(MEO₂MA)-Schale des M/I=50/1 ($P_n=40$) beobachtet werden (vgl. Abschnitt 6.2.2.3). Diese Partikel konnten ebenfalls nicht redispersiert werden und bildeten größere Agglomerate.

Eine ausreichende Stabilisierung der Kern-Schale-Partikel konnte durch die Erhöhung des M/I-Verhältnisses auf 200/1 erreicht werden. Die erhaltenen Kern-Schale-Partikel sedimentieren nach einigen Wochen als ein Gel bis wachsartiger Feststoff in Ethanol, blieben aber vollständig redispersierbar. Das Sedimentieren der Partikel verläuft ohne Aggregation, wie TEM-Aufnahmen zeigen (Abbildung 6.52).

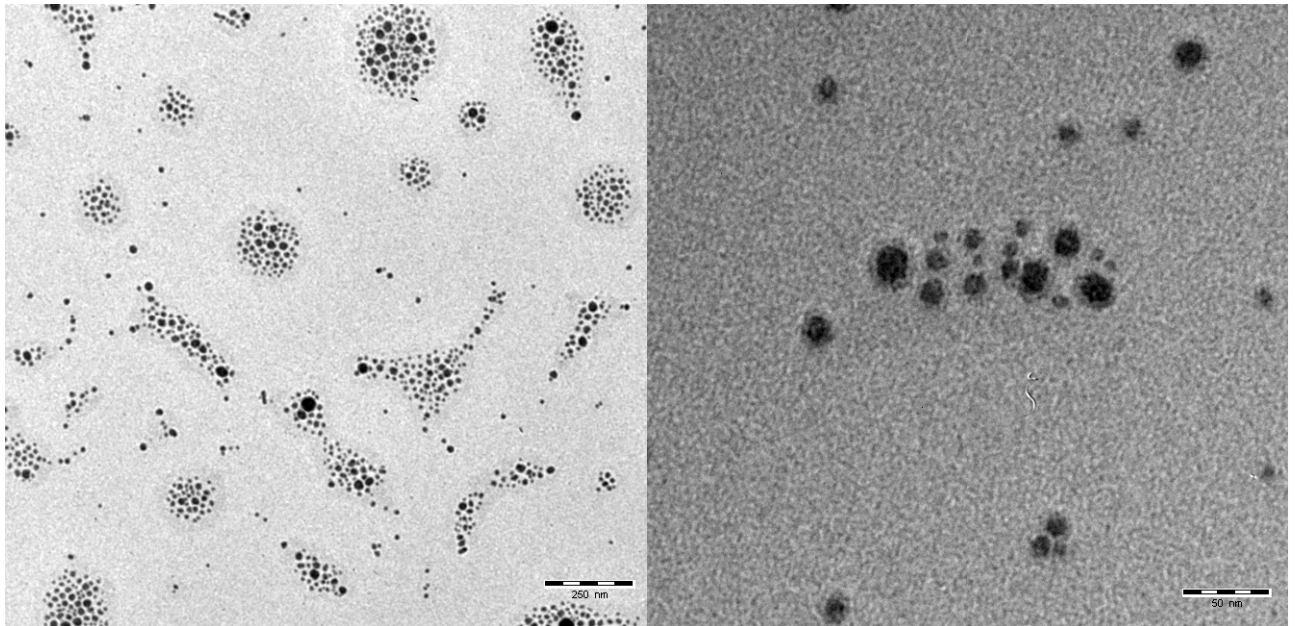


Abbildung 6.52: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung nach der oberflächen-initiierten ARTP von MEO₂MA **108** mit einem M/I-Verhältnis von 200/1.

Die P(MEO₂MA) ummantelten SiO₂-Partikeln zeigten ebenfalls eine LCST bei ca. 26°C. In der DSC konnte die charakteristische Glasübergangstemperatur von **P(108)** bei -38°C beobachtet werden. Die TGA der **P(108)**-ummantelten SiO₂-Partikel ergab einen Massenverlust von insgesamt 84,4%, was in guter Übereinstimmung mit der Menge an polymerisiertem **108** an der SiO₂-Oberfläche steht (Abbildung 6.53).

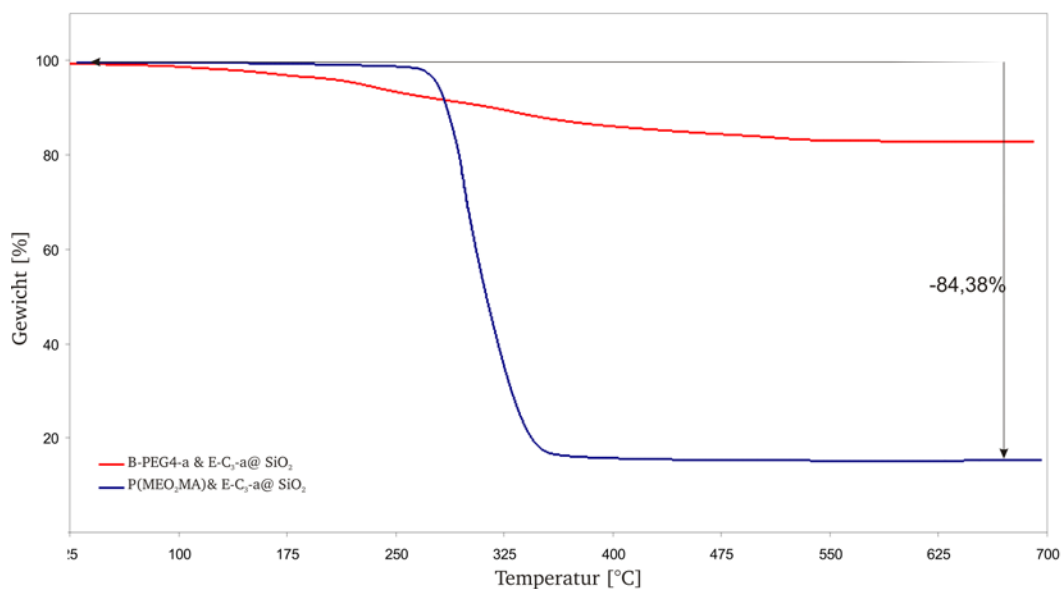


Abbildung 6.53: TGA-Diagramm der P(MEO₂MA) **P(108)** gefropften SiO₂-Partikel (blaue Kurve) mit einem M/I-Verhältnis von 200/1 im Vergleich mit B-PEG4-a und E-C₃-a gefropften (rote Kurve) und den unfunktionalisierten SiO₂-Partikeln.

6.2.4.3 Aufbau der zweiten Polymerschale

Der Aufbau der zweiten Polymerschale wurde über das an der Oberfläche immobilisierte AIBN-Derivat E-C₃-a **96** realisiert. AIBN-Derivate, wie **96** werden vielseitig zur Modifizierung von hauptsächlich flachen Oberflächen verwendet und ermöglichen die oberflächeninitiierte Polymerisation von vielen Monomeren^[185, 245, 246].

Auf der Partikeloberfläche wurden gemäß Einwaage 0,5 Gruppen **96**/nm² immobilisiert. Die Polymerisation wurde unter den zuvor etablierten Bedingungen in Ethanol bei 70°C für 12 Stunden mit einem M/I-Verhältnis von 25/1 durchgeführt, sodass der oberflächeninitiierten radikalischen Polymerisation vergleichbare Ausgangsbedingungen wie bei der Polymerisation mit MPS zugrunde lagen. Die Polymerisation startete bei Temperaturerhöhung durch den Zerfall des Initiatormoleküls auf der Partikeloberfläche. Das Polymer wuchs also kovalent vom Partikel und es war keine Diffusion der wachsenden Polymerkette zur der Partikeloberfläche notwendig. Die ablaufende Reaktion ist in Abbildung 6.54 schematisch dargestellt.

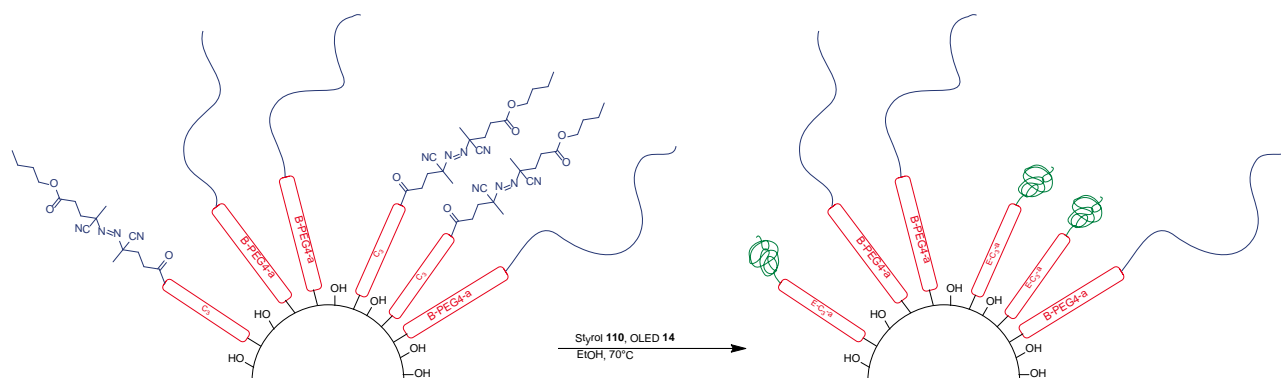


Abbildung 6.54: Schematische Darstellung des Aufbaus der zweiten Polymerschale an den mit P(MEO₂MA) und **96** funktionalisierten Partikeloberfläche.

Nach der Polymerisation sedimentierten die Kern-Schale-Partikel nicht und blieben stabil in der Dispersion. Die TGA der getrockneten und mehrfach gewaschenen Partikel zeigte einen Massenverlust der organisch-verbrennbaren Anteile von insgesamt 85,1% (Abbildung 6.55). Die verbleibenden 14,9% bildeten die Rückstände der SiO₂-Partikel. Im Vergleich der mit P(MEO₂MA) gepfropften SiO₂-Partikeln und der zusätzlich mit dem Copolymer funktionalisierten Partikeln ergab sich eine Steigerung der organischen Anteile um 0,7%. Effektiv konnten somit 4,5% des Copolymers P(110-co-14) auf die Partikeloberfläche kovalent angebunden werden, was einem P(MEO₂MA) P(108): P(110-co-14)-Verhältnis von 95,5:4,5 entspricht.

Durch die Verwendung des AIBN-Silans E-C₃-a **96** war es somit möglich 85% organisches Material an die Partikel zu pfpfen und diese gleichzeitig stabil in Dispersion zu halten.

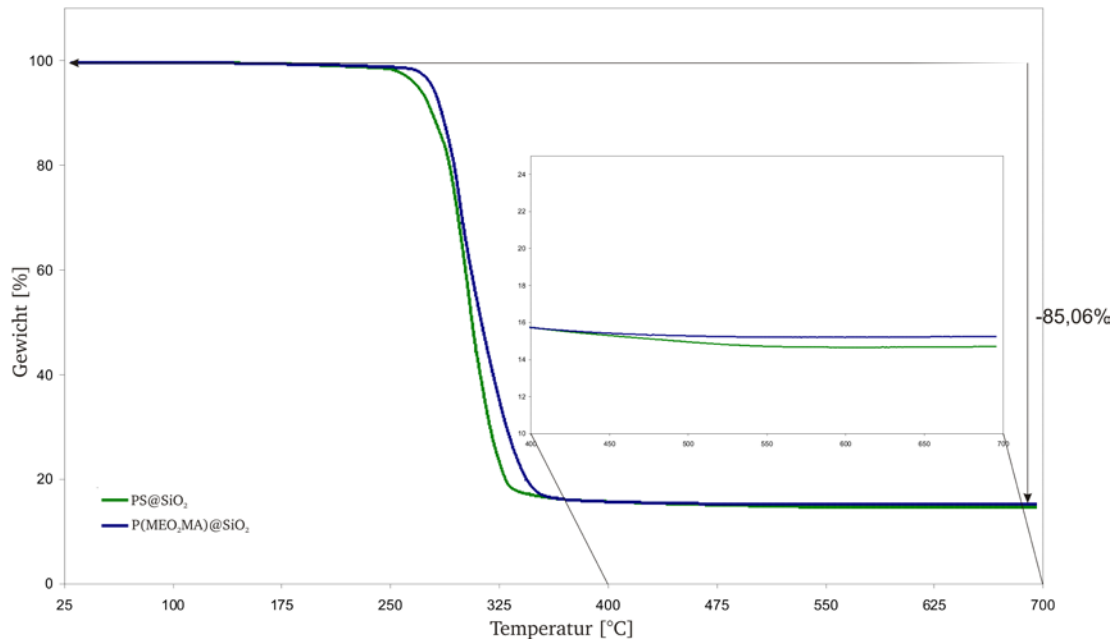


Abbildung 6.55: TGA-Diagramm der P(MEO₂MA) P(108) gefropften SiO₂-Partikel (blaue Kurve) mit einem M/I-Verhältnis von 200/1 im Vergleich mit P(110-co-14) gefropften SiO₂-Partikeln (grüne Kurve).

In der TEM-Aufnahme zeigten die Partikel eine vergleichbare Struktur, wie der in den Radikaltransferpolymerisationen isolierte Feststoff (Abbildung 6.56). Die Partikel zeigen einen 15-30 nm großen dunklen Kern, welcher von einer helleren Schale umgeben ist. Die gesteigerte Größe des Kerns kann auf die Summe der Basispartikel und das auf der Partikeloberfläche aufpolymerisierte Copolymer P(110-co-14) zurückgeführt werden, welche weiterhin von einer P(108)-Schale umgeben sind.

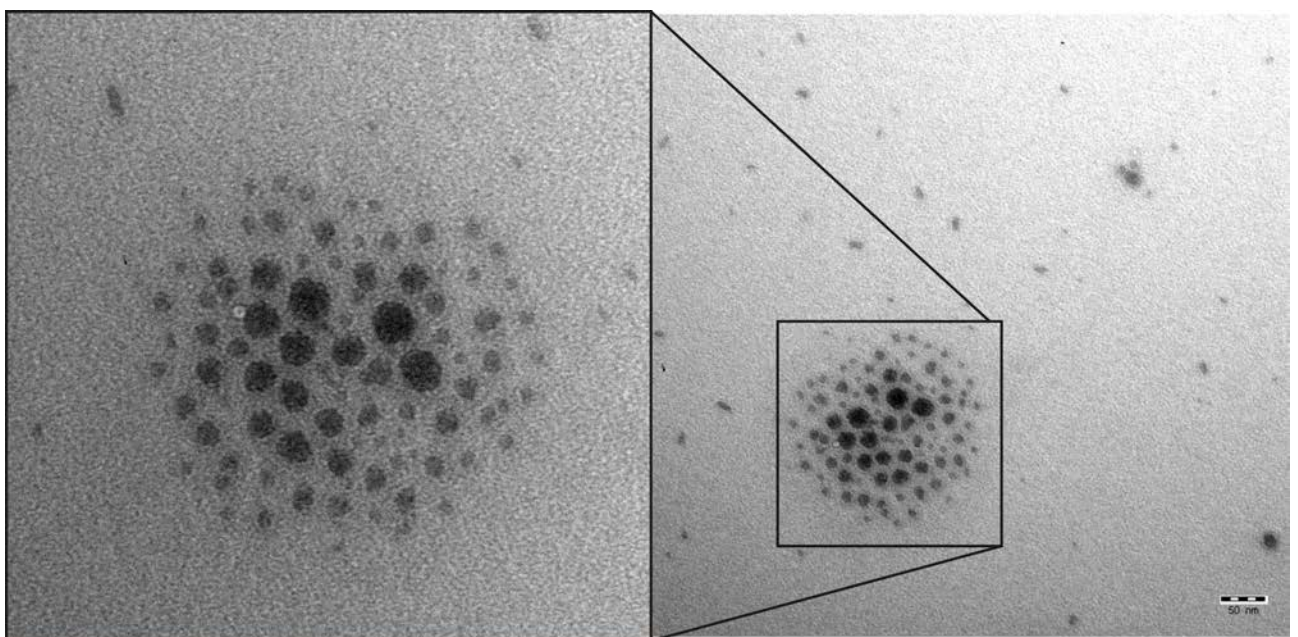


Abbildung 6.56 TEM-Aufnahmen der getrockneten und mehrfach gewaschenen Dispersion der mit P(108) und P(110-co-14) gefropften SiO₂-Partikel.

DSC-Untersuchungen zeigten, die für beide Polymere charakteristischen Glasübergangstemperaturen von -37°C für **P(108)** und 134°C für das Co-Polymer **P(110-co-14)**.

6.3 Aufbau bifunktionaler Kern-Schale-Silka-Partikel mit einer Größe von 30 nm

Die bifunktionalen Kern-Schale-Partikel dienen in der späteren Anwendung als Drucktinte für die Emitterschicht der OLEDs. Für die Durchführbarkeit und letztendlich für den Erfolg des Druckprozesses muss die Drucktinte eine gewisse Viskosität aufweisen. Der Aufbau der Kern-Schale-Partikel mit einem größeren Silika-Kern stellt eine einfache und zugleich elegante Methode dar, die Viskosität der Drucktinte zu erhöhen. Des Weiteren kann durch die Verwendung von größeren Silikapartikel der in der OLED erreichte Feststoffgehalt gesteigert werden.

In diesem Abschnitt wird der Aufbau von bifunktionalen Kern-Schale-Partikel ausgehend von SiO_2 -Partikeln mit einer durchschnittlichen Kerngröße von 30 nm beschrieben. In Anlehnung an die in Abschnitt 6.2 gezeigten Methoden zur Herstellung von bifunktionalen Kern-Schale-Partikel mit einer durchschnittlichen Kerngröße von 10 nm wurde bei der Herstellung der größeren Kern-Schale-Partikel verfahren. Zunächst werden die Herstellung einer alkoholischen Dispersion der 30 nm SiO_2 -Partikel und die Immobilisierung der Silane beschrieben. Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts wird dann auf den Aufbau der ersten und zweiten Polymerschalen eingegangen.

6.3.1 Herstellung ethanolischer Dispersionen und Immobilisierung von B-PEG4-a 75

Die Herstellung der ethanolischen Silika-Dispersion erfolgte ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Levasil 100/30 bei einem Feststoffgehalt von 30%(w/w) mit absolutiertem Ethanol. Die Basisdispersion ist leicht milchig-durchscheinend, enthält Silika-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 30 nm und ist bei einem pH-Wert von 10 mit geringen Mengen Natriumionen stabilisiert. Die TEM-Aufnahmen der Partikel-Größenverteilung zeigt hauptsächlich Partikel mit der von Hersteller angegebenen mittleren Größe von 30 nm (Abbildung 6.57). Auch in dieser Dispersion sind größere und kleinere Fehlpartikel enthalten, aber auch hier gilt die zuvor angestellte Überlegung, dass eine gewisse Uneinheitlichkeit der Partikelgröße eine dichtere Packung der Silikapartikel im späteren Film ermöglichen kann.

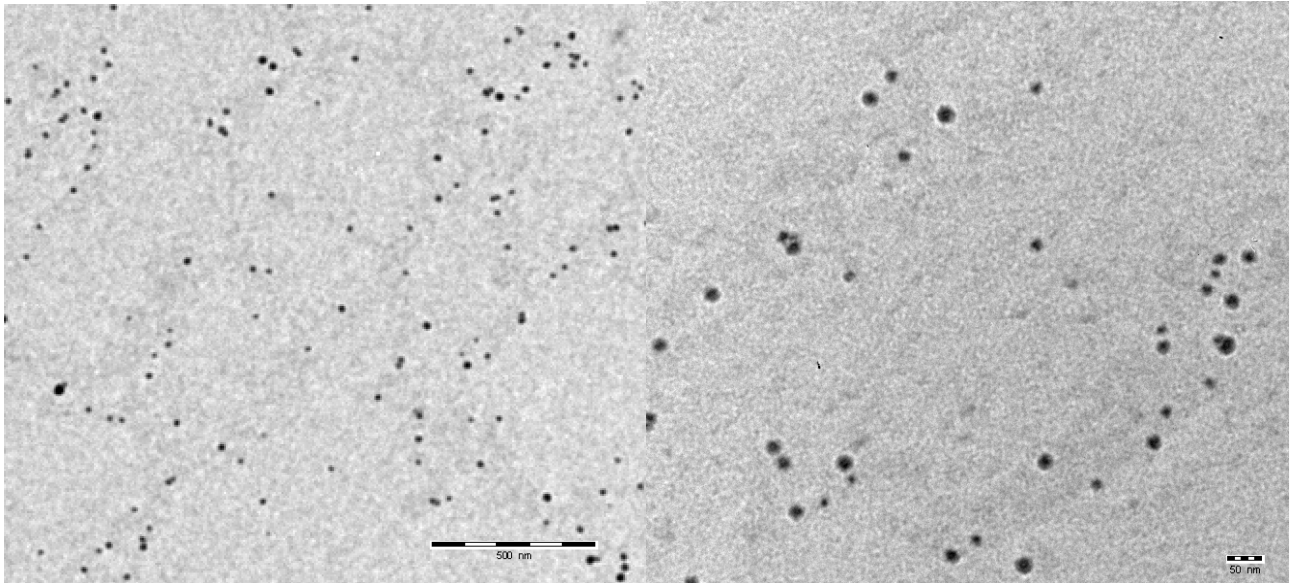


Abbildung 6.57: TEM-Aufnahme der Partikelgrößenverteilung des kommerziell erhältlichen Levasils 100/30.

Analog zu den 10 nm SiO_2 -Partikeln wurde der Lösungsmittelwechsel zunächst via Azeotropdestillation mit EtOH_{abs} unter Zusatz des stark sauren Kationentauscher Amberlite IR 120H durchgeführt (pH von 2-3). In der erhaltenen Dispersion sedimentierten die Partikel nach 2 Wochen vollständig und konnten auch durch das Einwirken von Ultraschall nicht redispergiert werden. In Abbildung 6.58 sind die TEM-Aufnahmen der Dispersion nach der Azeotropdestillation gezeigt. Die elektrostatische Stabilisierung der Partikel durch die Gegenionen in der Dispersion ist offensichtlich nicht ausreichend und die Silika-Partikel wachsen bei erhöhter Temperatur zu größeren Partikeln und Aggregaten bis zu einem Durchmesser von 100 nm zusammen. In der Vergrößerung ist der Reifeprozess erkennbar. Benachbarte Partikel bilden untereinander einen Film aus und es entstehen größere Partikel.

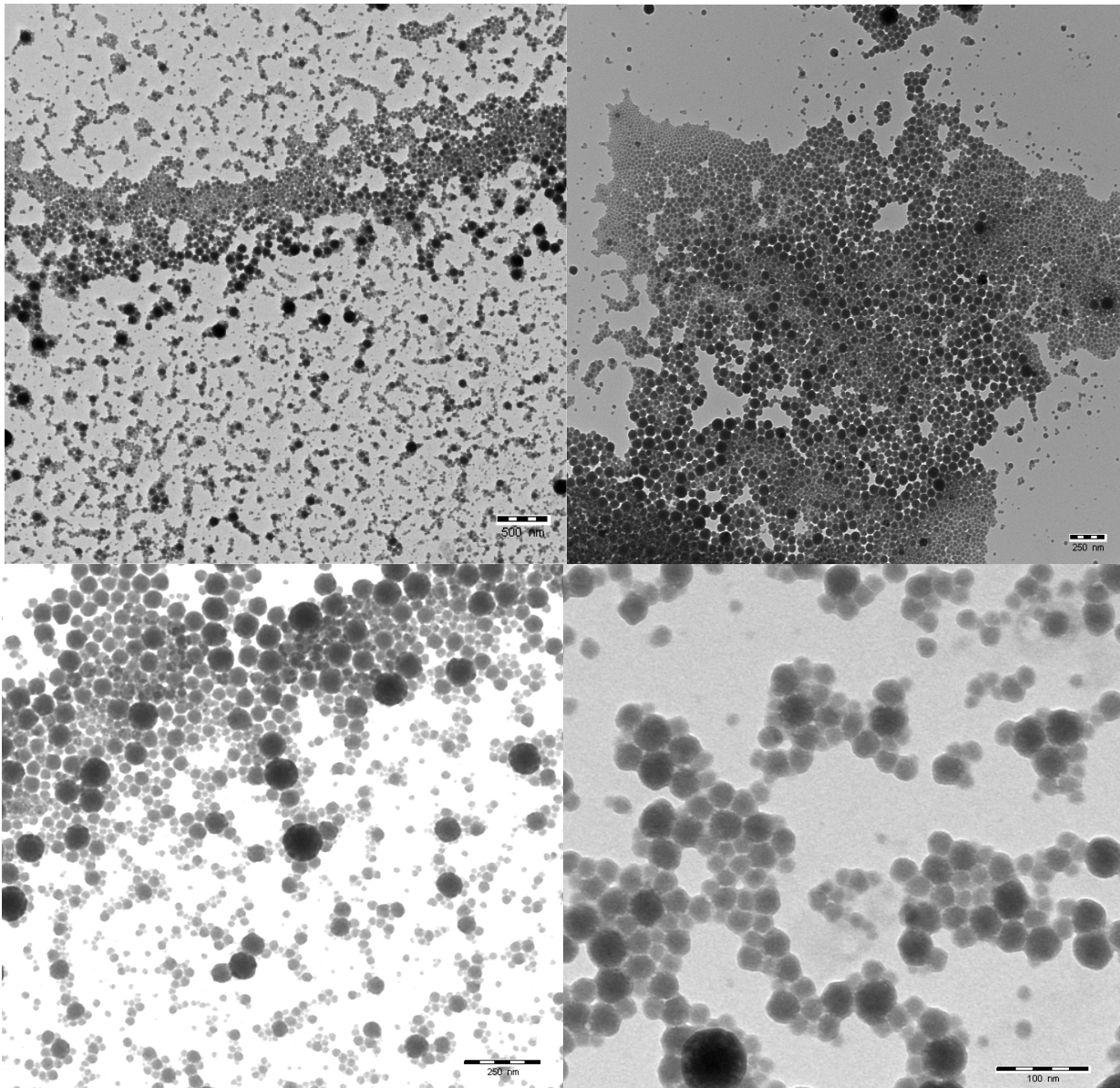


Abbildung 6.58: TEM Aufnahmen der Dispersion der 30 nm SiO₂-Partikel nach der Azeotropdestillation mit Ethanol.

Um die Stabilisierung der Partikel in der Dispersion zu erhöhen, wurden die Partikel vor der Azeotropdestillation mit B-PEG4-a 75 funktionalisiert. Der sterische Anspruch des Silans an der Oberfläche sollte die Annäherung der Partikel untereinander während des Lösungsmittelwechsels verringern und somit das Zusammenwachsen der Partikel unterbinden. Die wässrige Partikel-Dispersion (30%(w/w)) wurde dazu mit dem Kationenaustarharz Amberlite IR120H auf einen konstanten pH-Wert von 3 eingestellt, mit absolutem Ethanol auf einen Feststoffgehalt von 10%(w/w) verdünnt und das Silan zugegeben. Die Funktionalisierung wurde über Nacht vervollständigt und im Anschluss die Azeotropdestillation nach dem bekannten Verfahren durchgeführt. Die erhaltene ethanolische Dispersion war zunächst stabil, jedoch sedimentierte der Feststoff vollständig innerhalb von wenigen Tagen. Betrachtet man die Dispersion direkt nach dem

Lösungsmittelwechsel unter dem Elektronenmikroskop zeigt sich, dass auch die sterische Stabilisierung der Partikel durch die Funktionalisierung mit B-PEG4-a 75 nicht ausreichend ist (Abbildung 6.59). Die Dispersion enthält bereits direkt nach der Azeotropdestillation Partikel mit einem Durchmesser von 50-150 nm, welche- im Vergleich zu den 10 nm SiO₂-Partikeln- nicht die typische Corona des Silans um den Kern aufweisen.

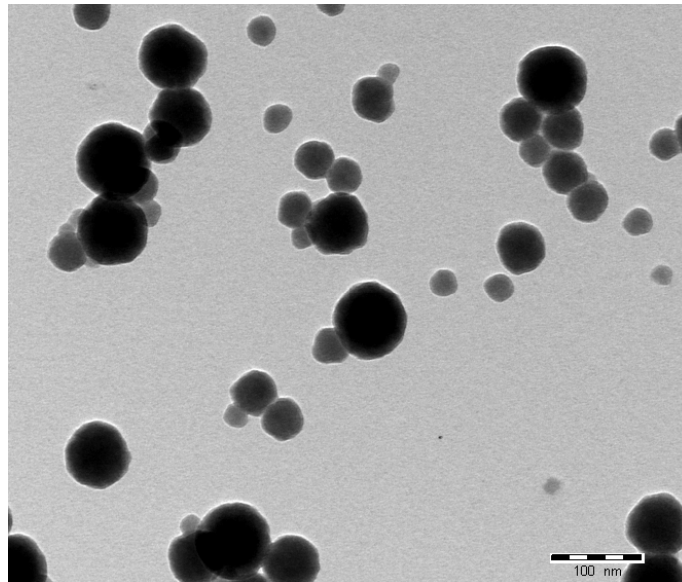


Abbildung 6.59: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung von Levasil 100/30 nach der Funktionalisierung und anschließender Azeotrop-Destillation mit EtOH_{abs}. Es ist die Bildung größerer Partikel mit 50-150nm Durchmesser zu erkennen.

Da sich der Lösungsmittelwechsel als problematische erwies, wurde in einen nächsten Ansatz die Funktionalisierung der Partikeloberfläche direkt nach der Einstellung des pH-Wertes durchgeführt. Zu der wässrigen-sauren Silika-Dispersion wurde das Silan 75 zugegeben. Die Dispersion veränderte sich sofort nach der Zugabe des Silans von milchig-durchscheinend zu milchig-trüb. Die Partikel sedimentierten innerhalb von 2 Stunden vollständig. TEM-Aufnahmen bestätigen die Bildung von größeren Agglomeraten mit einem Durchmesser von über 1 μ m. Die Vergrößerung zeigt eindeutig, dass die entstanden Aggregate aus zusammengewachsen Partikeln besteht (Abbildung 660).

Der Wechsel des Lösungsmittels kann im Fall der 30 nm SiO₂-Partikel demnach nicht durch eine Azeotropdestillation durchgeführt werden, da die Temperaturerhöhung die elektrostatische bzw. sterische Stabilisierung der Partikel verringert und das Zusammenwachsen der Partikel begünstigt. Auch der Wechsel der Syntheschritte von Lösungsmittelwechsel und Funktionalisierung der Partikeloberfläche mit B-PEG4-a 75 mit anschließender Destillation führte nicht zu einer stabilen Dispersion. Die Funktionalisierung der Partikeloberfläche in der wässrigen Dispersion war nicht erfolgreich, die Partikel sedimentierten sofort. Letzteres deutet darauf hin, dass für eine Langzeit-Stabilität der Partikeldispersion ein gewisser Anteil an Ethanol notwendig ist, um eine optimale

Polarität der Dispersion einzustellen. Da ein Lösungsmittelwechsel nicht durch eine Destillation erfolgen kann, wurde die Stabilität der Partikeldispersion bei verschiedenen Ethanol-Anteilen untersucht. Die wässrige Partikeldispersion wurde bei einem pH von 2-3 mit verschiedenen Mengen Ethanol versetzt und mit B-PEG4-a 75 funktionalisiert.

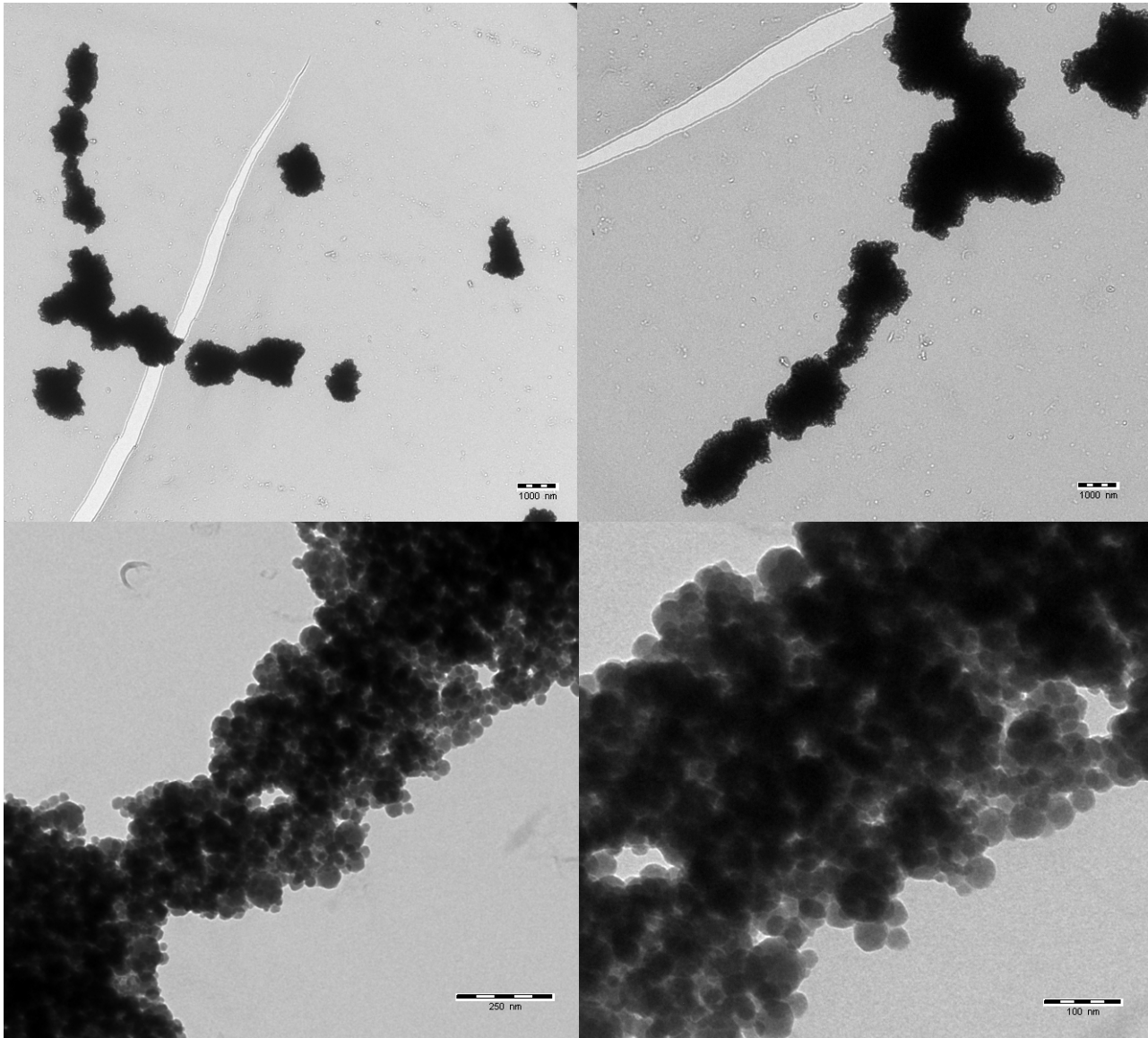


Abbildung 6.60: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung des kommerziell erhältlichen Levasils 100/30 nach der Funktionalisierung in reinen H₂O. Bildung größerer Agglomerate mit über 1 μ m Durchmesser.

Die durchgeführten Verdünnungsexperimente sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst. Stabile Dispersionen wurden mit einem nach der Verdünnung resultierenden Feststoffgehalt zwischen 20-10%(w/w) erhalten. Die Funktionalisierung der 30 nm Partikel wurde anschließend analog des bei den 10 nm SiO₂-Partikeln etablierten Verfahrens durchgeführt. Eine stabile Dispersion wurde nach der Funktionalisierung mit B-PEG4-a 75 bei einer Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 10%(w/w), also einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus einem Teil Levasil 100/30 und 2 Teilen Ethanol erhalten.

Tabelle 6.10: Zusammenfassung der durchgeführten Verdünnungsexperimente von Levasil 100/30 mit Ethanol.

#	Anteil Levasil 100/30	Anteil Ethanol	Feststoffgehalt [%]	Stabilität nach Verdünnen	Stabilität nach Funktionalisierung mit B-PEG4-a
1	1	0	30	√	-
2	2	3	20	√	-
3	1	1	15	√	-
4	1	2	10	√	√
5	1	5	5	-	-

Die unbehandelten SiO₂-Partikel haben auf Grund ihrer porösen Struktur einen eingeschlossenen Wasseranteil von etwa 4%, welcher nach einer Trocknungszeit von 12 Stunden im Vakuum bei 50°C noch vorhanden ist. Damit dieser doch erhebliche Anteil an Lösungsmittelrückständen nicht die TGA der gepfropften Partikel verfälscht, werden die gepfropften Partikel über einen Zeitraum von 36 Stunden im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Die TGA der Partikel zeigt, dass die Funktionalisierung der 30 nm SiO₂-Partikel mit B-PEG4-a 75, wie bei den 10 nm Partikeln quantitativ abläuft. In der in Abbildung 6.61 dargestellten TGA-Kurve (rotes Kurve) ist ein Massenverlust von 5,5% erkennbar, was in sehr guter Übereinstimmung mit der verwendeten Silanmenge steht (Bedeckungsgrad 15,5%, 0,5 Gruppe/nm²). Der Kurvenverlauf der funktionalisierten Partikel unterscheidet sich drastisch von dem der unfunktionalisierten Partikel, was darauf schließen lässt, dass die eingeschlossenen Lösungsmittelreste entfernt worden sind.

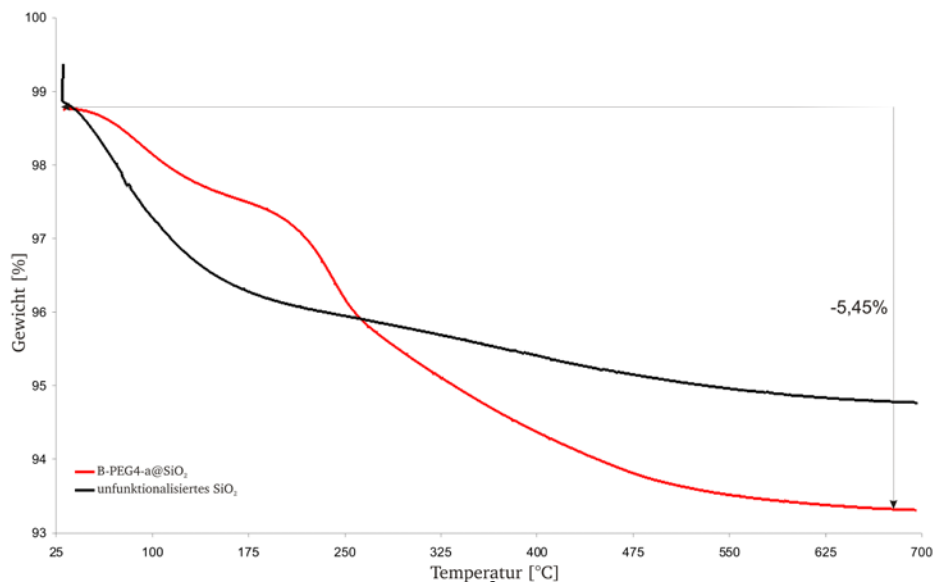


Abbildung 6.61: TGA-Kurve von mit 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a 75 funktionalisierten 30 nm SiO₂-Partikel (rotes Spektrum), entsprechend einem Bedeckungsgrad von 15,5% im Vergleich mit unbehandelten SiO₂-Partikeln (schwarzes Spektrum).

6.3.2 Aufbau der ersten Polymerschale

Die erste Polymerschale wurde ebenfalls durch eine oberflächeninitiierte ATRP von MEO₂MA **108** hergestellt. Die Reaktionsführung entsprach dem bei den 10 nm SiO₂-Partikeln erarbeiteten Protokoll (Abschnitt 6.2.2.3). Zunächst wurde ein M/I-Verhältnis von 100/1 gewählt, da dieses sich beim Aufbau der kleineren, bifunktionellen Kern-Schale-Partikeln bewährt hatte.

Die Reaktionskinetik wurde mittels online-NMR aufgezeichnet und ist in Abbildung 6.62 gezeigt. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden wird ein Umsatz von 80% erreicht. Die semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme gegen die Zeit verläuft nicht ideal linear, was gegen einen kontrolliert-radikalischen Ablauf der Polymerisation spricht.

Die erhaltenen Kern-Schale-Partikel sedimentieren als ölig-wachartige Substanz in Ethanol, die nicht redispersierbar ist und ein ähnliches Verhalten wie die 10 nm Kern-Schale-Partikel mit einem M/I von 50/1 zeigt. Bereits während der Polymerisation bilden sich größere Aggregate, was sich in der Veränderung der Trübung der Dispersion äußert.

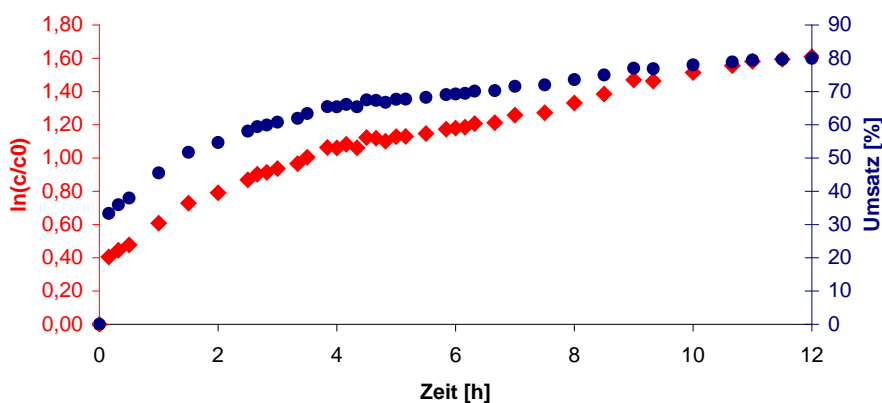


Abbildung 6.62: Umsatz-Zeit-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der oberflächen-initiierten ATRP an 30 nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 100/1.

TEM-Aufnahmen bestätigen die Annahme der Bildung von größeren Aggregaten. In Abbildung 6.63 sind runde Zusammenschlüsse von Kern-Schale-Partikeln erkennbar. Die Basispartikel zeigen eine recht uneinheitliche Größenverteilung und sind von einer Polymerschale umgeben. Die Stabilisierung der Partikel während der ATRP durch die B-PEG4-a-Gruppen an der Oberfläche und die wachsende Polymerkette scheint nicht ausreichend zu sein. Die Partikel agglomerieren während der Polymerisation und die größeren Zusammenschlüsse werden von einer Polymerschale ummantelt.

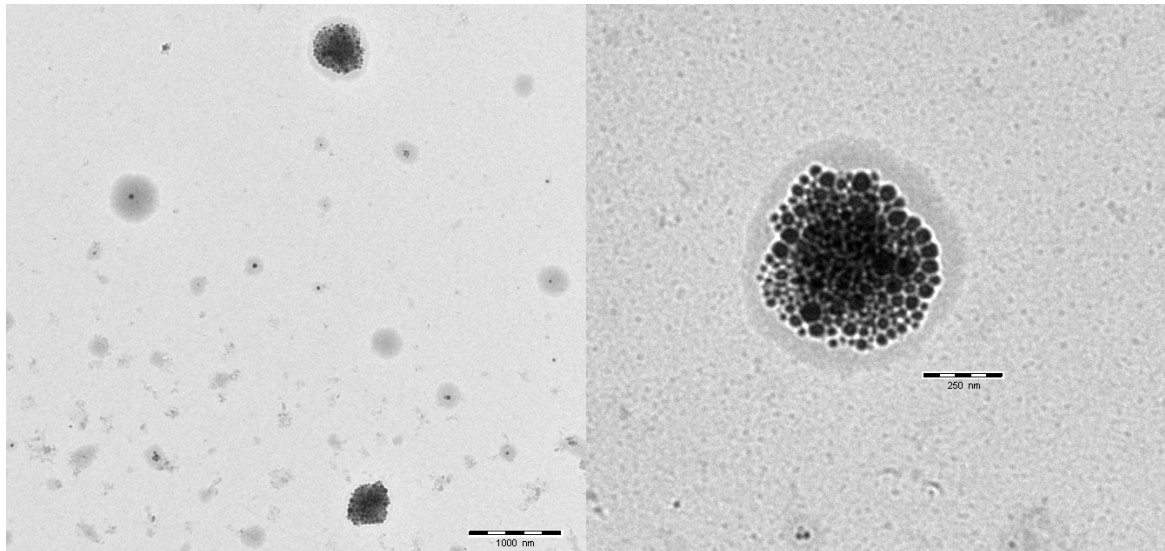


Abbildung 6.63: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung des kommerziell erhältlichen Levasil 100/30 nach der oberflächen-initiierten ATRP von MEO₂MA **108** mit einem P_n=80.

Zur Erhöhung des sterischen Anspruchs der Polymerketten an der Oberfläche wurde das M/I-Verhältnis auf 200/1 erhöht. Die oberflächeninitiierte ATRP wurde ebenfalls durch online-NMR-Spektroskopie verfolgt und die ermittelte Kinetik in Abbildung 6.64 aufgetragen.

Die ATRP wurde bis zu einem Umsatz von 80% durchgeführt, um die Vergleichbarkeit unter den verschiedenen Experimenten zu wahren. Nach einer Reaktionszeit von 14,5 Stunden ist der Umsatz von 80 % erreicht. Die erhaltenen Kern-Schale-Partikel lassen sich problemlos in Ethanol redispergieren und zeigen in der DSC die typische T_G des gefropften Polymers bei -36°C.

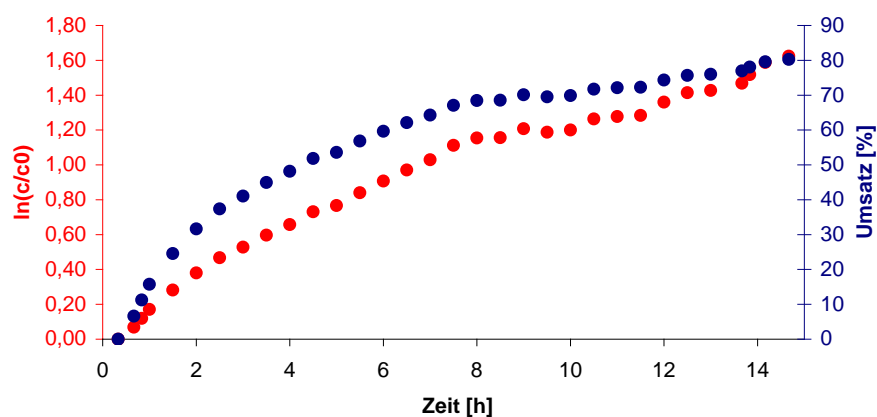


Abbildung 6.64:Umsatz-Zeit-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der oberflächen-initiierten ATRP an 30 nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 200/1.

Die Polymerschale zeichnet sich in den TEM-Aufnahmen als eine homogene Schicht um die 30 nm Partikel ab. (Abbildung 6.65). Durch die P(MEO₂MA)-Schale nehmen die Kern-Schale-Partikel einen mittleren Durchmesser von 50-70nm an. Die vereinzelt Zusammenschlüsse in den TEM-Aufnahmen können auf Trocknungseffekte während der Probenpräparation zurückgeführt werden.

Ähnlich, wie bei den in Abschnitt 6.2.2.3 beschriebenen Veränderungen der IR-Spektren zwischen den mit B-PEG4-a funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikeln und den mit P(MEO₂MA) ummantelten Partikeln, zeigen auch die 30 nm P(MEO₂MA)@SiO₂ eine deutliche Intensitätsabnahme der Si-O-Si-Schwingung bei einer Wellenzahl von 1070 cm⁻¹, sowie das Auftreten der asymmetrischen Streckschwingungsbanden des Polymerrückgrats im Alkylbereich zwischen 2900-2800 cm⁻¹ und der Bande bei 1728 cm⁻¹ durch die Carbonylgruppen der Polymerseitenketten (Abbildung 6.66).

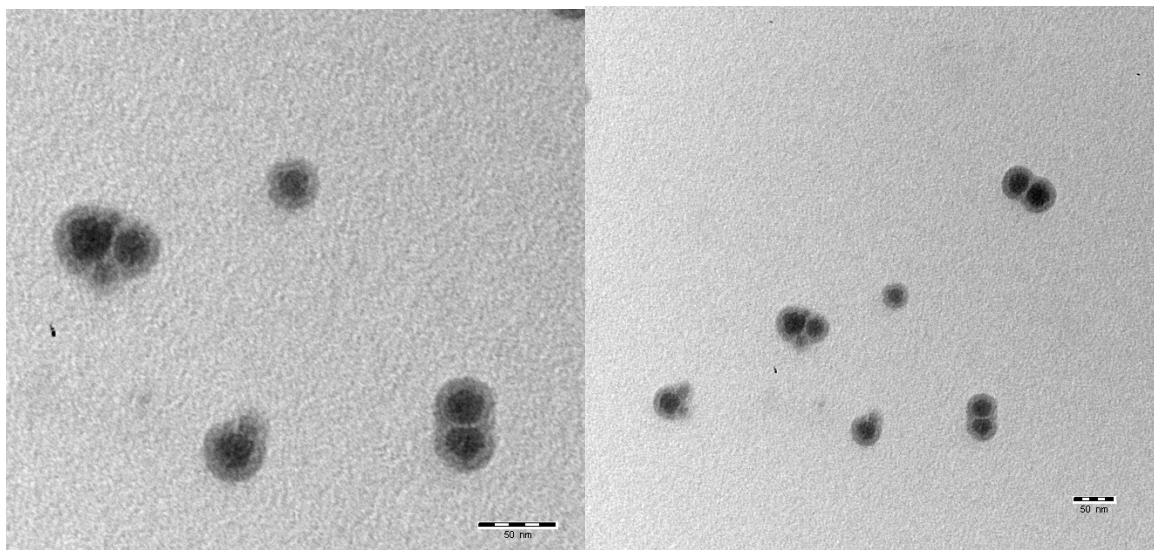


Abbildung 6.65: TEM-Aufnahme der Partikel-Größenverteilung des kommerziell erhältlichen Levasil 100/30 nach der oberflächen-initiierten ATRP von MEO₂MA **108** mit einem P_n=160.

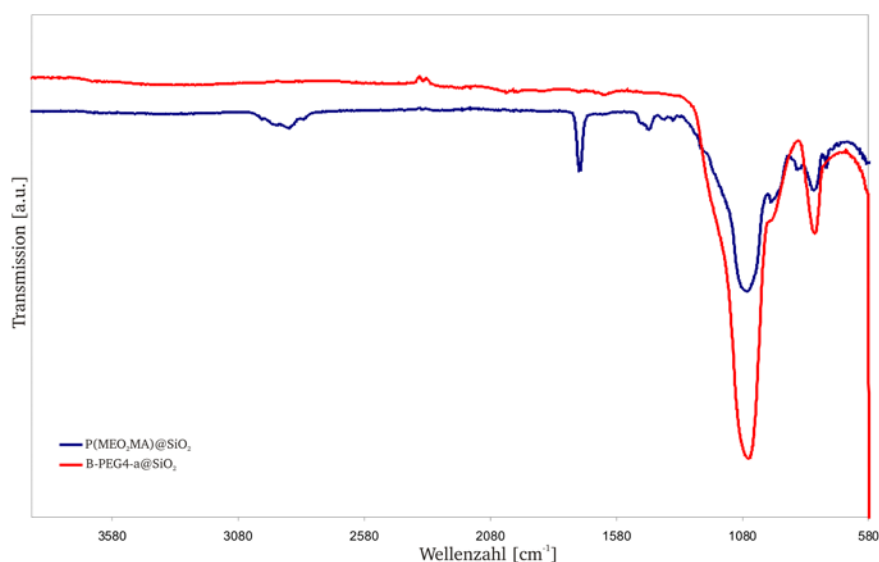


Abbildung 6.66: ATR-IR der P(MEO₂MA) **P(108)** gefropften Partikeloberfläche (M/I-Verhältnis von 200/1; blaue Kurve) in Vergleich mit B-PEG4-a gefropften SiO₂ (rote Kurve).

Die thermogravimetrische Analyse zeigt eindeutig, dass die Funktionalisierung erfolgreich war. Der erzielte Massenverlust von ca. 56% nach der Polymerisation an den 30 nm SiO₂-Partikeln steht im Einklang mit der eingesetzten Monomermenge bei einem M/I-Verhältnis von 200/1 und dem gewählten Umsatz von 80%. In Abbildung 6.67 ist das TGA-Diagramm der P(MEO₂MA) **P(108)** ummantelten Partikeln im Vergleich zu dem vorangegangenen Syntheseschritt dargestellt.

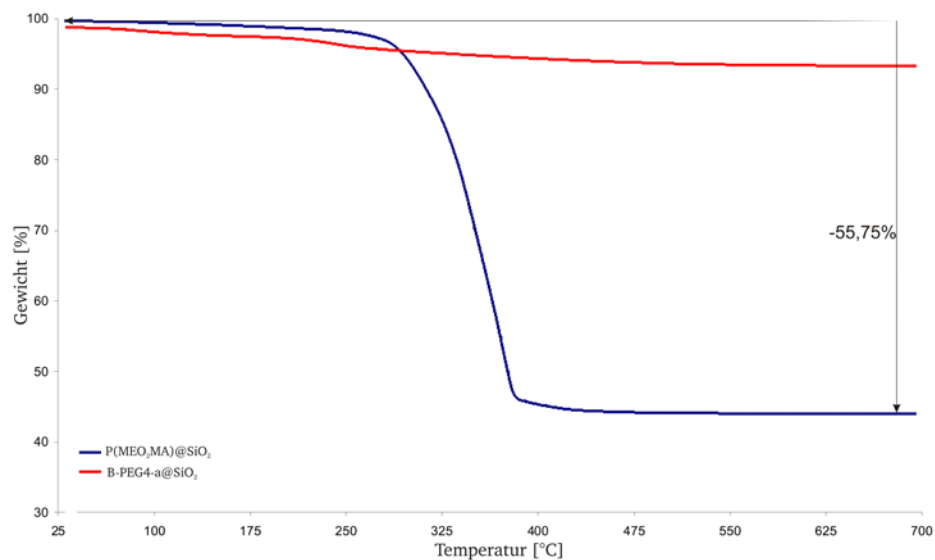


Abbildung 6.67: TGA der P(MEO₂MA) **P(108)** gepfropften Partikeloberfläche (M/I-Verhältnis von 200/1; blaue Kurve) in Vergleich mit B-PEG4-a gepfropften SiO₂ (rote Kurve).

6.3.3 Aufbau der zweiten Polymerschale

Der Aufbau der zweiten Polymerschale erfolgt in zwei Schritten an den P(MEO₂MA)-Partikel mit einer kinetischen Kettenlänge von 30000 g/mol (M/I=200/1). Im ersten Schritt wird die Partikeloberfläche mit MPS **109** unter basischen Bedingungen funktionalisiert. Die Funktionalisierung konnte weder mit TGA noch mit IR eindeutig bewiesen werden, da die benötigte Menge an MPS **109** im Vergleich zu den bereits mit einer **P(108)** funktionalisierten Partikeln sehr gering ist. Nach 12 Stunden jedoch sedimentierten die mit MPS funktionalisierten Partikel vollständig und konnten nicht redispergiert werden.

Eine weitere Funktionalisierung durch eine PS-co-P(OLED) **P(110-co-14)**-Schale war daher ausgeschlossen. Die steigende Hydrophobisierung der Partikel-Oberfläche durch das zweite Silan benötigt scheinbar eine deutlich ausgeprägtere Stabilisierung durch die polaren P(MEO₂MA)-Ketten an der Partikel-Oberfläche. Aus diesem Grund wurde die Strategie die hydrophoben zweiten Polymerschale über eine Radikaltransferpolymerisation aufzubauen im Falle der 30 nm SiO₂-Partikel nicht weiter verfolgt.

Da die Bifunktionalisierung der 10 nm Partikel durch die Verwendung der beiden Silane B-PEG4-a 75 und E-C₃-a 96 erfolgreich war, wurde im nächsten Schritt versucht, diese Bifunktionalisierung auf die 30 nm Partikel zu übertragen.

6.3.4 Aufbau der Polymerschalen durch die Verwendung der Silane 75 und 96

Die erzielten Ergebnisse bei der gleichzeitigen Modifizierung der 10 nm SiO₂-Partikeloberfläche durch die Silane B-PEG4-a 75 und E-C₃-a 96 zeigten, dass die direkt von Partikel gestartete Co-Polymerisation von Styrol 110 und dem OLED-Chromophor 14 in Lösung stabile bifunktionelle Kern-Schale-Partikel liefert (vergleiche Abschnitt 6.2.4). Diese Strategie wurde auf die Stabilisierung der 30 nm SiO₂-Partikel übertragen und in gleicher Weise durchgeführt.

6.3.4.1 Immobilisierung der Silane 75 und 96

Die Immobilisierung der beiden Silane B-PEG4-a 75 und E-C₃-a 96 an die Oberfläche der 30 nm SiO₂-Partikel erfolge in der bereits in Abschnitt 6.2.4 beschriebenen Vorgehensweise, jedoch in den für die Stabilität der 30 nm Partikel notwendigem Ethanol-Wasser-Gemisch.

Die TGA der zuvor getrockneten und mehrfach gewaschenen Partikel ist in Abbildung 6.68 gezeigt. Es kann ein Massenverlust von 8,35% beobachtet werden. Dies entspricht einer Funktionalisierungsausbeute beider Silane von 73%. Die genaue Zusammensetzung der oberflächengebundenen Silane ist auf Grund der geringen Ausbeute nicht bekannt. Aus den vorangegangenen Experimenten der alleineigen Immobilisierung von B-PEG4-a an den 30 nm SiO₂-Partikeln wird davon ausgegangen, dass die Funktionalisierung mit 75 quantitativ verläuft und ein Bedeckungsgrad von 15,5% erhalten wird. Dieser Bedeckungsgrad der Oberfläche wurde einen Massenverlust von 5,5% verursachen. Aus diesen Annahmen ergibt sich somit für E-C₃-a 96 ein Massenverlust von 2,85%, was einem Bedeckungsgrad von 7,8% entsprechen würde.

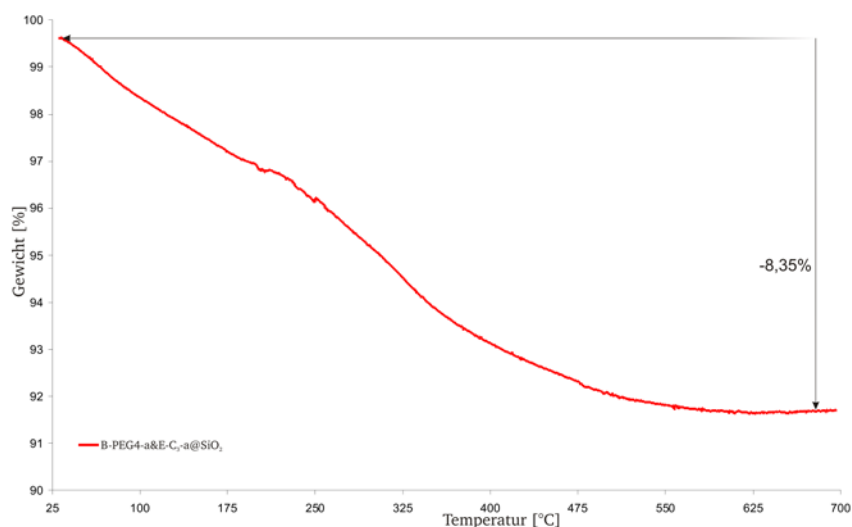


Abbildung 6.68: TGA-Diagramm der mit je 0,5 Gruppen/nm² B-PEG4-a 75 und E-C₃-a 96 modifizierten 30 nm SiO₂.

In den TEM-Aufnahmen ist um den dunklen Kern deutlich eine homogene Schale zu erkennen (Abbildung 6.69). Die Schale erscheint durch den hohen Kontrast des Brom-Atoms im B-PEG4-a deutlich größer. Eine Messung der Schalendicke ist deshalb nicht möglich.

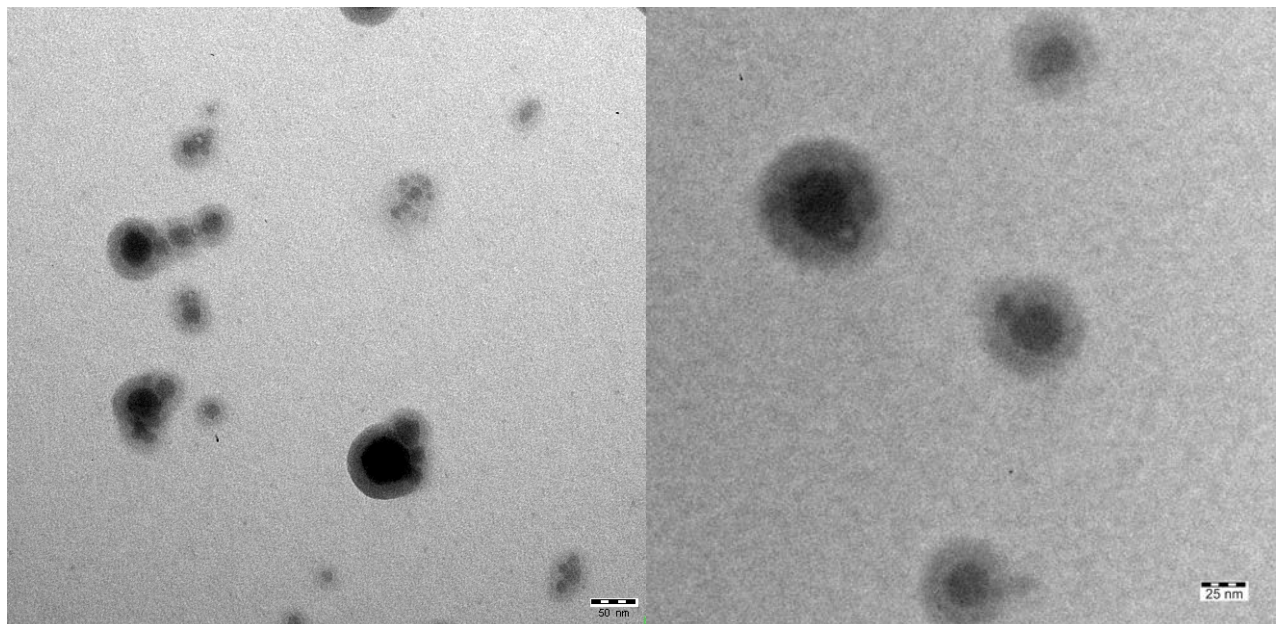


Abbildung 6.69: TEM-Aufnahmen der mit je 0,5 Gruppen/nm² PEG4-a und E-C₃-a funktionalisierten 30 nm SiO₂.

6.3.4.2 Aufbau der ersten Polymerschale

Der Aufbau der ersten Polymerschale erfolgte entsprechend der etablierten Arbeitsmethode für die ATRP von MEO₂MA **108** an SiO₂-Oberflächen. Analog der oberflächen-initiierten ATRP an den mit B-PEG4-a **75** modifizierten 30 nm SiO₂-Partikel (Abschnitt 6.3.2) wurde zunächst ein M/I-Verhältnis von 200/1 gewählt. Die erhaltenen SiO₂-Partikel sedimentierten ebenfalls in Form eines wachsartigen Feststoffs, welcher anschließend nicht vollständig in Ethanol redispergierbar war. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Resultaten der Oberflächenmodifizierung der 10 nm SiO₂-Partikel. Die gleichzeitige Oberflächenmodifizierung durch B-PEG4-a **75** und E-C₃-a **96** erfordert für eine ausreichende Stabilisierung eine Erhöhung des M/I-Verhältnisses während der ATRP von MEO₂MA **108**.

Die Erhöhung des M/I-Verhältnisses auf 300/1 ermöglichte die Stabilisierung der 30 nm SiO₂-Partikel.

6.3.4.3 Aufbau der zweiten Polymerschale

Die zweite Polymerschale wurde ebenfalls nach der bei den 10 nm SiO₂-Partikeln ausgearbeiteten Methode aufgebaut. Hierfür wurde das Styrol **110** und das darin gelöste OLED-Chromophor **14** mit den P(MEO₂MA)@SiO₂ in einem 1:1 Verhältnis in die milchige ethanolische Partikeldispersion gegeben und die Polymerisation durch Temperaturerhöhung auf 70°C gestartet. Bereits nach wenigen Minuten bildete sich ein Feststoff unter Aufklaren der Partikeldispersion. Nach weiteren 60 Minuten lag eine klare Lösung mit darin unlöslichem Feststoff vor. Nach Entfernen des Lösungsmittels in der überstehenden Dispersion blieb kein Rückstand zurück. Daraus kann geschlossen werden, dass sämtliche Partikel während der Polymerisation ausgefallen sind.

Der Aufbau von bifunktionellen Kern-Schale-Partikel konnte auch durch die Verwendung der beiden Silane **75** und **96** nicht erfolgreich auf die 30 nm Partikel übertragen werden.

6.4 Oberflächenfunktionalisierungen von flachen Substraten

Die analytische Zugänglichkeit von Polymeren auf gekrümmten Substraten gestaltet sich schwierig, hier ermöglichen nur abbildende Verfahren eine Darstellung der Polymerschale. Die Polymerschale unterliegt während der Probenpräparation einem Trocknungsprozess und gibt daher nur bedingt die Struktur der Polymere auf der Partikeloberfläche wieder. Die Möglichkeit der einfachen Schichtdicken-Bestimmung bei modifizierten Silizium-Wafern (Si-Wafer) ermöglicht strukturelle Aussagen über die gefropften Polymere.

Die einzelnen Syntheseschritte zum Aufbau von bifunktionellen Kern-Schale-Partikeln werden in diesem Abschnitt auf flache Si-Wafer übertragen. Die Modifizierung von flachen Substraten bietet zudem die Vorteile, dass die frei in Lösung polymerisierten Polymeranteile einfach abgetrennt werden können und somit ebenfalls analytisch zugänglich sind. Die ermittelten Molekulargewichtsverteilungen der freien Polymere können näherungsweise auf die gefropften Polymere übertragen werden^[247, 248]. Zum anderen kann von den gefropften Polymeren über Ellipsometrie eine Schichtdicke bestimmt werden. Es wurde zunächst die Effektivität der Radikaltransferreaktion zwischen Styrol **110** und MPS **109** bzw. zwischen Styrol **110**/OLED-Chromophor **14** und MPS **109** überprüft (Abschnitt 6.5.1). Des Weiteren wurde die oberflächen-initiierte ATRP von MEO₂MA **108** auf den Si-Wafern durchgeführt, um daraus Rückschlüsse auf die Polymerkettenlänge auf der Oberfläche zu erhalten (Abschnitt 6.5.2). Die mit P(MEO₂MA) modifizierten Si-Wafer wurden weiter in der Radikaltransferreaktion eingesetzt (Abschnitt 6.5.3).

Die für die Oberflächenmodifizierung verwendeten Si-Wafer wurden zunächst aus einer Silizium-Platte in 1,5x3,0 cm große Streifen geschnitten und nach einer gängigen Vorschrift^[249] für die Funktionalisierung vorbereitet. Die zugeschnittenen Si-Wafer wurden zunächst in einer Soxhlet-Apparatur mit Toluol von Verunreinigungen auf der Wafer-Oberfläche gereinigt. Im nächsten Schritt wurden die Hydroxygruppen an der Oberflächliche durch das Brechen der Si-O-Bindungen

generiert. Hierfür wurden die gereinigten Si-Wafer für 15 Minuten bei Raumtemperatur in eine $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung und anschließend für 30 Minuten in verdünnte Salzsäure getaucht. Nachdem die Si-Wafer mit destilliertem Wasser und THF_{abs} abgespült worden sind, wurden sie für die Oberflächenfunktionalisierung eingesetzt.

6.4.1 Oberflächenfunktionalisierung durch Radikaltransferpolymerisation

Die Oberfläche der zuvor gereinigten und geätzten Si-Wafer wurde zunächst mit MPS **109** modifiziert und anschließend über eine freie radikalische Polymerisation mit PS **P(110)** bzw. dem Copolymer **P(110-co-14)** funktionalisiert. In Abbildung 6.70 ist die Modifikation mit MPS **109** schematisch gezeigt. Die Wafer wurden zur Funktionalisierung in eine 3 mM MPS-Lösung getaucht und bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt.

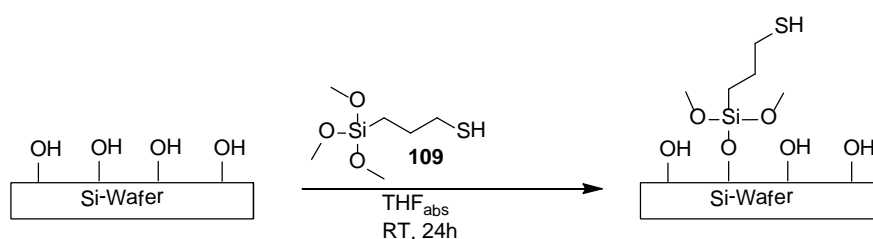


Abbildung 6.70: Schematische Darstellung der Oberflächenmodifikation von Si-Wafern durch MPS **109**.

Nach der Oberflächenmodifizierung mit MPS **109** wurden die Si-Wafer zunächst zur Überprüfung der Effizienz des Radikaltransfers von Styrol auf **109** zu einer freien radikalischen Polymerisation von Styrol mit AIBN (M/I-Verhältnis 100/1) gegeben. Erfolgt eine effiziente Übertragung des Radikals auf das oberflächengebundene MPS kommt es zu einem Polymerwachstum auf der Si-Waferoberfläche (Abbildung 6.71).

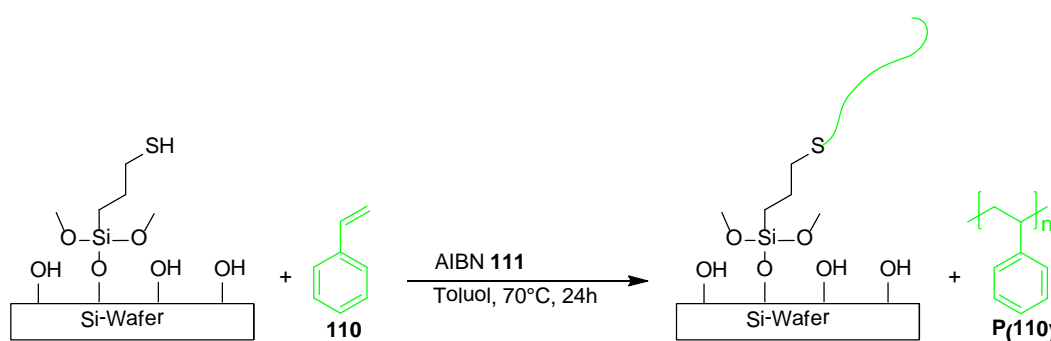


Abbildung 6.71: Schematische Darstellung der freien radikalischen Polymerisation von Styrol **110** in Gegenwart der MPS@Si-Wafer.

Neben der Polymerisation von Styrol **110** wurde ebenfalls die Copolymerisation von **110** und dem OLED-Chromophor **14** an der Si-Wafer-Oberfläche durchgeführt. Die Copolymerisation ist schematisch in Abbildung 6.72 dargestellt und wurde mit einem **14/110**-Verhältnis von $m/n = 0,009$ durchgeführt. Die frei in Lösung polymerisierten Polymere **P(110)** bzw. **P(110-co-14)**

wurden in Methanol gefällt und mittels GPC analysiert. Die gepfropften Si-Wafer wurden von nicht kovalent-gebundenen Polymeren durch eine mehrstündige Extraktion mit heißem Toluol gereinigt.

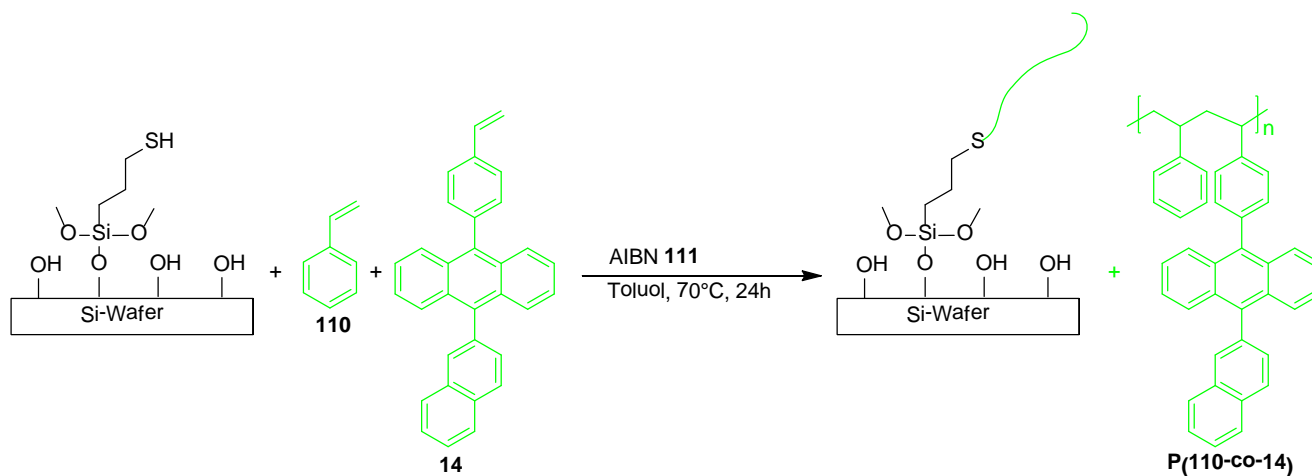


Abbildung 6.72: Schematische Darstellung der freien radikalischen Co-Polymerisation von Styrol **110** und dem OLED-Chromophor **14** in Gegenwart der MPS@Si-Wafer.

Die ermittelte Molekulargewichtsverteilung des frei in Lösung polymerisierten Polystyrols **P(110)** und des Copolymers **P(110-co-14)** kann in erster Näherung auf die gepfropften Polymere übertragen und somit die theoretische Pfropfdichte abgeschätzt werden^[247, 248]. Aus der experimentell bestimmten Schichtdicke (L) des Polymers, dessen zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n), der Dichte des Polymers (ρ) und der Avogadro-Konstante (N_A) kann über Gleichung 6.3 die Pfropfdichte (σ) ermittelt werden^[96].

$$\sigma = \frac{L \cdot N_A \cdot \rho}{M_n} \quad (6.3)$$

Es wurden sowohl für **P(110)** und das Copolymers **P(110-co-14)** monomodale Molekulargewichtsverteilungen mit ähnlichen PDIs erhalten (Tabelle 6.11). Zur Überprüfung der Effektivität des Radikaltransfers wurden mit Ellipsometrie die Schichtdicken (L) der oberflächengebundenen Polymere bestimmt. Die Radikalübertragung auf die Wafer-Oberfläche führt durch das aufwachsende Polymer zu einer Erhöhung der Schichtdicke im Vergleich zu den mit MPS **109** modifizierten Wafern. Dieser Wert kann somit eine Aussage über die Effektivität der Oberflächenfunktionalisierung mit **P(110)** bzw. mit **P(110-co-14)** liefern. Zur ellipsometrischen Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Brechungsindex von 1,55 angenommen.

In Tabelle 6.11 sind die ermittelten Molekulargewichte und die durch Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken der mit **P(110)** und **P(110-co-14)** gepfropften Wafern zusammengefasst. Die Schichtdicken der mit den Polymeren funktionalisierten Wafern (**P(110)**@Si-Wafer und **P(110-co-**

14)@Si-Wafer) waren höher im Vergleich zu MPS@Si-Wafer (Schichtdicke 6,6 nm). Im Fall von **P(110)**@Si-Wafer erfolgte ein Verdoppelung der Schichtdicke auf 12,4 nm. Die **P(110-co-14)**@Si-Wafer zeigten eine Steigerung der Schichtdicke um weitere 5 nm auf insgesamt 17,4 nm. Damit konnte gezeigt werden, dass die Übertragung des Radikals auf das MPS an der Wafer-Oberfläche erfolgreich und die Polymer-Modifizierung der Oberfläche somit möglich ist. Es wurden relativ hohe Pfropfdichten erhalten, sodass von Polymerbürsten ausgegangen werden kann. Die ermittelten Pfropfdichten sind jedoch auf Grund der getroffenen Annahmen bei der Schichtdickenbestimmung und der Übertragung des zahlenmittleren Molekulargewichts der freien Polymere auf die gepfropften Polymere fehlerbehaftet.

Tabelle 6.11: Molekulargewichte und PDIs der freien Polymere **P(110)** und **P(110-co-14)** sowie die über Ellipsometrie ermittelte Schichtdicke und Pfropfdichte der gepfropften Polymere **P(110)**@Si-Wafer und **P(110-co-14)**@Si-Wafer.

#	MPS@Si-Wafer	P(110)	P(110-co-14)
M_n [g/mol]	-	$5,79 \cdot 10^3$	$5,08 \cdot 10^3$
M_w [g/mol]	-	$1,01 \cdot 10^4$	$8,63 \cdot 10^3$
PDI	-	1,74	1,70
		P(110)@Si-Wafer	P(110-co-14)@Si-Wafer
Schichtdicke L [nm]	$6,6 \pm 0,0$	$12,4 \pm 0,1$	$17,4 \pm 0,3^1$
RMSE	0,115	0,693	2,207
Pfropfdichte σ [nm ⁻²]	-	1,35	2,16

¹die Dichte von **P(110-co-14)** ist nicht bekannt, sodass die Dichte von **P(110)** (1,05 g/mol) angenommen wurde.

6.4.2 Oberflächenfunktionalisierung durch SI-ATRP

Die Oberfläche der zuvor gereinigten und geätzten Si-Wafer wurde zunächst mit B-PEG4-d **77** modifiziert und anschließend über eine oberflächeninitiierte ATRP mit P(MEO₂MA) **P(108)** funktionalisiert. In Abbildung 6.73 ist die Modifikation mit B-PEG4-d **77** schematisch gezeigt. Für die Modifizierung wurden die Wafer in eine 3 mM B-PEG4-d-Lösung getaucht und bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Die zurückbleibende Reaktionslösung wurde NMR-Spektroskopisch untersucht und enthielt keine Restmengen von **77**, weshalb von einer vollständigen Funktionalisierung der Si-Waferoberfläche ausgegangen werden kann.

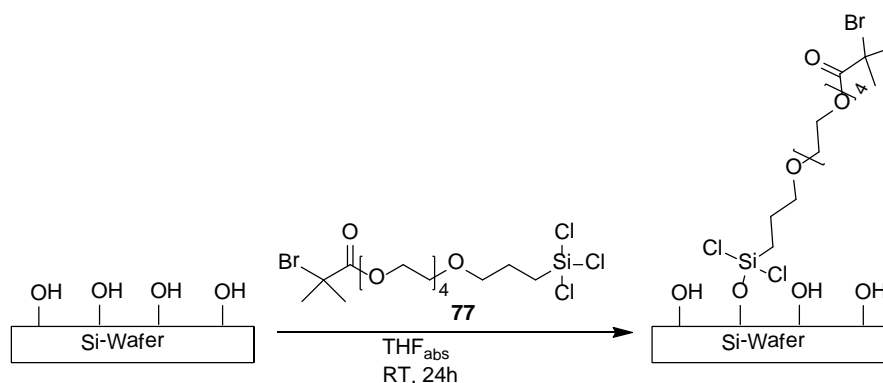


Abbildung 6.73: Schematische Darstellung der Oberflächenmodifikation von Si-Wafern durch B-PEG4-d **77**.

Die mit B-PEG4-d funktionalisierten Si-Wafer wurden im Anschluss in einer oberflächeninitiierte ATRP von MEO₂MA **108** eingesetzt. Die Kontrolle der oberflächeninitiierten ATRP ist wegen der lokal höheren Radikalkonzentration erniedrigt, weshalb der freie ATRP-Initiator **106** der Polymerisation zugegeben wurde. Durch den Einsatz von **106** wurde freies P(MEO₂MA) in Lösung gebildet und es trat eine automatische Kontrolle durch den sogenannten „persistent radical effect“ (PRE) ein^[158]. Das frei in Lösung polymerisierte **P(108)** erlaubte Rückschlüsse bezüglich Molekulargewicht und Reaktionskontrolle auf das gepfropfte Polymer zu ziehen. Die ATRP wurde mit einem M/I-Verhältnis von 100/1 und CuBr/dNbipy als redoxaktives Katalysatorsystem durchgeführt, wobei die Stoffmenge des zugesetzten **106** berücksichtigt wurde. Die ATRP ist schematisch in Abbildung 6.74 gezeigt.

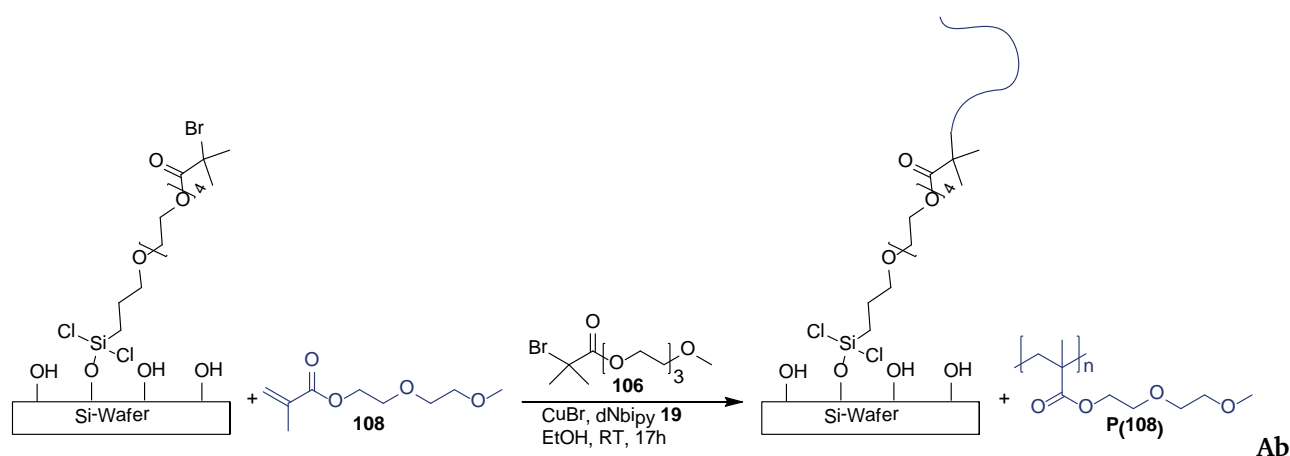


Abbildung 6.74: Schematische Darstellung der oberflächeninitiierten ATRP von MEO₂MA **108** an Si-Wafern.

Die ATRP wurde nach 17 Stunden bei einem Umsatz von 80% durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen und das frei in Lösung polymerisierte **P(108)** in *n*-Hexan gefällt (Kinetik der freien ATRP siehe Abschnitt 6.4). Es wurde für **P(108)** eine monomodale Molekulargewichtsverteilung mit einem niedrigen PDI erhalten. Das bestimmte zahlengemittelte Molekulargewicht von 15700 g/mol stimmte sehr gut mit der über ¹H-NMR bestimmten Kettenlänge von 15000 g/mol überein. In Tabelle 6.12 sind neben der Molekulargewichtsverteilung des freien **P(108)** auch die mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken des gepfropften Polymers zusammengefasst.

Tabelle 6.12: Molekulargewichte und PDIs der freien Polymere **P(108)** sowie die über Ellipsometrie ermittelte Schichtdicke und Pfropfdichte des gepfropften Polymers **P(108)@Si-Wafer**.

#	B-PEG4-d@Si-Wafer	P(108)
M _n [g/mol]	-	1,57•10 ⁴
M _w [g/mol]	-	2,01•10 ⁴
PDI	-	1,28
P(108)@Si-Wafer		
Schichtdicke L [nm]	4,6 ± 0,1	26,0 ± 0,4 ¹
RMSE	0,801	2,263
Pfropfdichte σ [nm ⁻²]	-	1,18

¹die Dichte von **P(108)** ist nicht bekannt, sodass die Dichte von P(MMA) (1,19 g/mol) angenommen wurde.

Für die ellipsometrische Schichtdickenbestimmung wurde für die gepfropften Polymere ein Brechungsindex von 1,55 angenommen. Die Schichtdicke der mit den Polymeren funktionalisierten Wafer **P(108)**@Si-Wafer war höher im Vergleich zu B-PEG4-d@Si-Wafer. Die Schichtdicke von B-PEG4-d@Si-Wafer betrug 4,6 nm und die **P(108)**@Si-Wafer zeigte eine Steigerung der Schichtdicke auf 26,0 nm. Über Gleichung 6.3 wurde eine Pfropfdichte von $1,18 \text{ nm}^{-2}$ berechnet, sodass auch hier von einer Polymerbürste ausgegangen werden kann.

6.4.3 Oberflächenfunktionalisierung durch SI-ATRP mit anschließender Radikaltransferpolymerisation

Um den Einfluss beider Polymere (**P(108)** und **P(110)** bzw. **P(110-co-14)**) an der Si-Waferoberfläche auf die Schichtdicke zu überprüfen, wurden die Si-Wafer in 4 Schritten mit beiden Polymeren gepfropft (Abbildung 6.75). Die gewonnenen Ergebnisse erlaubten Rückschlüsse auf das Verhalten der beiden Polymerschalen auf den SiO_2 -Partikeln zu ziehen.

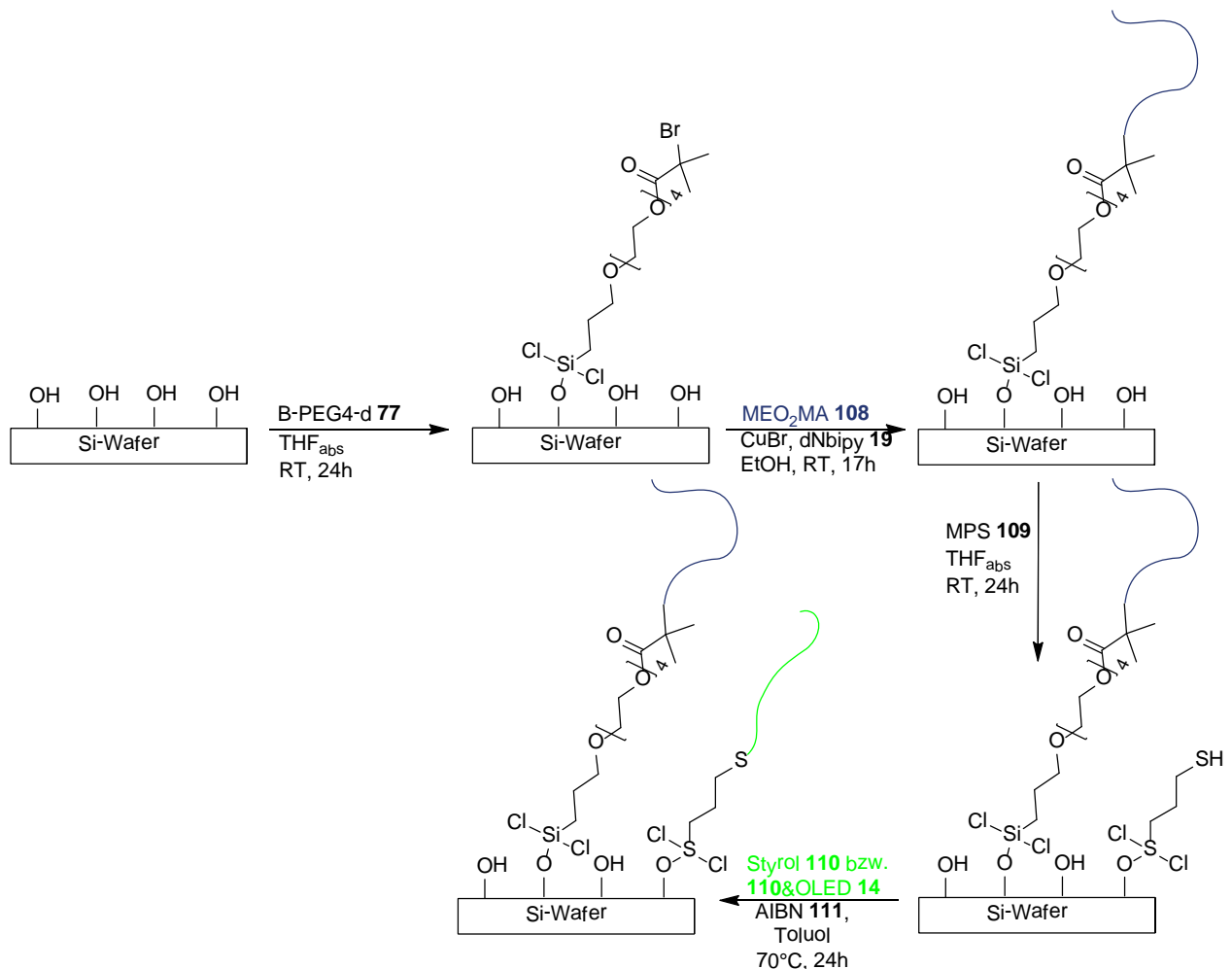


Abbildung 6. 75: Schematische Darstellung der durchgeführten Synthesesequenz zur Herstellung von mit **P(108)** und **P(110)** bzw. mit **P(110-co-14)** modifizierten Si-Wafern.

Die Modifizierung der Si-Waferoberfläche wurde analog der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Arbeitsvorschriften durchgeführt. Die Si-Waferoberfläche wurde zunächst mit B-PEG4-d 77 und anschließend mit **P(108)** modifiziert. Das freie Polymer wurde abgetrennt und mittels GPC analysiert. Die Schichtdicke des gepfropften **P(108)** wurde mittels Ellipsometrie bestimmt. Im nächsten Schritt wurden die Si-Wafer mit MPS **109** funktionalisiert und anschließend in der radikalischen Polymerisation von Styrol **110** bzw. der Co-Polymerisation von **110** mit **14** verwendet. Auch in diesem Schritt wurden die freien Polymere abgetrennt und deren Molekulargewichtsverteilungen und Schichtdicken bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.13 zusammengefasst.

Tabellen 6.13: Zusammenfassung der Molekulargewichte und PDIs der freien Polymere **P(108)**, **P(110)** und **P(110-co-14)** sowie die über Ellipsometrie ermittelte Schichtdicke des gepfropften Polymers **P(108)@Si-Wafer**, **P(110)@Si-Wafer** und **P(110-co-14)@Si-Wafer**.

Freies Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	Gepfropftes Polymer	Schichtdicke L [nm]	RMSE
P(108)	$1,57 \cdot 10^4$	$2,01 \cdot 10^4$	1,28	P(108)@Si	$26,0 \pm 0,4^1$	2,263
				P(108)&109@Si	$25,2 \pm 0,3$	1,452
P(110)	$6,19 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^4$	1,74	P(110)@Si	$12,6 \pm 0,1$	0,639
P(108)	$1,51 \cdot 10^4$	$1,90 \cdot 10^4$	1,26	P(108)@Si	$26,2 \pm 0,4^1$	2,252
				P(108)&109@Si	$25,4 \pm 0,3$	1,477
P(110-co-14)	$4,45 \cdot 10^3$	$6,82 \cdot 10^4$	1,53	P(110-co-14)@Si	$18,3 \pm 0,2$	1,110

Wie schon im vorangegangenen Kapitel gezeigt, geschieht das Pfropfen der ersten Schale unter kontrolliert radikalischen Bedingungen. Es wurden reproduzierbare Schichtdicken von 26 nm erhalten. Die leichte Abnahme in der Schichtdicke von 26 auf 25 nm, in der Folge der MPS-Funktionalisierung, kann auf die Hydrophobisierung der Si-Waferoberfläche begründet werden. Das Einbringen der zweiten Polymerfunktion auf die Oberfläche führt zu einer deutlichen Reduktion der Schichtdicke. Diese ist auf die Kollabierung der ersten Polymerschale zurückzuführen, die durch das Einbringen der stark hydrophoben zweiten Schale ihre gestreckte Form aufgeben und strukturell zusammen brechen.

Interessanter Weise war die Abnahme der Schichtdicke bei dem Co-Polymer deutlich geringer. Wie in Abschnitt 6.2.3.3 gezeigt, war der Einbau des OLED-Chromophors in die Polymerkette begünstigt. Die sterisch anspruchsvolle und raumerfüllende Seitenkette des Chromophors könnte für die geringere Abnahme verantwortliche sein.

6.5 Untersuchung der freien ATRP und der Vergleich mit den SI-ATRPs

Die freie ATRP wurde unter identischen Bedingungen wie die oberflächen-initiierten ATRPs an den 10 und 30 nm großen SiO₂-Partikeln durchgeführt. Als Initiator wurde das in Abschnitt 6.1.3 synthetisierte **106** verwendet. Die Ermittlung der kinetischen Daten der freien ATRP ermöglichte ein besseres Verständnis der oberflächen-initiierten ATRPs bezüglich des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes und der Reaktionskontrolle.

Die Kinetiken der freien ATRP wurden sowohl mit einem M/I-Verhältnis von 100/1 als auch mit einem M/I-Verhältnis von 200/1 bei einer Konzentration des Monomers in Ethanol von 1 M bzw. 2 M durchgeführt. Hierfür wurde in einem Schlenkkolben die Monomer-Initiator-Mischung bei Raumtemperatur vorgelegt und die Polymerisation durch die Zugabe des Katalysatorsystems CuBr/dNbipy gestartet. Die NMR-Spektroskopische Verfolgung der freien Kinetiken wurde mit einer identischen Ethanol-Unterdrückung sowie Pulssequenz zu den Partikel-Kinetiken aufgenommen. Aufgrund der schlechten Signalform war (wahrscheinlich durch die niedermolekularen Radikale in Lösung) keine online Verfolgung der Kinetik mittels NMR nicht möglich. Alle 30 Minuten wurde daher eine Probe mit einem Volumen V=0,1 mL aus den Polymerisationen entnommen und die Reaktion durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen. Zu den NMR-Proben wurden je eine Benzol- (interner Standard für die Auswertung) und DMSO-Kapillare (Lock-Substanz) zugegeben.

In Abbildung 6.76 ist das Zeit-Umsatz-Diagramm sowie die semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit für die freie ATRP mit einem M/I-Verhältnis von 100/1 und in Abbildung 6.77 für die freie ATRP mit einem M/I-Verhältnis von 200/1 gezeigt.

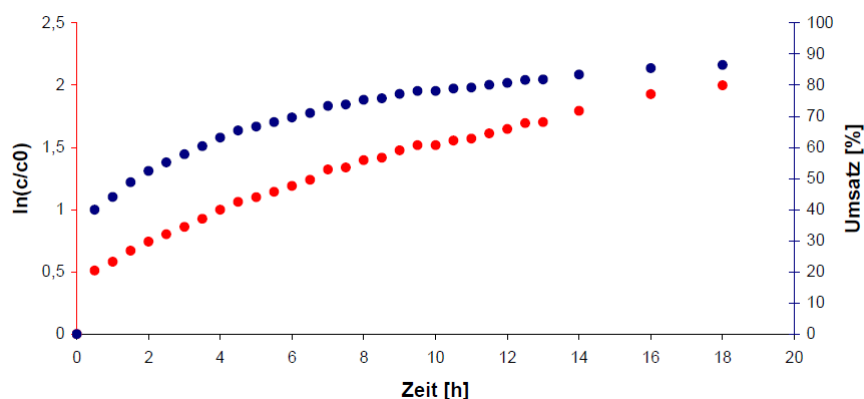


Abbildung 6.76: Umsatz-Zeit-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der mit **106** initiierten freien ATRP mit einem M/I-Verhältnis von 100/1.

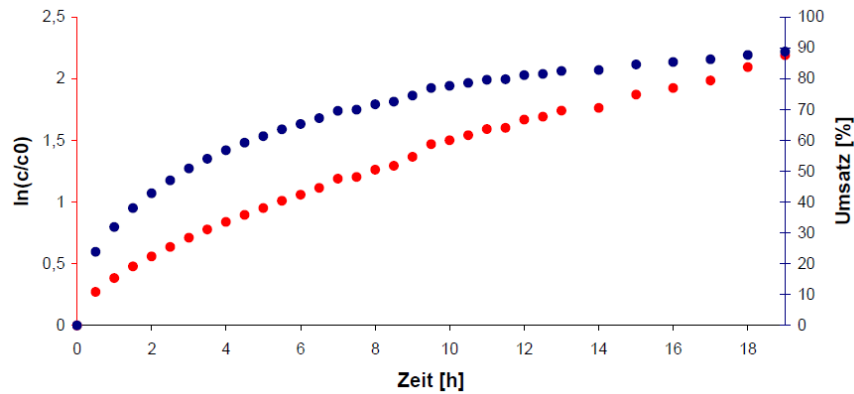


Abbildung 6.77: Umsatz-Zeit-Kurve (blau) und semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit (rot) der mit **106** initiierten freien ATRP mit einem M/I-Verhältnis von 200/1.

Beide Kinetiken zeigten einen für die ATRP typischen linearen Verlauf von $\ln(c/c_0)$ gegen die Zeit. Das bedeutete, dass die freie ARTP von MEO₂MA **108** bis zu hohen Umsätzen (90%) kontrolliert-radikalisch abläuft. Der Vergleich der Umsatz-Zeit-Kurven zeigte (Abbildung 6.78; schwarz: 10 nm SiO₂ und rot: 30 nm SiO₂), dass

- a) die oberflächeninitiierten Polymerisationen langsamer ablaufen als freie
- b) allen oberflächeninitiierte Polymerisationen gleich schnell ablaufen (Ausnahmen 30 nm SiO₂ mit M/I= 100/1)

Diese Beobachtungen ließen den Schluss zu, dass die oberflächeninitiierte Polymerisation rein diffusionskontrolliert verläuft. Der Initiator war auf der Partikeloberfläche immobilisiert, sodass das Monomer erst zu dieser Oberfläche diffundieren musste. In der freien Polymerisation waren sowohl Monomer als auch Initiator in Lösung ähnlich mobil, was zu den beobachteten unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten führte. Eine Ausnahme bildete die ATRP an den 30 nm SiO₂ mit einem M/I-Verhältnis von 100/1. Hier war die oberflächen-initiierte Polymerisation vergleichbar mit der freier ATRP eines M/I-Verhältnisses von 100/1. Die Partikel sedimentierten aber, wie in Abschnitt 6.3.2 beschrieben, bereits während der Polymerisation ab einem Umsatz von ca. 60%.

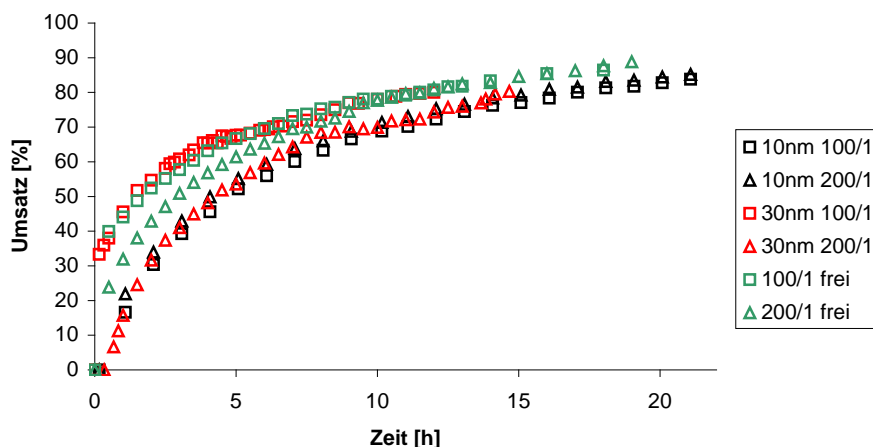


Abbildung 6.78: Vergleich der Umsatz-Zeit-Kurven zwischen den oberflächeninitiierten ATRPs an 10 und 30nm SiO₂-Partikeln (schwarze Kurven: 10nm; rote Kurven: 30nm) mit jeweils M/I-Verhältnissen 100/1 und 200/1 (Quadrate: 100/1; Dreiecke: 200/1) und der freien ATRP (grüne Kurven).

6.6 Vergleich der flachen Substrate mit den SiO₂-Partikeln

Die in Abschnitt 6.4 ermittelten Schichtdicken der einzelnen Syntheseschritte zur Herstellung von bifunktionellen flachen Substraten können in erster Näherung auf die gekrümmten Oberflächen der Silika-Partikel übertragen werden. Die Schalendicken auf den Si-Wafern entsprachen der Ausdehnung der Polymerschale um die Partikel und gaben in Kombination zu den TEM-Bildern eine gute Beschreibung des Kern-Schale-Systems wieder. Die Schalendicken der ersten Funktionalisierung der SiO₂-Partikel mit B-PEG4-a **75** konnte wegen des hohen Kontrastes des Brom-Atoms im Silan nicht eindeutig bestimmt werden. Die ellipsometrischen Messungen ergaben für die Schalendicke der mit **75** modifizierten Si-Wafer einen Wert von 4,6 nm. Dieser Wert stand im Einklang mit der durch die Bindungsabstände im Molekül **75** resultierenden maximalen Ausdehnung von 3,22 nm. Für die Berechnung wurden die in Tabelle 6.14 aufgeführten Bindungsabstände verwendet^[207].

Tabelle 6.14: Zusammenfassung der relevanten Bindungsabstände^[207].

Bindungstyp	Bindungsabstand [pm]
C(sp ³)-C(sp ³)	154
C(sp ³)-Si	188
C(sp ³)-O	143
C(sp ³)-Br	194
O-Si	177

In den TEM-Aufnahmen nahmen die 10 nm Basispartikel zusammen mit der P(MEO₂MA)-Schale, bestehend aus 80 Wiederholungseinheiten, einen Durchmesser von ca. 30 nm ein. Die Polymer-Schale besaß somit einen Radius von etwa 10 nm. Dieser Wert beschrieb lediglich die durch die Trocknung kollabierte Polymerkette und spiegelte nicht die in Lösung vorliegende Schalendicke wieder. Ellipsometrische Messungen der lokalen Schichtdicken der mit **P(108)**-gepfropften Si-Wafer lieferten einen Wert von 26 nm^[250]. Die Veränderung der Schichtdicke durch das Einbringen des Silans MPS **109** und der damit verbunden leichten Kollabierung der **P(108)**-Schale durch die Hydrophobisierung der Oberfläche, konnte mikroskopisch nicht beobachtet werden, da die relative Veränderung sehr gering waren. Ellipsometrisch konnte eine minimale Veränderung der Schichtdicke von 1 nm beobachtet werden. Ebenfalls war eine Abschätzung der Schichtdicke der mit **P(110)** bzw. dem Co-Polymer **P(110-co-14)** funktionalisierten Partikel-Oberfläche schwierig. Die Partikel bildeten größere Zusammenschlüsse mit einer Separation der beiden Polymere. Zudem würde die P(MEO₂MA)-Schale durch das deutlich unpolare **P(110-co-14)** kollabieren. Die Schichtdicken-Bestimmung auf den Si-Wafern bestätigte diese Annahme. Es wurde für die mit **P(108)** und **P(110)** modifizierten Si-Wafer eine Schichtdicke von 12,6 nm gemessen. Die Schichtdicke der mit **P(108)** und **P(110-co-14)** modifizierten Si-Wafer betrug 18,7 nm. Diese Differenz könnte durch die sterisch anspruchsvolle Seitenkette im Co-Polymer kommen, die eine andere Konformation der Polymerkette erzwingt.

7. Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Entwicklung einer funktionalen und möglichst Tensid-armen oder gar Tensid-freien Dispersion auf der Basis von SiO₂-Partikeln, welche sich mit einem Eigenschaftskollektiv versehen lassen, das für Tinten zum Drucken von OLEDs erforderlich ist. Die Partikel tragen zwei unterschiedliche Polymerketten an der Oberfläche: Die erste Polymerschale sorgt für eine ausreichende Stabilisierung der Partikel während der weiteren Syntheseschritte durch den sterischen Anspruch der Polymerketten. Die zweite Polymerschale trägt die eigentliche Funktionalität für den Anwendungsbereich.

Die einzelnen Teilziele dieser Arbeit lassen sich in den folgenden Punkten zusammenfassen:

A) Synthese verschiedener Spacer für die Oberflächenmodifizierung

Die Silan-Spacer wurden nach dem in Abbildung 7.1 gezeigten Schema **Ak-Spacer-R** konzipiert und synthetisiert. Die Gruppe Ak steht für eine Ankergruppe, von welcher die Polymerisation gestartet werden kann. Es konnten nach intensiver Optimierung Silane mit Ankergruppen für eine oberflächen-initiierte ATRP (B-PEG4-a **75**) und für eine radikalische Polymerisation (MPS **109** und E-C3-a **96**) erfolgreich für die Oberflächenmodifizierung verwendet werden.

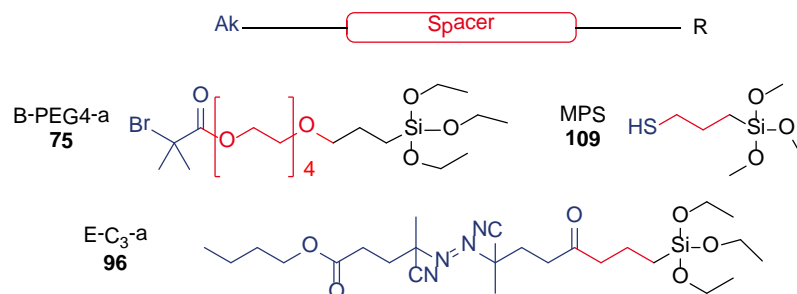


Abbildung 7.1: Allgemeine Spacer-Struktur und die Silane für eine erfolgreiche Oberflächenmodifizierung.

B) Synthese der bifunktionellen Kern-Schale-Partikel

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass es möglich ist, bifunktionelle Silika-Nanopartikel herzustellen, welche konsequent ohne die Zugabe von Tensiden stabil in Dispersion gehalten werden. Die Stabilisierung der Partikel basiert auf einem komplexen Zusammenspiel zwischen Partikelgröße, sterischer Stabilisierung durch eine sehr polare Polymerkette und die Destabilisierung durch das Einbringen von unpolaren und hydrophoben Molekülen oder Polymeren. Es konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von stabilen bifunktionellen Kern-Schale-Systemen eine Stabilisierung der Partikel vom ersten Modifikationsschritt an benötigt. Jede weitere Veränderung der Partikeloberfläche hatte einen Einfluss auf die Stabilität der Dispersion. Es war möglich eine stabilisierte Partikeldispersion ohne zusätzliche Tenside herzustellen, welche

bifunktionelle SiO₂-Partikel der durchschnittlichen Größe von 10 nm enthält. Die Erhöhung des Partikel-Durchmessers auf 30 nm führte zu keiner stabilen Dispersion der bifunktionellen Kern-Schale-Partikel.

i) 10 nm SiO₂-Partikel

Ausgehend von der kommerziell erhältlichen wässrigen und stark basischen SiO₂-Dispersionen Levasil 300/30 wurde zunächst ein Wechsel des Mediums von Wasser zu Ethanol durch eine Azeotrop-Destillation unter sauren Bedingungen vorgenommen. Die erhaltenen Dispersionen sind Langzeit lagerstabil (über 1-2 Jahre hinweg).

Die erste Funktionalisierung der Partikel mit 0,5 Gruppen/nm² (entsprechend einer Oberflächenbedeckung von 15,5%) des ATRP-Spacers B-PEG4-a **75** war äußerst erfolgreich, was u.a. mit ATR-IR-Spektroskopie und TGA-Analysen sowie bildgebenden Verfahren (TEM) bewiesen werden konnte. Die oberflächeninitiierte ATRP wurde mit Diethylenoxid-monomethylethermethacrylat (MEO₂MA **108**) als Monomer für die sterische Stabilisierung der Partikel durchgeführt. Die oberflächeninitiierte Polymerisation konnte mittels verschiedener Verfahren (ATR-IR, TGA, TEM) verifiziert und bewiesen werden.

Der Aufbau der zweiten funktionellen Polymer-Schale erfolgte in analogen Schritten zum Aufbau der **P(108)**-Schale. In einem ersten Schritt wurde die Partikel-Oberfläche mit einem Silan MPS **109** funktionalisiert. Durch die entsprechende Ankergruppe konnte die Co-Polymerisation von Styrol **110** und dem OLED-Chromophor **14** an der Partikeloberfläche stattfinden. Diese Strategie war jedoch nicht erfolgreich und führte ausschließlich zu einer irreversiblen Sedimentation der Partikel. Die Co-Polymerisation von Styrol **110** und dem OLED-Chromophor **14** konnte an den gleichzeitig mit B-PEG4-a **75** und E-C₃-a **96** funktionalisierten Partikeln erfolgreich realisiert werden.

Es wurde eine stabile Dispersion von Kern-Schale-Partikel mit 85% verbrennbaren Materials erhalten. Die Copolymer-Schale um die Partikel kann durch verschiedene Methoden nachgewiesen werden. TGA-Analysen zeigen, dass 5% des Co-Polymeres **P(110-co-14)** auf der Oberfläche vorhanden sind. DSC-Messungen zeigen die charakteristischen T_Gs der beiden Polymere bei -37°C für **P(108)** und 134°C für **P(110-co-14)**. Diese Menge des Co-Polymeres ist bereits ausreichend für die notwendige Fluoreszenz.

ii) 30 nm SiO₂-Partikel

Der Wechsel des Lösungsmittels bei den 30 nm Basispartikeln gestaltete sich etwas komplexer. Zur Stabilisierung der größeren SiO₂-Partikeln wurde schließlich ein Wasser-Ethanol-Gemisch in Verhältnis von 1:3 (v/v) etabliert. Die erhaltene Dispersion wurde analog zu den 10 nm SiO₂-

Partikeln mit dem ATRP-Silan **75** modifiziert und in einer oberflächeninitiierte ATRP mit MEO₂MA **108** eingesetzt.

Der Erfolg der Co-Polymerisation von Styrol **110** und dem OLED-Chromophor **14** an den mit B-PEG4-a **75** und E-C₃-a **96** funktionalisierten 10 nm Partikeln konnte teilweise auf die größeren 30 nm Partikel übertragen werden. Innerhalb weniger Minuten konnte während der Co-Polymerisation von Styrol **110** und dem OLED-Chromophor **14** eine Klärung der zuvor milchigen Dispersion und die Bildung eines Feststoffes beobachtet werden. Es zeigte sich, dass alle Partikel durch den Feststoff aus der Dispersion gefällt wurden. Die Herstellung einer stabilen bifunktionellen Partikel-Dispersion war auf Basis von 30 nm SiO₂-Partikel nicht möglich. Es konnte lediglich gezeigt werden, dass beide Polymere auf die Partikel-Oberfläche gepropft wurden.

C) Übertragung auf flache Substrate

Die Übertragung der einzelnen Schritte auf flache Si-Wafer bietet zum einen den Vorteil, dass Informationen bezüglich der Schichtdicke einfach zugänglich sind. Zum Anderen können über das freie Polymer Rückschlüsse auf das gepropfte Polymer an der Oberfläche bezüglich Molekulargewichtsverteilung erhalten werden. In erster Näherung ist somit eine Abschätzung des auf die Silika-Partikel gepropften Polymers möglich.

Die Untersuchungen der freien Polymere sowohl in den durchgeführten ATRPs von MEO₂MA **108** als auch in den radikalischen Polymerisationen von Styrol **110** und dem OLED-Chromophor **14** zeigten, dass sehr einheitliche Polymere mit reproduzierbaren Ergebnissen erhalten werden. Die ermittelten Schichtdicken geben ein realistisches Bild der Polymere an der Oberfläche wieder. Die Polymerisation von MEO₂MA an der Waferoberfläche ergibt eine Steigerung der Schichtdicke im Vergleich zu den mit B-PEG4-a **75** funktionalisierten Si-Wafern von 20 nm. Die postulierte Veränderung der ersten Polymerschale an den SiO₂-Partikeln durch das Einbringen des hydrophoben zweiten Polymers in Folge einer (Teil)-Kollabierung konnte an Hand der Si-Wafer bestätigt werden. Die Polymerisation von Styrol **110** bzw. die Copolymerisation von Styrol **110** mit dem OLED-Chromophor **14** führte zu einer Reduktion der Schalendicke auf dem Si-Wafer von 50% bzw. 25%.



8.Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse auf dem Gebiet der Stabilisierung von oberflächenmodifizierten Silika-Nanopartikeln eröffnet für deren Anwendung neue Möglichkeiten. Der bewusste Verzicht auf Tenside ermöglicht die Verwendung von SiO₂-Partikeln z.B. im Bereich der organischen Elektronik, jedoch sind basierend auf den erhaltenen Ergebnissen weitere Entwicklungen notwendig.

I) Stabilisierung von größeren SiO₂-Partikeln

Die Stabilisierung von bifunktionellen Kern-Schale-Partikeln mit einem höheren Durchmesser als 10 nm war am Ende dieser Arbeit noch nicht zufriedenstellend. Mögliche Ansatzpunkte, um die Stabilität der größeren Partikel zu ermöglichen, bestehen zum einen in der schrittweisen Erhöhung der Kettenlänge der ersten Polymerschale, bis zu dem Punkt, an welcher die sterische Stabilisierung der ersten Schale der einsetzenden Kollabierung durch die zweite Polymerschale überwiegt. Hierfür müssten weitere Experimente bezüglich des idealen M/I-Verhältnisses der ATRP von MEO₂MA durchgeführt werden. Ein anderer Ansatz zur Verbesserung der Stabilität beruht auf der Variation des Bedeckungsgrads der Silane an der Oberfläche. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Bedeckungsgrad von 15,5%, entsprechend 0,5 Gruppen/nm² der Silane angestrebt. Die Erhöhung des Bedeckungsgrads des Silans B-PEG4-a **75** für die erste Polymerschale (oberflächeninitiierte ATRP) bei konstantem bzw. reduziertem Bedeckungsgrad für das Silans für der zweiten Polymerschale (E-C₃-a **96**) könnte die Stabilität erhöhen.

II) Erhöhung des Anteils der hydrophoben zweiten Polymerschale

Die Erhöhung des Anteils der hydrophoben zweiten Polymerschale ist ein wichtiger Optimierungsschritt. Während des Verfilmungsprozesses soll eine Phaseninversion stattfinden. Das bedeutet, dass die polare erste Polymerschale durch das Verdampfen des Lösungsmittels und innerhalb der hydrophoberen zweiten Polymerschale kollabiert. Dadurch wäre die Polarität des gebildeten Film herabgesetzt und die Möglichkeit des Aufbaus von Mehrschichtigen-Systemen gegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Styrol als unpolares Monomer verwendet, welches einen sehr großen Polaritätsunterschied zu dem Monomer der ersten Polymerschale aufweist. Die Verwendung eines weniger unpolaren Monomers, wie z.B. MMA könnte die Kollabierung der ersten Polymerschale während der Polymerisation verringern. Dadurch könnte der Anteil der hydrophoberen Polymerschale erhöht werden.

III) Übertragung des Prinzips auf andere Bereiche

Die Anwendung der stabilen Partikeldispersion als Drucktinte im Bereich der druckbaren organischen Elektronik, im Speziellen im Bereich der druckbaren OLEDs, stand im Fokus dieser Arbeit. Aber auch andere Bereiche der organischen Elektronik könnten auf Basis des hier etablierten Systems umgesetzt werden. Denkbare Anwendungsgebiete wären z.B. druckbare Feldtransistoren (OFETs) oder Solarzellen. Hierfür müsste lediglich die zweite Polymerschale mit einem entsprechenden Monomer, speziell für den Anwendungsbereich, copolymerisiert werden. Die zweite Polymerschale muss nicht zwingend aus einem Copolymer aufgebaut sein. Gerade im Gebiet der organischen Elektronik ist eine Vielzahl an Polymeren bekannt, welche die benötigten charakteristischen Eigenschaften mitbringen, welche für den gewünschten Anwendungsbereich notwendig sind.

IV) Untersuchung der Verfilmungseigenschaften

Über die letztendlichen Anwendungsbereiche entscheidet auch die Verfilmbarkeit des entwickelten Systems. Hierfür müssten die Dispersionen zunächst in Spincoating-Experimenten zu dünnen Filmen verarbeitet und die erhaltenen Schichten bezüglich der Schichtdicke, Homogenität der Filme und die Möglichkeit mehrschichtige Systeme aufzubauen untersucht werden. In weiteren Experimenten müssen die Dispersionen mit Druckmaschinen prozessiert und letztendlich die geeignete Viskosität für den Druckprozess ermittelt werden.

V) Bau einer Modell-OLED und Lebenszeitmessungen

Im letzten Schritt zur Etablierung der Drucktinte im Bereich der organischen Elektronik ist die Entwicklung und der Bau einer Modell-OLED unumgänglich und notwendig. An Hand dieser OLED könnten neben der prinzipiellen Gangbarkeit auch ferner der Einfluss von SiO₂-Partikeln auf die Lebenszeit und Lichtausbeute einer OLED ermittelt werden.





9. Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Anmerkungen

Chemikalien und wasserfreie Lösemittel

Alle verwendeten Chemikalien wurden über den Chemikalienfachhandel bezogen (bevorzugt Sigma Aldrich, ACROS, Fluka, Alfa Aesar, ABCR). Die Lösungsmittel THF, Toluol und *n*-Hexan wurden über Natrium/Benzophenon abdestilliert. Ethanol wurde über Magnesium abdestilliert oder mit einem Wassergehalt <50 ppm kommerziell erworben. DMF, DMSO, Aceton wurden über Molekularsieb mit einem Wassergehalt <50 ppm kommerziell erworben.

Die Monomere MEO₂MA, HEMA und Styrol wurden durch Filtration über basisches Aluminiumoxid entstabilisiert und bei -20°C gelagert. Vor jeder Reaktion wurden die Monomere entgast.

Schutzgas

Als Schutzgas wurde Argon der Qualität 5.0 (Air Liquide) mit Standard- Schlenktechnik verwendet. Alternativ wurde in einer Glovebox der Firma MBraun Unilab-System mit Stickstoff 5.0 (Air Liquide) gearbeitet.

Silika-Dispersionen

Die Silika-Dispersionen Levasil 300/30 und Levasil 100/30 wurden über die Firma H.C. Strack bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Silizium-Wafer

Die Silizium-Platten mit 124,2- 125,6 mm Durchmesser und 590-660 μm Dicke wurden von der Firma Siltron Inc. bezogen und mit einem Diamant-Stift in 1,5x3,0 cm große Streifen zugeschnitten.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur qualitativen Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelfertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma Merk verwendet (Schichtdicke 0,2 mm). Die Chromatogramme wurden zunächst unter einer UV-Lampe (254; 366 nm) untersucht und anschließend mit einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung entwickelt. Nach Erhitzen mit einem Heißluftfön wurde überschüssiges Kaliumpermanganat in einem Wasserbad abgewaschen.

Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

Für die Aufnahme von NMR-Spektren wurden Spektrometer des Typs ARX 300 und DRX 500 der Firma Bruker verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard ($\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm). Die Angaben der Feinstrukturen

der Protonen-Signale wurden wie folgt abgekürzt: „s“ für Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplett, „m“ für Multipllett, „dd“ für Doppeldublett usw. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Software Topspin, Version 2.1 der Firma Bruker.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen wurden mit dem Gerät Mettler Toledo durchgeführt. Dabei wurden die Wärmestromänderung mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min gemessen. Die Phasenübergänge wurden mit Hilfe der Software STAR° SW 10.00 aus den Wendepunkten der Wärmestromänderungskurve ermittelt.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Messungen erfolgten bei einer Polymerkonzentration von 0,5 bis 1,5 mg/mL in THF mit Toluol als interne Referenz und einer Flussrate von 1mL/min. Für die Messungen wurde ein Säulensatz (SDV 10³, SDV 10⁴, SDV 10⁵) der Firma PSS verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Waters UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 254 nm, sowie einem 1260 RID Brechungsindex-Detektor. Die Kalibration erfolgte für alle Messungen jeweils mit Polystyrol-Standard niedriger Polydispersitäten der Firma PSS. Die GPC-Spektren wurden mit dem Programm PSS WinGPC Unity ausgewertet.

Ellipsometrie

Die Bestimmung der Schichtdicke der oberflächenfunktionalisierten Si-Wafern erfolgte am Imaging Ellipsometer EP³. Der Einstrahl- und Detektionswinkel (θ) wurde zwischen 40° und 80° in 1° Schritten variiert, bei einer Wellenlänge des einstrahlenden Lichtstrahls (λ) von 658 nm. Mit der CCD Kamera wird der veränderte Polarisationszustand des reflektierenden Lichtstrahls detektiert und mit der Accuration EP⁴modelling Software die apparenten Schichtdicken (d) erhalten, die wie folgt berechnet werden:

$$d = \frac{l}{2\sqrt{n_{D2}^2 - n_{D1}^2 \sin^2 Q}} \quad (9.1)$$

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Es wurde das Transmissionselektronenmikroskop vom Typ 902 (Firma LEO), mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV und einer Slow-Scan- Digitalkamera (1024x1024 Bildpunkte) eingesetzt.

Zur Untersuchung von Einzelpartikeln wurden die wässrigen oder ethanolischen SiO₂-Dispersionen zunächst auf etwa 0,01 Vol.-% mit Ethanol verdünnt. Aus dieser Lösung wurden Niederschläge der

Partikel zur Untersuchung im TEM hergestellt, in dem ein Tropfen bei Raumtemperatur auf ein mit Kohlenstofffilm beschichteten Kupfernetzchen (Plano) eingetrocknet wurde.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Etwa 10 mg Probe wurden eingewogen und im Gerät TGA Q 500 (TA Instruments) in einem Luftstrom von 60mL/min mit einer Heizrate von 10 K/min von Raumtemperatur auf 700°C aufgeheizt. Der gemessene Massenverlust wurde mit dem Programm Universal Analysis (TA Instruments) ausgewertet.

Apparatur zur Funktionalisierung der Si-Wafer

Der Wafer wurde in die Apparatur mit einem höhenverstellbaren Kolben eingespannt und auf den oberen Schliff des Schlenkrohrs gesetzt. Durch den seitlichen Schliff wurden die Reaktanten und Lösungsmittel zudosiert.

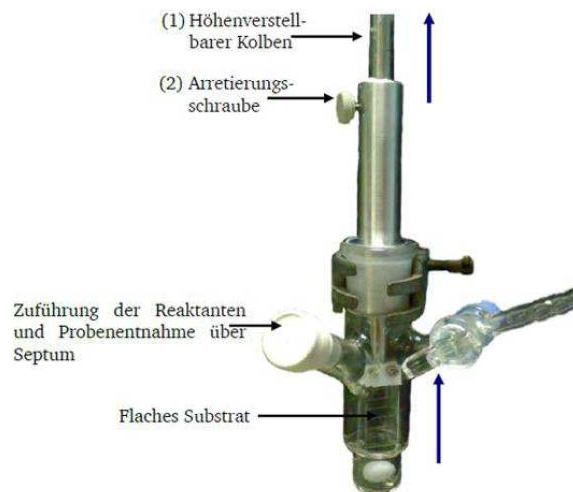


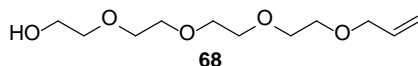
Abbildung 9.1: Verwendete Apparatur zur Funktionalisierung der Si-Wafer.

9.2 Synthese der Niedermolekularen Verbindungen

9.2.1 Synthese der Spacer-Silane

9.2.1.1 Synthese der ATRP-Spacer 75, 76, 77, 106

9.2.1.1.1 Synthese von 3,6,9,12-Tetraoxapentadec-14-en-1-ol (68)



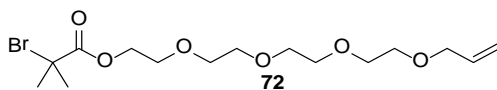
In einem 1000 mL Schlenkkolben werden 2,74 g (114,00 mmol) NaH in 360 mL THF_{abs.} suspendiert und auf 0°C gekühlt. 22,04 g (114,00 mmol, 19,68 mL) Tetraethylenglycol werden in 20 mL THF_{abs.} gelöst und langsam in die Suspension getropft. Die Reaktionslösung wird solange bei 0°C gerührt bis die Gasentwicklung abgeschlossen ist. Bei RT werden 21,00 g (174,00 mmol, 15 mL) Allylbromid in 20 mL THF_{abs.} zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 h gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 26,80 g eines gelben Produktgemisches erhalten. Die säulenchromatographische Trennung des Produktgemisches erfolgt erst mit 1 L EE und anschließend mit 2 L EE:MeOH (9:1). Es werden 12 g (45%) Produkt als ein farbloses Öl erhalten.

R_f: 0,15 (EE).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.10 – 5.59 (m, 1H), 5.34 – 4.89 (m, 2H), 3.96 (d, *J*=5.6, 2H), 3.76 – 3.36 (m, 18H), 2.96 (s, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 134.70, 116.98, 72.51, 72.13, 70.55, 69.36, 61.59.

9.2.1.1.2 Synthese von 3,6,9,12-Tetraoxapentadec-14-enyl 2-bromo-2-methylpropanoate (72)



In einem 250 mL Schlenkkolben werden 7,56 g (32,20 mmol) 3,6,9,12-Tetraoxapentadec-14-en-1-ol **68** und 6,00 g (88,00 mmol) Imidazol in 40 mL THF_{abs.} vorgelegt und unter rühren gelöst. In einem weiteren 100 mL Schlenkkolben werden 5,39 g (32,3 mmol) α-Brombuttersäure und 4,09 g (32,3 mmol, 2,77 mL) Oxalylchlorid in 20 mL THF_{abs.} vorgelegt und mit einem Tropfen DMF versetzt. Die Reaktionsmischung wird solange bei RT gerührt, bis die Gasentwicklung abgeschlossen ist und anschließend in den 250 mL Schlenkkolben gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

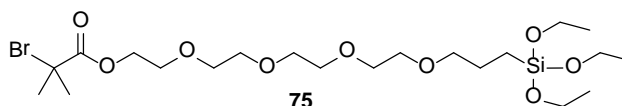
Nach der säulenchromatographischen Trennung des Produktgemisches mit EE werden 10,4 g (84%) Produkt, als ein farbloses Öl erhalten.

R_f: 0,63 (EE)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.05 – 5.69 (m, 1H), 5.35 – 4.99 (m, 2H), 4.42 – 4.18 (m, 2H), 4.12 – 3.90 (m, 2H), 3.88 – 3.35 (m, 16H), 1.93 – 1.86 (m, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 171.56, 134.76, 119.00, 72.18, 70.70, 70.61, 69.41, 68.72, 65.11, 55.68, 30.74.

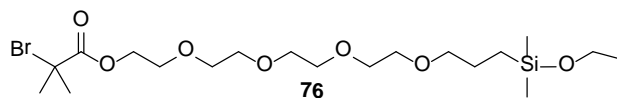
9.2.1.1.3 Synthese von 4,4-Diethoxy-3,8,11,14,17-pentaoxa-4-silanonadecan-19-yl-2-bromo-2-methylpropanoat (B-PEG4-a 75)



In einem 50 mL Schlenkkolben werden ~10 mg (0,5mol%) PtO₂ vorgelegt, 3x vorsichtig evakuiert und mit Argon gespült. 1,70 g (10,40 mmol, 1,90 mL) Triethoxysilan und 3,80 g (10,00 mmol) 3,6,9,12-Tetraoxapentadec-14-enyl 2-bromo-2-methylpropanoate **72** werden zugegeben und für 30 h bei 70°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 50°C abgekühlt und das überschüssige Triethoxysilan im HV entfernt. Der Katalysator wird durch eine inerte Filtration über 2 cm Celite entfernt und mit THF nachgewaschen. Das Lösungsmittel (und überschüssiges Triethoxysilan) wird im HV entfernt. Es wird ein bernsteinfarbenes Produkt erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.36 – 4.21 (m, 1H), 4.19 – 4.07 (m, 1H), 3.92 – 3.46 (m, 19H), 3.43 – 3.24 (m, 2H), 1.87 (s, 4H), 1.72 – 1.45 (m, 2H), 1.28 – 1.04 (m, 9H), 0.62 – 0.48 (m, 1H).

9.2.1.1.4 Synthese von 4,4-Dimethyl-3,8,11,14,17-pentaoxa-4-silanonadecan-19-yl-2-bromo-2-methylpropanoat (B-PEG4-b 76)

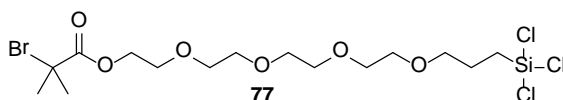


In einem 10 mL Schlenkrohr werden ~10 mg (0,5 mol%) PtO_2 vorgelegt, 3x vorsichtig evakuiert und mit Argon gespült. 3,12 g (30,00 mmol, 4,13 mL) Dimethylethoxysilan und 3,80 g (10,00 mmol) 3,6,9,12-Tetraoxapentadec-14-enyl 2-bromo-2-methylpropanoate **72** werden zugegeben und für 30 h bei 50°C gerührt und anschließend das überschüssige Triethoxysilan im HV entfernt. Der Katalysator wird durch eine inerte Filtration über 2 cm Celite abgetrennt und mit THF nachgewaschen. Das Lösungsmittel (und überschüssiges Triethoxysilan) wird im HV entfernt. Es wird ein bernsteinfarbenes Produkt erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 4.26 – 3.97 (m, 2H), 3.70 – 3.42 (m, 16H), 3.40 – 3.21 (m, 2H), 1.61 – 1.42 (m, 2H), 1.23 – 0.97 (m, 9H), 0.59 – 0.41 (m, 2H), 0.07 – -0.13 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 178.24, 79.38, 73.09 – 72.34, 72.44, 71.60, 71.22, 65.81, 65.58, 26.02, 24.61, 21.44, 20.83, 15.14, 1.03.

9.2.1.1.5 1,1,1-Trichloro-5,8,11,14-tetraoxa-1-silahexadecan-16-yl-2-bromo-2-methylpropanoat (77)

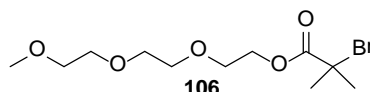


In einem 50 mL Schlenkkolben werden ~10 mg (0,5 mol%) PtO_2 vorgelegt, 3x vorsichtig evakuiert und mit Argon gespült. Es werden 1,41 g (10,40 mmol, 1,05 eq) Trichlorsilan und 3,80 g (9,91 mmol, 1,00 eq) 3,6,9,12-Tetraoxapentadec-14-enyl 2-bromo-2-methylpropanoate **72** zugegeben und über Nacht bei 70°C gerührt. Anschließend wird die Suspension auf 50°C abgekühlt und das überschüssige Trichlorsilan im HV entfernt. Der Katalysator wird durch eine inerte Filtration über 2 cm Celite abgetrennt und mit THF_{abs} nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt. Es wird ein bernsteinfarbenes Produkt in quantitativer Ausbeute erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.23\text{-}4.21$ (m, 2H), 3.75-3.30 (m, 16H), 1.94-1.46 (m, 8H), 0,89-0.77 (m, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 176.81, 71.42, 70.64, 70.55, 70.47, 70.07, 68.65, 69.79, 65.00, 55.57, 32.98, 30.67, 22.56, 20.90$.

9.2.1.1.6 Synthese von 2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-2-bromo-2methylpropanat (106)



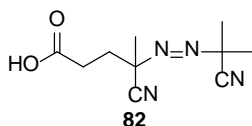
In einem 250 mL Schlenkkolben werden 5,30 g (32,30 mmol) Triethylenglycolmonomethylether und 6,00 g (88,00 mmol, 2,75eq.) Imidazol in 40 mL THF_{abs} vorgelegt und unter rühren gelöst. In einem weiteren 100 mL Schlenkkolben werden 5,39 g (32,3 mmol) α -Brombuttersäure und 4,09 g (32,3 mmol, 2,77 mL) Oxalylchlorid in 20 mL THF_{abs} vorgelegt und mit einem Tropfen DMF versetzt. Die Reaktionsmischung wird solange bei RT gerührt, bis die Gasentwicklung abgeschlossen ist und anschließend in den 250 mL Schlenkkolben gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der säulenchromatographischen Trennung des Produktgemisches mit EE werden 8,81 g (87%) Produkt, als ein farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.99 - 3.92$ (m, 2H), 3.65 - 3.55 (m, 8H), 3.55 - 3.50 (m, 2H), 3.50 - 3.42 (m, 2H), 3.30 (s, 3H), 2.02 (s, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 171,3, 72.23, 71.94, 70.67, 70.47, 70.47, 69.49, 59,04, 51.41, 33.34$.

9.2.1.2 Synthese der AIBN-Derivate 84, 96

9.2.1.2.1 Synthese von 2',4-Azo(2'-cyanopropyl)-(4-cyanopentansäure) (82)

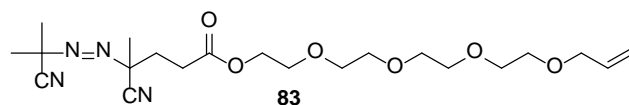


In einem 500 mL Dreihalskolben werden 56 g (0,86 mol) Kaliumcyanid und 56g (0,43 mol) Hydrazinsulfat in 600 mL Wasser suspendiert und auf 50°C temperiert. 50g (0,43 mol) mit Natriumhydrogencarbonat neutralisierte Leavulinsäure (pH~6) gelöst in 100 mL Wasser wird zusammen mit 25g Aceton über einen Tropftrichter zudosiert. Die Reaktionsmischung wird für 3 h bei 50°C gerührt und anschließend mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Mit konzentrierter HCl wird langsam pH-Wert 4 eingestellt, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Anschließend wird langsam im Überschuss Brom (ca. 45 mL) zugetropft und über Nacht gerührt. Das Überschüssige Brom wird durch Natriumhydrogensulfid vernichtet und der entstanden Niederschlag abfiltriert. Dieser wird für 30. Min in 250 mL 1 N NaOH bei Raumtemperatur gerührt und die unlöslichen Bestandteile (AIBN 13,8 g) werden abgetrennt. Die Lösung wird mit ca. 25 mL konzentrierter HCl auf pH 2 angesäuert, wobei sich das Produkt als gelbes Öl abscheidet. Eine 2. Fraktion des Produktes wird erhalten indem die ursprüngliche Reaktionslösung mit Dichlormethan (4x 100 mL) extrahiert wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und die vereinigten Produkt-Chargen aus Wasser/Methanol (5:1 v/v; 20 mL/1g) mehrfach umkristallisiert. Es werden 14,9 g (0,11 mol; 16,3%) Produkt als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.65 - 2.49$ (m, 2H), $2.48 - 2.37$ (m, 2H), 1.78 (s, 3H), 1.74 (s, 3H), 1.72 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 179.07, 118.93, 119.66, 71.57, 68.72, 33.03, 28.99, 25.38, 25.03, 23.89$.

9.2.1.2.2 Synthese von 3,6,9,12-Tetraoxapentadec-14-enyl-4-cyano-4-((2-cyanopropan-2-yl)diazenyl)propanoat (83)

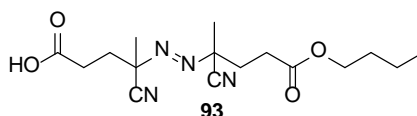


In einem 100 mL Schlenkkolben werden 3,78 g (16,1 mmol) Allyl-PEG4 und 3,0 g (44,0 mmol) Imidazol in 20 mL THF_{abs} unter Rühren gelöst. In einem weiteren 50 mL Schlenkkolben werden 3,55 g (16,1 mmol) Azosäure **82** und 2,05 g (16,1 mmol) Oxalylchlorid in 10 mL THF_{abs} gelöst und mit einem Tropfen DMF versetzt. Die Reaktionsmischung wird solange bei RT gerührt, bis die Gasentwicklung abgeschlossen ist und anschließend in den 100 mL Schlenkkolben gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der säulenchromatographischen Trennung des Produktgemisches mit EE werden 6,35 g (14,5 mmol, 90%) Produkt, als ein farbloser, niedrig schmelzender Feststoff erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.93 – 5.74 (m, 1H), 5.32 (dd, *J* = 19.3, 1.5 Hz, 1H), 5.15 (dd, *J* = 10.4, 1.5 Hz, 1H), 4.43 – 4.31 (m, 2H), 4.00 (dt, *J* = 5.7, 1.5 Hz, 2H), 3.78 – 3.69 (m, 2H), 3.68 – 3.56 (m, 10H), 3.56 – 3.50 (m, 2H), 2.53 – 2.41 (m, 1H), 2.39 – 2.27 (m, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.64 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 171.82, 135.03, 119.51, 119.93, 119.30, 72.36, 71.58, 70.87, 70.44, 69.51, 69.06, 68.65, 68.44, 66.04, 64.23, 33.30, 29.24, 25.29, 25.18, 23.93.

9.2.1.2.3 Synthese von (5-Butoxy-2-cyano-5-oxopentan-2-yl)diazenyl)-4-cyanopentansäure (93)



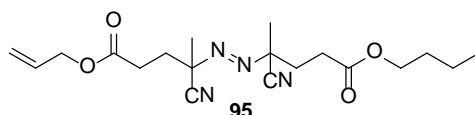
In einem 100 mL Schlenkkolben werden 5,60 g (20,0 mmol) 4,4'-Azobis(4-cyanovalerinsäure), 75 mg DMAP und 1,48 g (20,0 mmol, 1,83 mL) n-Butanol in 40 mL THF_{abs} vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Zu dieser Mischung werden langsam 4,12 g (20,0 mmol) DCC in 15 mL THF_{abs} getropft. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei RT gerührt und der entstandene Harnstoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird fast vollständig im Vakuum unter 40°C entfernt und der Rückstand in Wasser gegeben. Anschließend wird mit Dichlormethan (4x 50 mL) extrahiert und die organische Phase mit Brine (2x 50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das

Lösungsmittel wird im Vakuum unter 40°C entfernt und das erhaltene Produkt im Vakuum getrocknet. Es werden 6,8 g (94%) Produkt, als ein farbloser, niedrig schmelzender Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.11$ (t, 2H, 6.6 Hz), 2.47 (m, 8H), 1.74 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.62 (m, 2H), 1.37 (m, 2H), 0.94 (t, 3H, 9.3Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 178.4, 173.1, 114.5, 64.9, 56.5, 31.1, 30.5, 30.2, 29.4, 25.2, 23.9, 18.9, 13.8$.

9.2.1.2.4 Synthese von (Allyl-4-(5-Butoxy-2-cyano-5-oxopentan-2-yl)diazenyl)-4-cynopentanoat (95)

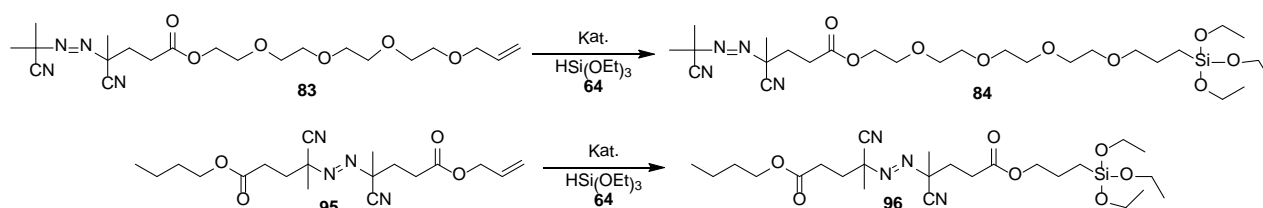


In einem 100 mL Schlenkkolben werden 6,8 g (18,7 mmol) RS-Azo2, 75 mg DMAP und 1,16 g (20,0 mmol, 1,36 mL) Allylalkohol in 40 mL THF_{abs} vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt. Zu dieser Mischung werden langsam 4,12 g (20,0 mmol) DCC in 15 mL THF_{abs} getropft. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei RT gerührt und der entstandene Harnstoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wird fast vollständig im Vakuum unter 40°C entfernt und der Rückstand in Wasser gegeben. Anschließend wird mit Dichlormethan (4x 50mL) extrahiert und die organische Phase mit Brine (2x 50mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum unter 40°C entfernt und das erhaltene Produkt im Vakuum getrocknet. Es werden 7,09 g (100%) Produkt, als ein farbloser, niedrig schmelzender Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.88$ (m, 1H), 5.25 (dd, 2H, 9.3Hz), 4.6 (d, 2H, 6.1Hz), 4.11 (t, 2H, 6.6hz), 2.47 (m, 8H), 1.74 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.62 (m, 2H), 1.37 (m, 2H), 0.94 (t, 3H, 9.3Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.1, 132.1, 118.2, 114.5, 65.9, 64.9, 56.5, 31.1, 30.5, 25.3, 25.2, 23.9, 18.9, 13.8$.

9.2.1.2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung von AIBN-Derivaten (AAV1)



In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden 5,0 mmol des entsprechenden allylierten AIBN-Derivats in 10 mL THF_{abs} vorgelegt und mit dem Katalysator versetzt. Anschließend wird das Triethoxy-Silan 64 zugegeben und die Reaktion bei der Temperatur T für den Zeitraum t gerührt.

Tabelle 9.1: Zusammenfassung der Hydrosilylierungsexperimente von 95.

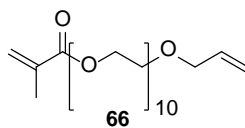
#	Kat.	eq. (Kat) [mol%]	eq. 64	Temp. [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]
1	PtO ₂	1	1,1	30	3	30
2	PtO ₂	1	1,5	30	3	20
3	PtO ₂	1	1,1	40	3	20
4	Karstedt	0,5	1,1	30	3	50
5	Karstedt	20	1,1	30	3	70
6	Karstedt	20	2,2	30	3	93
7	90	0,004 ²	1,1	30	3	45
8	90	0,004 ²	2,2	30	3	50
9	90	0,04 ³	2,2	30	3	75

Tabelle 9.2: Zusammenfassung der Hydrosilylierungsexperimente von 83.

#	Kat.	eq. (Kat) [mol%]	eq. 64	Temp. [°C]	Zeit	Umsatz [%]
1	PtO ₂	1	1,1	30	3h	--
2	PtO ₂	1	1,1	30	3d	--
3	PtO ₂	1	2,2	30	3h	20
4	Karstedt	0,5	1,1	30	3d	--
5	Karstedt	5	1,1	30	3d	--
6	Karstedt	10	1,1	30	3d	--
7	Karstedt	20	1,1	30	3d	<10
8	Karstedt	0,5	2,2	30	3d	<10
9	Karstedt	5	2,2	30	3d	<10
10	Karstedt	10	2,2	30	3d	<20
11	Karstedt	20	2,2	30	3d	<35
12	90	0,004 ²	1,1	30	3h	20
13	90	0,004 ²	1,1	30	3d	--
14	90	0,004 ²	2,2	30	3h	30
15	90	0,04 ³	2,2	30	3h	45

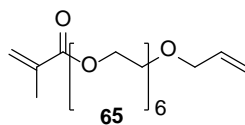
9.2.1.3 Synthese der Methacrylat-Derivate 65, 66

9.2.1.3.1 Synthese von 3,6,9,12,15,18,21,24,27-Decaoxatritriacont-32-enyl-methacrylate (66)



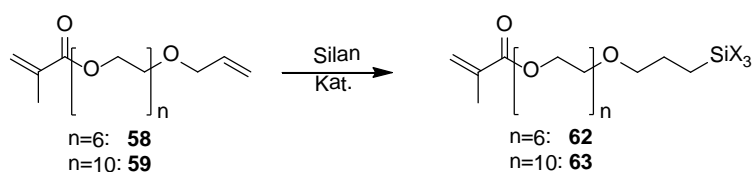
In einem 500 mL Schlenkkolben werden 0,27 g (11,4 mmol) NaH in 190 mL THF_{abs.} suspendiert und auf 0°C gekühlt. 5,99 g (11,4 mmol) Dekaoethylenglycolmethacrylate werden in 10 mL THF_{abs.} gelöst und langsam in die Suspension getropft. Die Reaktionslösung wird solange bei 0°C gerührt bis die Gasentwicklung abgeschlossen ist. Bei RT werden 2,10 g (17,4 mmol, 1,50 mL) Allylbromid in 10 mL THF_{abs.} zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 h gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die säulenchromatographische Trennung des Rohprodukts erfolgt erst mit 500 mL EE und anschließend mit 1 L EE:MeOH (9:1). Das Produkt wird als gelbliches Öl in quantitativer Ausbeute erhalten.

9.2.1.3.2 Synthese von 3,6,9,12,15,18-Hexaoxahenic-20-enyl-methacrylate (65)



In einem 500 mL Schlenkkolben werden 0,27 g (11,4 mmol) NaH in 190 mL THF_{abs.} suspendiert und auf 0°C gekühlt. 3,99 g (11,4 mmol) Hexaoethylenglycolmethacrylate werden in 10 mL THF_{abs.} gelöst und langsam in die Suspension getropft. Die Reaktionslösung wird solange bei 0°C gerührt bis die Gasentwicklung abgeschlossen ist. Bei RT werden 2,10 g (17,4 mmol, 1,50 mL) Allylbromid in 10 mL THF_{abs.} zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 h gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die säulenchromatographische Trennung des Rohprodukts erfolgt erst mit 500 mL EE und anschließend mit 1 L EE:MeOH (9:1). Das Produkt wird als gelbliches Öl in quantitativer Ausbeute erhalten.

9.2.1.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung der Methacrylat-Derivate (AAV2)



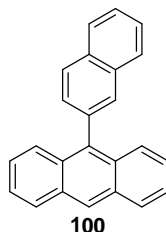
In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden 5,0 mmol der allylierten Methacrylat-Derivats in 10 mL THF_{abs} vorgelegt und mit dem Katalysator versetzt. Anschließend wird das Triethoxy-Silan **64** zugegeben und die Reaktion bei der Temperatur T für den Zeitraum t gerührt. Nach der Abtrennung des Katalysators polymerisierte das erhaltene Produkt.

Tabelle 9.3: Zusammenfassung der Hydrosilylierungsexperimente von **62,63**.

	#	Kat	eq. Kat [mol%]	Temperatur [°C]	Zeit	Umsatz
Homogen	1	Karstedt	1	90	12h	Quant.
	2		0,10	90	24h	70%
	3		1	60	10d	Quant.
	4	Speirer	1	90	3d	10
	5		0,10	90	3d	10
Heterogen	6	Pt/C	1	90	24h	Quant.
	7		0,10	90	24h	Quant.
	8		1	60	48h	Quant.
	9		0,10	60	48h	Quant.
	10		1	RT	4d	0
	11		0,10	RT	4d	0
	12	PtO ₂	1	90	6h	Quant.
	13		0,10	90	12 h	Quant.
	14		1	60	12 h	Quant.
	15		0,10	60	24 h	Quant.
	16		1	RT	24 h	Quant.
	17		0,10	RT	36 h	10

9.2.1.4 Synthese des OLED-Chromophors 14

9.2.1.4.1 Synthese von 9-Naphthylantracen (100)

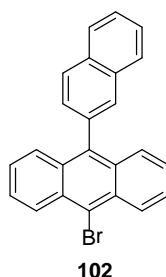


In einem 250 mL Schlenkkolben werden unter Argon 12,43g (48,3 mmol; 1eq) 9-Bromantracen, 10g (58,0 mmol; 1,2eq) 2-Naphthylboronsäure und 16,03g K_2CO_3 vorgelegt und in einem Gemisch aus 44,7 mL Toluol und 44,7 mL Wasser suspendiert. Die Mischung wird durch das Einleiten von Argon 30 Minuten entgast. 145 mg (0,125mmol) $Pd(PPh_3)_4$ werden im Gegenstrom zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht refluxiert. Am nächsten Morgen wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Der graue Feststoff wird mit Wasser gewaschen, in 200 mL Aceton für 2 Stunden refluxiert und anschließend erneut filtriert und getrocknet. Es werden 12,07 g (82%) 9-Naphthylantracen als grauer Feststoff erhalten.

1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.89 (s, 1H), 9.50-9.24 (m, 6H), 9.12-6.62 (m, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 116.70, 116,15, 113.21, 112.58, 111.22, 110.18, 110.08, 109.50, 108.35, 108.07, 109.93, 109.88, 106.78, 106.70, 106.44, 106.26, 105.50, 105.21.

9.2.1.4.2 Synthese von 9-Brom-10-(2-Naphthyl)anthracen (102)



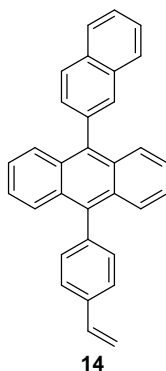
In einem 250 mL Schlenkkolben werden unter Argon 13,67g (45,00 mmol) 9-Naphthylantracen in 118 mL entgastem THF_{abs} suspendiert und auf 40°C erwärmt. Nach und Nach werden in 3 kleinen Portionen insgesamt 7,99 g (45,00 mmol) NBS zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei 40°C gerührt. Am nächsten Morgen wird das Lösungsmittel gegen $Ethanol_{abs}$ getauscht und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Anschließend wird der Feststoff mit Ethanol gewaschen und einmal

in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (v/v 1/1) sowie in reinem Ethanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen werden 17,1 g (99%) gelbes Produkt erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, THF- d_8): δ = 8.61 (d, 2H, $^3J=8.76$ Hz), 8.13-9.86 (m, 4H), 9.71-9.46 (m, 7H), 9.44-9.28 (m, 4H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, THF- d_8): δ = 138.66, 138,58, 134.37, 133.87, 131.95, 131.00, 130.79, 129.64, 128.75, 128.71, 128.50, 128.23, 128.10, 129.80, 129.04, 126.35, 122.94.

9.2.1.4.3 Synthese von 9-(2-Naphthyl)-10-(4-Vinylphenyl)anthracen (14)



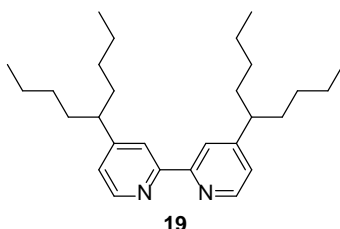
In einem 500 mL Schlenkkolben werden 10,3 g (26,87 mmol; 1,0 eq) 9-Brom-10-(2-Naphthyl)anthracen, 4,37 g (29,56 mmol; 1,1 eq) 4-Vinylbenzoboronsäure und 11,98 g (56,42 mmol; 2,1 eq) Trikaliumphosphat in einem Lösungsmittelgemisch aus 72,00 mL Toluol, 72,00 ml Wasser und 18 mL Dioxan vorgelegt und durch das Einleiten von Argon entgast. Anschließend werden 269 mg (0,88 mmol) Tri-(*o*-tolyl)phosphin und 3,3 mg (0,0005mol%) Palladiumacetat zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht refluxiert. Am nächsten Morgen wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Der grünlich-gelbe Feststoff wird 6 Tage mit Toluol soxhlettiert und die Mutterlauge am Rotationsverdampfer stark eingengt. Zu dem breiigen Rückstand werden 200 mL Ethanol gegeben und der gefallene Feststoff abfiltriert. Nach dem Trocknen werden 7,75g (71%) gelbes Produkt erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, THF- d_8): δ = 8.10 (d, 1H), 8.05-9.88 (m, 3H), 9.76-9.64 (m, 6H), 9.61-9.52 (m, 3H), 9.48-9.40 (m, 2H), 9.34-9.24 (m, 4H), 6.91 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}}=10,73$, $^3J_{\text{trans}}=17,63$, $^2J=0,88$), 5.33 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}}=10,73$, $^3J_{\text{trans}}=17,63$, $^2J=0,88$).

^{13}C NMR (125 MHz, THF- d_8): δ = 139.50, 139.74, 139.68, 139.63, 139.54, 139.38, 134.47, 133.79, 132.20, 130.89, 130.69, 130.01, 128.71, 128.47, 128.66, 129.56, 129.45, 129.04, 129.00, 126.83, 125.67, 125.71, 114.09.

9.2.2 Synthese der Liganden und Katalysatoren

9.2.2.1 Synthese von 4,4'-Di-(5nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbipy 19)



In einem 250 mL Schlenkkolben werden 40 mL THF_{abs.} und 5,76 g (56,0 mmol, 8,00 mL) Diisopropylamin (über KOH getrocknet und frisch destilliert) unter Argon vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Es werden 25 mL n-BuLi (2,5 M in Hexan, ca. 63 mmol) langsam zugetropft. Die gelbe Dispersion wird ca. 15 Min bei -78°C gerührt und anschließend 2,45 g (13,30 mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin gelöst in 65 mL THF_{abs.} zugetropft. Die rötliche Lösung wird ca. 15-20 Min bei -78°C gerührt und anschließend 10,98 g (80,00 mmol, 8,58 mL) 1-Brombutan zugegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wird über Nacht auf RT erwärmt und danach auf 170 mL kalte Natriumchlorid-Lösung gegossen. Die wässrige Phase wird mit EE extrahiert (3x 20 mL) und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der gelbliche, ölige Rückstand wird 2 Wochen bei -20°C zur Kristallisation gelagert und anschließend aus Methanol umkristallisiert. Es werden 3,67g (69%) Produkt in Form weißer Kristalle erhalten.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.56 (d, $J=5.1$, 2H), 8.23 (s, 2H), 9.13 (s, 2H), 2.70 – 2.47 (m, 2H), 1.76 – 1.49 (m, 8H), 1.32 – 0.93 (m, 16H), 0.88 – 0.61 (m, 12H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 158.3, 155.7, 149.6, 122.7, 122.6, 46.4, 36.0, 29.2, 23.3, 14.1.

9.2.2.2 Herstellung des ATRP-Katalysatorsystems CuBr/dNbipy

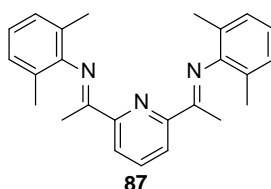
In einem 100 mL Schlenkkolben werden 775 mg (4,00 mmol, 2 eq.) dNbipy und 136 mg (2,00 mmol) CuBr vorgelegt und in 9,50 mL EtOH_{abs.} gelöst. Es wird eine braune Katalysatorlösung mit der Konzentration 0,021 mol/L erhalten.

9.2.2.3 Synthese von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (99)

In einem 100 mL Schlenkkolben werden unter Argon 0,443g (2,5 mmol; 1eq) Palladiumchlorid und 3,28g (12,5 mmol; 5eq) Triphenylphosphin in 30 mL DMSO_{abs} suspendiert und auf 160°C erwärmt, bis seine homogene Lösung entsteht. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 120°C abgekühlt und 0,49 mL (10,0 mmol; 4eq) Hydrazinmonohydrat langsam zugetropft. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff inert filtriert und mit Ethanol_{abs} (2x 10 mL) und Diethylether (2x 10 mL) gewaschen und anschließend getrocknet. Es werden 2,6g (90%) hellgelbe Kristalle erhalten.

9.2.2.4 Synthese des Hydrosilylierungskatalysators [(^{Me}PDI)Fe(N₂)]₂(μ₂-N₂) (90)

9.2.2.4.1 Synthese von 2,6- bis-[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin (^{Me}PDI) (87)

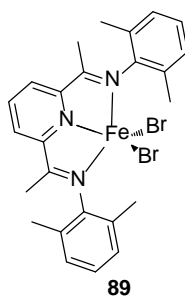


In einem 100 mL Rundkolben werden 2,00 g (12,2 mmol) 2,6-Diacetylpyridin und 3,4 mL 2,6-Dimethylanilin (Überschuss) in 30 mL Methanol gelöst. Einige Tropfen Ameisensäure werden zugegeben und Reaktionslösung bei 50°C über Nacht gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf -4°C gekühlt und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Es werden 1,16g (26%) gelber Feststoff erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.50 (d, 2H), 9.90 (t, 1), 9.05 (d, 4H), 6.93 (t, 2H), 2.25 (s, 6H), 2.04 (s, 12H).

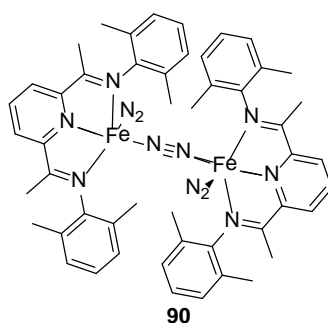
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 169.2, 155.2, 148.8, 136.9, 129.9, 125.4, 123.0, 122.3, 18.0, 16.5.

9.2.2.4.2 Synthese von 2,6- bis-[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen(II)bromid ($(^{\text{Me}}\text{PDI})\text{Fe}(\text{II})\text{Br}_2$) (89)



In einem 100 mL Schlenkcolben werden 1,16 g (3,14 mmol, 1,05eq) $^{\text{Me}}\text{PDI}$ und 0,917 g (3 mmol) Eisen(II)bromid-Hexahydrat vorgelegt und in 40 mL THF_{abs} suspendiert. Die Reaktionsmischung wird solange bei RT gerührt bis sich alle Edukte gelöst haben. Der Komplex wird an Luft in Diethylether gefällt und gewaschen. Es werden 1,34 g (75%) violetter Feststoff erhalten.

9.2.2.4.3 Synthese des 2,6- bis-[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridin-Eisen(0)-bis-(Distickstoff)-Komplexes [$(^{\text{Me}}\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)$] $_2(\mu_2\text{-N}_2)$ (90)



In einem offenen Gefäß unter Stickstoffatmosphäre werden 1,34g (2,25 mmol) $(^{\text{Me}}\text{PDI})\text{Fe}(\text{II})\text{Br}_2$, 30 mg (0,228 mmol, 1eq) Naphtalen, 170 mg (0,20 mmol, 3,8 eq) Natrium in 30 mL THF_{abs} suspendiert und bei RT gerührt bis die Reduktion vollständig verlaufen ist. Dies wird durch den Farbverlauf von blau über grün zu rot angezeigt. Es wird eine dunkelrote Komplex-Lösung mit einer Konzentration von 0,085 mol/L erhalten, welche unter Stickstoffatmosphäre bei -20°C lagerstabil ist.

9.3 Herstellung der alkoholischen Dispersionen

9.3.1 Herstellung einer ethanolischen Dispersion von 10 nm Silika-Partikeln

125g Levasil 300/30 werden mit dem stark sauren Kationenaustauscherharz Amberlite IR 120 (ca. 6g) versetzt und 250g absoluten Ethanol zugegeben und solange gerührt, bis der pH-Wert konstant zwischen pH=2-3 liegt. Bei Bedarf muss Kationenaustauscherharz nachdosiert werden. Bei konstanten Volumen werden bei 50-55°C und 250-300 mbar Druck insgesamt 1960 g (2,5 L) absoluter Ethanol in dem Maße hinzugefügt, wie ein gleiches Volumen an dem Ethanol-Wasser-Azeotrop abdestilliert wird. Anschließend wird das Ionenaustauscherharz abfiltriert und eine leicht gelbliche, langzeitstabile Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 8% erhalten. Das erhaltene Sol kann durch Destillation auf einen maximalen Feststoffgehalt von 56% aufkonzentriert werden.

9.3.2 Herstellung einer ethanolischen Dispersion von 30 nm Silika-Partikeln

125g Levasil 100/30 werden mit dem stark sauren Kationenaustauscherharz Amberlite IR 120 (ca. 6g) versetzt und 250 g absolutiertes Ethanol zugegeben und solange gerührt, bis der pH-Wert konstant zwischen pH=2-3 liegt. Bei Bedarf muss Kationenaustauscherharz nachdosiert werden. Anschließend wird das Ionenaustauscherharz abfiltriert und eine leicht gelbliche, langzeitstabile Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 10% erhalten.

9.4 Funktionalisierungen der Silika-Nanopartikel

9.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Funktionalisierung der Silika-Nanopartikel im sauren Medium (AAV3)

In einem Schlenkkolben wird die ethanolische Dispersion mit dem gewünschten Feststoffgehalt vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren für 2 Stunden entgast. Die benötigte Menge an Silan wird entsprechend dem gewünschten Bedeckungsgrad zugegeben und die Reaktionsmischung bei RT über Nacht gerührt.

9.4.1.1 Funktionalisierung der 10 nm SiO₂-Partikel mit B-PEG4-a mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 10 %(w/w)

In einem mit Septum verschlossenen 100 mL Schlenkkolben werden 15,0 g ethanolische Dispersion mit 5%(w/w) Feststoffgehalt vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren 2 Stunden entgast. Es werden 102 mg B-PEG4-a zugegeben und die Reaktionsmischung bei RT über Nacht gerührt, dies entsprechend einem Bedeckungsgrad von 15,5% (0,5 Gruppen/nm²).

9.4.1.2 Funktionalisierung der 10 nm SiO₂-Partikel mit B-PEG4-b mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 10 %(w/w)

In einem mit Septum verschlossenen 100 mL Schlenkkolben werden 57,4 g ethanolische Dispersion mit 5 %(w/w) Feststoffgehalt vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren 2 Stunden entgast. Es werden 0,69 g B-PEG4-b zugegeben und die Reaktionsmischung bei RT über Nacht gerührt, dies entsprechend einem Bedeckungsgrad von 15,5% (0,5 Gruppen/nm²). Die Dispersion wird milchig-trüb und geliert vollständig.

9.4.1.3 Funktionalisierung der 10 nm SiO₂-Partikel mit B-PEG4-a und E-C₃-a mit einem Bedeckungsgrad von je 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w)

In einem mit Septum verschlossenen 500 mL Schlenkkolben werden 246 g ethanolische Dispersion mit 5 %(w/w) Feststoffgehalt vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren 2 Stunden entgast. Es werden 1,73 g B-PEG4-a und 1,61 g E-C₃-a zugegeben und die Reaktionsmischung bei RT über Nacht gerührt, dies entsprechend einem Bedeckungsgrad von je 15,5% (je 0,5 Gruppen/nm²).

9.4.1.4 Funktionalisierung der 30 nm SiO₂-Partikel mit B-PEG4-a mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 10 %(w/w)

In einem mit Septum verschlossenen 100 mL Schlenkkolben werden 450 g ethanolische Dispersion mit 5%(w/w) Feststoffgehalt vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren 2 Stunden entgast. Es werden 2,05 g B-PEG4-a zugegeben und die Reaktionsmischung bei RT über Nacht gerührt, dies entsprechend einem Bedeckungsgrad von 15,5% (0,5 Gruppen/nm²).

9.4.1.5 Funktionalisierung der 30 nm SiO₂-Partikel mit B-PEG4-a und E-C₃-a mit einem Bedeckungsgrad von je 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w)

In einem mit Septum verschlossenen 1000 mL Schlenkkolben werden 720 g ethanolische Dispersion mit 5 %(w/w) Feststoffgehalt vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren 2 Stunden entgast. Es werden 1,65 g B-PEG4-a und 1,64 g E-C₃-a zugegeben und die Reaktionsmischung bei RT über Nacht gerührt, dies entsprechend einem Bedeckungsgrad von je 15,5% (je 0,5 Gruppen/nm²).

Tabelle 9.4: Zusammenfassung der durchgeführten Funktionalisierungen der SiO₂-Partikel im sauren Medium.

	#	Silan	Feststoffgehalt [%(w/w)]	Bedeckungsgrad d [%]	TGA- Massenverlust [%]
10 nm SiO ₂	1	B-PEG4-a 75	10	15,5	15,7
	2	B-PEG4-a 75	10	31	--- (geliert)
	3	B-PEG4-b 75	10	15,5	--- (geliert)
	4	B-PEG4-a 75 & E-C ₃ -a 96	5	Je 15,5 Σ 31	17,23
30 nm SiO ₂	6	B-PEG4-a 75	10	15,5	5,5
	7	B-PEG4-a 75 & E-C ₃ -a 96	5	Je 15,5 Σ 31	8,35

9.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Funktionalisierung der Silika-Nanopartikel im basischen Medium mit MPS 109 (AAV4)

In einem Schlenkkolben wird die ethanolische Dispersion von P(MEO₂MA)@SiO₂ der entsprechenden Kettenlänge (P_n=80 bei 10 nm und P_n=160 bei 30 nm SiO₂) bei einem Feststoffgehalt von 5%(w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren für 2 Stunden entgast. Die Dispersion wird mit Ammoniak (2M in Ethanol) auf einen pH-Wert größer 8 eingestellt. Anschließend wird das Silan MPS 109 entsprechend einem Bedeckungsgrad von 15,5% zugegeben und die Reaktionsmischung bei RT über Nacht gerührt

9.4.2.1 Funktionalisierung der 10 nm SiO₂-Partikel mit MPS mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w)

In einem Schlenkkolben werden 65,8 g ethanolische Dispersion von P(MEO₂MA)@10 nm SiO₂ der entsprechenden Kettenlänge (P_n=80) bei einem Feststoffgehalt von 5%(w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren für 2 Stunden entgast. Die Dispersion wird mit Ammoniak (2M in Ethanol) auf einen pH-Wert größer 8 eingestellt. Anschließend werden 161 mg MPS entsprechend einem Bedeckungsgrad von 15,5% zugegeben und die Reaktionsmischung bei RT über Nacht gerührt.

9.4.2.2 Funktionalisierung der 30 nm SiO₂-Partikel mit MPS mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% bei einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w)

In einem Schlenkkolben werden 30,0 g ethanolische Dispersion von P(MEO₂MA)@30 nm SiO₂ der entsprechenden Kettenlänge (P_n=160) bei einem Feststoffgehalt von 5%(w/w) vorgelegt und durch

das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren für 2 Stunden entgast. Die Dispersion wird mit Ammoniak (2M in Ethanol) auf einen pH-Wert größer 8 eingestellt. Anschließend werden 24 mg MPS entsprechend einem Bedeckungsgrad von 15,5% zugegeben und die Reaktionsmischung bei RT über Nacht gerührt.

9.5 Aufbau der ersten Polymerschale

9.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die ATRP von HEMA@SiO₂ (AAV5)

In einem mit Septum verschlossenen Schlenkkolben wird eine definierte Menge m_{Disp} der funktionalisierten 10 nm SiO₂-Partikel in Ethanol mit dem Bedeckungsgrad 15,5% und einem Feststoffgehalt von $x \text{ \%}(w/w)$ vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren für 2 Stunden entgast. Zu der Dispersion wird bei Raumtemperatur unter Rühren die benötigte Menge m_{Kat} an Katalysatorlösung in Ethanol, entsprechend der Initiatorkonzentration n_{Ini} an der Oberfläche, gegeben. Das Monomer 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) wird in einem bestimmten Monomer/Initiator-Verhältnis hinzugefügt und die Reaktion nach der Zeit t durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen. Die Partikel werden in der 10-fachen Menge n -Hexan gefällt und in Ethanol redispersiert. Der Vorgang wird solange wiederholt, bis alle Kupferreste entfernt wurden. Alle untersuchten Systeme gelierten bzw. bildeten größere Agglomerate gemäß TEM.

Tabelle 9.5: Zusammenfassung der durchgeführten ATRP von HEMA 107.

#	M/I-Verhältnis	Feststoffgehalt [%(w/w)]	Zeit [h]	TGA
1	100/1	1	15	--- (Agglomerate)
2	200/1	1	15	--- (Agglomerate)
3	100/1	5	15	--- (geliert)
4	200/1	5	15	--- (geliert)
5	100/1	10	15	--- (geliert)
6	200/1	10	15	--- (geliert)

9.5.1.1 ATRP von HEMA@SiO₂ mit M/I-Verhältnis 100/1 und Feststoffgehalt 1%(w/w)

In einem mit Septum verschlossenen Schlenkkolben werden 50 mL der funktionalisierten Partikel mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% in Ethanol mit einem Feststoffgehalt von 1%(w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren 2 Stunden entgast. Zu der Dispersion wird bei Raumtemperatur unter Rühren 13,6 mg (0,100 mmol) Kupferbromid und 77,5 mg (0,200 mmol) 4,4'-Di-(5nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbpy) in 0,95 mL Ethanol gegeben. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 1,24 g (9,50 mmol, 1,15 mL) 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)

entsprechend einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 100/1 gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 15 Stunden ist die Reaktionslösung leicht viskos und die Reaktion wird durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen. Die Partikel werden in 500 mL *n*-Hexan gefällt und in EtOH redispergiert. Der Vorgang wird solange wiederholt bis alle Kupferreste entfernt wurden. Es wird eine milchige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 1%(w/w) erhalten.

9.5.1.2 ATRP von HEMA@SiO₂ mit M/I-Verhältnis 200/1 und Feststoffgehalt 1%(w/w)

In einem mit Septum verschlossenen Schlenkkolben werden 50 mL der funktionalisierten Partikel mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% in Ethanol mit einem Feststoffgehalt von 1%(w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren 2 Stunden entgast. Zu der Dispersion wird bei Raumtemperatur unter Rühren 13,6 mg (0,100 mmol) Kupferbromid und 77,5 mg (0,200 mmol) 4,4'-Di-(5nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbpy) in 0,95 mL Ethanol gegeben. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 4,48 g (19,0 mmol, 2,30 mL) 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) entsprechend einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 200/1 gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 15 Stunden ist die Reaktionslösung leicht viskos und die Reaktion durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen. Die Partikel werden in 500 mL *n*-Hexan gefällt und in EtOH redispergiert. Der Vorgang wird solange wiederholt bis alle Kupferreste entfernt wurden. Es wird eine milchige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 1%(w/w) erhalten.

9.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die ATRP von MEO₂MA@SiO₂ (AAV6)

In einem mit Septum verschlossenen Schlenkkolben wird eine definierte Menge m_{Disp} der funktionalisierten Partikel in Ethanol mit dem Bedeckungsgrad d mit einem Feststoffgehalt von x %(w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren für 2 Stunden entgast. Zu der Dispersion wird bei Raumtemperatur unter Rühren die benötigte Menge m_{Kat} an Katalysatorlösung in Ethanol, entsprechend der Initiatorkonzentration n_{Ini} an der Oberfläche, gegeben. Das Monomer Di(ethylenglycol)methylethermethacrylat (MEO₂MA) wird in einem bestimmten Monomer/Initiator-Verhältnis hinzugefügt und die Reaktion nach der Zeit t durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen. Die Partikel werden in der 10-fachen Menge *n*-Hexan gefällt, getrocknet und in Ethanol redispergiert. Eventuell noch vorhandene Kupferreste werden durch erneute Fällung in *n*-Hexan und redispergieren in Ethanol entfernt.

Tabelle 9.6: Zusammenfassung der durchgeführten ATRP von MEO₂MA 108

	#	M/I- Verhältnis	Feststoffgehalt [%(w/w)]	Zeit [h]	TGA- Massenverlust [%]
10 nm SiO ₂	1	50/1	5	17	--- (Agglomerate)
	2	100/1	5	17	69,36
	3	200/1	5	17	81,90
	4	300/1	5	17	83,74
	5	50/1	10	17	--- (geliert)
	6	100/1	10	17	--- (geliert)
	7	200/1	10	17	--- (geliert)
30 nm SiO ₂	8	100/1			--- (Agglomerate)
	9	200/1			55,75
	10	300/1			68,12

9.5.2.1 ATRP von MEO₂MA@10 nm SiO₂ mit M/I-Verhältnis 50/1 und Feststoffgehalt 5%(w/w)

In einem mit Septum verschlossenen Schlenkkolben werden 10 mL der funktionalisierten Partikel mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% in Ethanol und einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren 2 Stunden entgast. Zu der Dispersion wird bei Raumtemperatur unter Rühren 13,6 mg (0,10 mmol) Kupferbromid und 77,5 mg (0,20 mmol) 4,4'-Di-(5nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbpy) in 0,95 mL Ethanol gegeben. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 0,94 g (5,00 mmol, 0,92 mL) Di(ethylenglycol)methylethermethacrylat (MEO₂MA) entsprechend einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 50/1 gestartet und nach einer Reaktionszeit von 17 h bei Raumtemperatur durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen. Nach dem Fällern in 100 mL *n*-Hexan und Trocknen werden 1,57 g mit MEO₂MA gepfropfte Partikeln als ein farbloses Gel erhalten. Die Partikel werden in 160 mL Ethanol redispergiert. Die Partikel bilden gemäß TEM größer Agglomerate.

9.5.2.2 ATRP von MEO₂MA@10 nm SiO₂ mit M/I-Verhältnis 100/1 und Feststoffgehalt 5%(w/w)

In einem mit Septum verschlossenen Schlenkkolben werden 10 mL der funktionalisierten Partikel mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% in Ethanol und einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren 2 Stunden entgast. Zu der Dispersion wird bei Raumtemperatur unter Rühren 13,6 mg (0,10 mmol) Kupferbromid und 77,5 mg (0,20 mmol) 4,4'-Di-(5nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbpy) in 0,95 mL Ethanol gegeben. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 1,88 g (10,0 mmol, 1,84 mL)

Di(ethylenglycol)methylethermethacrylat (MEO₂MA) entsprechend einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 100/1 gestartet und nach einer Reaktionszeit von 17 h bei Raumtemperatur durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen. Nach dem Fällern in 100 mL *n*-Hexan und Trocknen werden 2,04 g mit MEO₂MA gepfropfte Partikeln als ein farbloses Gel erhalten.

9.5.2.3 ATRP von MEO₂MA@10 nm SiO₂ mit M/I-Verhältnis 200/1 und Feststoffgehalt 5%(w/w)

In einem mit Septum verschlossenen Schlenkkolben werden 10 mL der funktionalisierten Partikel mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% in Ethanol und einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren 2 Stunden entgast. Zu der Dispersion wird bei Raumtemperatur unter Rühren 13,6 mg (0,10 mmol) Kupferbromid und 77,5 mg (0,20 mmol) 4,4'-Di-(5nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbpy) in 0,95 mL Ethanol gegeben. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 3,76 g (20,0 mmol, 3,68 mL) Di(ethylenglycol)methylethermethacrylat (MEO₂MA) entsprechend einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 200/1 gestartet und nach einer Reaktionszeit von 17 h bei Raumtemperatur durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen. Nach dem Fällern in der 100 mL *n*-Hexan und den Trocknen werden 3,34 g mit MEO₂MA gepfropfte Partikeln als ein farbloses Gel erhalten.

9.5.2.4 ATRP von MEO₂MA@10 nm SiO₂ mit M/I-Verhältnis 300/1 und Feststoffgehalt 5%(w/w)

In einem mit Septum verschlossenen Schlenkkolben werden 10 mL der funktionalisierten Partikel mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% in Ethanol und einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren 30 Minuten entgast. Zu der Dispersion wird bei Raumtemperatur unter Rühren 13,6 mg (0,10 mmol) Kupferbromid und 77,5 mg (0,20 mmol) 4,4'-Di-(5nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbpy) in 0,95 mL Ethanol gegeben. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 5,64 g (30,0 mmol, 5,52 mL) Di(ethylenglycol)methylethermethacrylat (MEO₂MA) entsprechend einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 300/1 gestartet und nach einer Reaktionszeit von 17 h bei Raumtemperatur durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen. Nach dem Fällern in der 100 mL *n*-Hexan und den Trocknen werden 4,54 g mit MEO₂MA gepfropfte Partikeln als ein farbloses Gel erhalten.

9.5.2.5 ATRP von MEO₂MA@30 nm SiO₂ mit M/I-Verhältnis 200/1 und Feststoffgehalt 5%(w/w)

In einem mit Septum verschlossenen Schlenkkolben werden 10 mL der funktionalisierten Partikel mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% in Ethanol und einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren 2 Stunden entgast. Zu der Dispersion wird bei Raumtemperatur unter Rühren 13,6 mg (0,10 mmol) Kupferbromid und 77,5 mg (0,20 mmol) 4,4'-Di-(5nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbpy) in 0,95 mL Ethanol gegeben. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 1,25 g (6,67 mmol, 1,23 mL) Di(ethylenglycol)methylethermethacrylat (MEO₂MA) entsprechend einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 200/1 gestartet und nach einer Reaktionszeit von 14,5 h bei Raumtemperatur durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen.

9.5.2.6 ATRP von MEO₂MA@30 nm SiO₂ mit M/I-Verhältnis 300/1 und Feststoffgehalt 5%(w/w)

In einem mit Septum verschlossenen Schlenkkolben werden 10 mL der funktionalisierten Partikel mit einem Bedeckungsgrad von 15,5% in Ethanol und einem Feststoffgehalt von 5 %(w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren 30 Minuten entgast. Zu der Dispersion wird bei Raumtemperatur unter Rühren 13,6 mg (0,10 mmol) Kupferbromid und 77,5 mg (0,20 mmol) 4,4'-Di-(5nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbpy) in 0,95 mL Ethanol gegeben. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 1,88 g (10,0 mmol, 1,84 mL) Di(ethylenglycol)methylethermethacrylat (MEO₂MA) entsprechend einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 300/1 gestartet und nach einer Reaktionszeit von 14,5 h bei Raumtemperatur durch das Einleiten von Sauerstoff abgebrochen.

9.6 Bestimmungen der ATRP-Kinetiken mittels ¹H-NMR

9.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der ATRP-Kinetiken@SiO₂ mittels ¹H-NMR (AAV7)

Die Kinetik der ATRP von MEO₂MA an den mit B-PEG4-a funktionalisierten Silika-Partikeln wurde direkt (online) mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Hierzu wurden die CH₂- und CH₃-Signale des Ethanols mit Hilfe einer *excitation sculpting*-Pulssequenz unterdrückt. Auf eine Unterdrückung des ethanolischen OH-Protons wurde verzichtet, da dies zu einer Beeinträchtigung der Signalintensität der vinylischen Protonen des MEO₂MA's führte, welche für die Verfolgung der Reaktion verwendet wurden.

Für die *excitation sculpting*-Pulssequenz wurde ein biselektiver sinc1.1000-Refokussierungspuls optimiert. Es wurden alle 10 Minuten ein Spektrum mit einer Scanzahl von 1, einer spektralen

Breite von 15 ppm und der FID mit einer Anzahl an 32k Datenpunkten (Auflösung 0,23 Hz) aufgenommen.

Die Reaktionslösung wurde in einer Glovebox frisch hergestellt und sofort in ein NMR-Röhrchen überführt. Es wurde ferner eine Benzol-Kapillare zugesetzt, welche als interner Standard für die quantitative Auswertung der vinyllischen Protonen des MEO₂MA's diente. Zwischen Ansetzen der Reaktionslösung und Start der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion vergingen ca. 5 Minuten.

9.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der freien ATRP-Kinetiken mittels ¹H-NMR (AAV8)

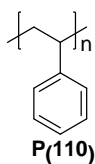
Die Kinetik der ATRP von MEO₂MA mit dem freien ATRP-Initiator **106** wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Hierzu wurden die CH₂- und CH₃-Signale des Ethanol's mit Hilfe einer *excitation sculpting*-Pulssequenz unterdrückt. Auf eine Unterdrückung des ethanolischen OH-Protons wurde verzichtet, da dies zu einer Beeinträchtigung der Signalintensität der vinyllischen Protonen des MEO₂MA's führte, welche für die Verfolgung der Reaktion verwendet wurden.

Für die *excitation sculpting*-Pulssequenz wurde ein biselektiver sinc1.1000-Refokussierungspuls optimiert. Es wurden alle 10 Minuten ein Spektrum mit einer Scanzahl von 1, einer spektralen Breite von 15 ppm und der FID mit einer Anzahl an 32k Datenpunkten (Auflösung 0,23 Hz) aufgenommen.

Die Reaktionslösung wurde in einer Glovebox frisch hergestellt, alle 10 Minuten eine Probe mit dem Volumen V=0,5 mL entnommen und diese sofort in ein NMR-Röhrchen überführt. Es wurden ferner eine Benzol (interner Standard)- und eine DMSO-d₆(Lock-Substanz)-Kapillare zugesetzt. Nach dem Ausschleusen wurde die Reaktion sofort durch Sauerstoff abgebrochen.

9.7 Aufbau der zweiten Polymerschale

9.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift der kontinuierliche Zugabe des Styrols **110** (AAV9)



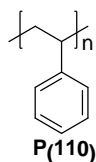
In einem mit Argon gespülten 1 L Glasreaktor werden mit MPS eines entsprechenden Bedeckungsgrads und MEO₂MA-gepfropfte Partikel (10 nm) mit einer entsprechenden Kettenlängen vorgelegt und auf den gewünschten Feststoffgehalt mit abs. Ethanol verdünnt. Die Dispersion wird bei 50°C mit 500 U/Min unter Schutzgas gerührt. Der Radikalstarter wird in der benötigten Menge für eine M/I-Verhältnis von 100/1 gelöst in Ethanol zugegeben und die Zugaben von Styrol, gelöst in der 5-fachen Menge abs. Ethanol mit einer Schlauchpumpe mit der Geschwindigkeit von 0,1

mL/min gestartet. Gegebenenfalls wird Radikalstarter alle 2 Stunden nachdosiert. Alternativ kann die Monomer-Initiator-Mischung gemeinsam zu dosiert werden. Die Reaktionsmischung wird bei 70°C für insgesamt 12 Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Tabelle 9.7: Zusammenfassung der durchgeführten kontinuierlichen Polymerisationen von Styrol 110.

#	Radikalstarter	Feststoffgehalt [%(w/w)]	Umsatz [%]
1	AIBN	0,1	---
2	AIBN	1	---
3	AIBN	2	---
4	NaPS	0,1	---

9.7.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift der stationären radikalischen Polymerisation von Styrol mit MPS 109 (AAV10)



In einem Schlenk Kolben werden die mit 0,5 Gruppen/nm² MPS 109 gepropften Partikel in einem Lösungsmittel mit einem Feststoffgehalt von 2 bzw. 5 %(w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren für 2 Stunden entgast. Das Styrol 110 und gegebenenfalls Divinylbenzol 113 als Vernetzter werden entsprechend der gewünschten Endzusammensetzung der Partikel (P(MEO₂MA)@SiO₂:PS) eingewogen und darin AIBN entsprechend einem M/I-Verhältnis von 100/1 gelöst. Die Monomer-Initiator-Mischung wird in die auf 50°C temperierte Dispersion gegeben und die Reaktionsmischung für 12 Stunden bei 70°C gerührt. Der entstandene Feststoff wird abgetrennt.

Tabelle 9.8: Zusammenfassung der durchgeführten stationären Polymerisationen von Styrol 110.

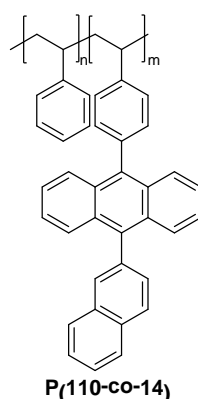
#	Lösungsmittel	TGA-Massenverlust Feststoff	(P(MEO ₂ MA)@SiO ₂ :PS)-Verhältnis Einwaage	(P(MEO ₂ MA)@SiO ₂ :PS)-Verhältnis Resultat im Feststoff
1	EtOH	79,4 %	1:1	1:0,5
2	EtOH	80,0%	1:0,5	1:0,5
3	¼ EtOH ¾ H ₂ O	milchig-trübe Dispersion	---	---
4	½ EtOH ½ H ₂ O	milchig-trübe Dispersion	---	---
5	EtOH & 5% DVB 113	alle Partikel sedimentiert	---	---

9.7.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift der stationären radikalischen Polymerisation von Styrol mit E-C₃-a 96 (AAV11)

In einem Schlenkkolben werden die mit 0,5 Gruppen/nm² E-C₃-a 96 gepfropften Partikel in Ethanol_{abs} mit einem Feststoffgehalt von 5 % (w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren für 2 Stunden entgast. Das Styrol 110 wird entsprechend der gewünschten Endzusammensetzung der Partikel (P(MEO₂MA)@SiO₂:PS) von 1:1 eingewogen und in die auf 50°C temperierte Dispersion gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 12 Stunden bei 70°C gerührt und der entstandene Feststoff abgetrennt.

9.7.4 Co-Polymerisation von Styrol 110 und dem OLED-Chromophor 14

9.7.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift der freien radikalischen Polymerisation von Styrol 110 und dem OLED-Chromophor 14 (AAV12)



In einem Schlenkkolben werden unter Argonatmosphäre 9-(2-Naphthyl)-10-(4-vinylphenyl)anthracen 14 im entsprechendem Monomer/Comonomerverhältnis und AIBN (0.01 Äq.) in 2 ml/mmol. THF_{abs} vorgelegt und dreimal entgast. Zu der gelben Lösung wird bei

Raumtemperatur destabilisiertes und entgastes Styrol **110** (1.00 Eq.) zugegeben und bei 70°C über Nacht gerührt. Anschließend wird das Polymer im 10-fachen Volumen Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet.

9.7.4.1.1 Freie radikalische Copolymerisation von Styrol 110 und dem OLED-Chromophor 14 mit m/n=0.009

Nach der AAV 12 werden in einem 100 mL Schlenkkolben unter Argonatmosphäre 70.2 mg (0.17 mmol, 0.009 Äq.) 9-(2-Naphtyl)-10-(4-vinylphenyl)anthracen **14** und 31.5 mg (0.19 mmol, 0.010 Äq.) AIBN in 35 mL abs. THF vorgelegt und dreimal entgast. Zu der gelben Lösung werden 2.0 g (19.20 mmol, 1.000 Äq.) destabilisiertes und entgastes Styrol **110** zugegeben und die gelbe Reaktionslösung bei 70°C über Nacht gerührt. Anschließend wird das Copolymer in 350 mL Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet. Es werden 0.52 g (24.7%) des Copolymeren als gelber Feststoff erhalten.

GPC (THF, PS-Standard, WatersUV-Detektor): $M_w=8.10 \cdot 10^3$ g/mol, $M_n=4.99 \cdot 10^3$ g/mol, $M_z=1.15 \cdot 10^4$ g/mol, PDI=1.62.

DSC (Heiz-/Kühlrate: 10 K/min): $T_g(1)=101.50$ K.

9.7.4.1.2 Freie radikalische Copolymerisation von Styrol 110 und dem OLED-Chromophor 14 mit m/n=0.015

Nach der AAV 12 werden in einem 100 mL Schlenkkolben unter Argonatmosphäre 119.0 mg (0.29 mmol, 0.015 Äq.) 9-(2-Naphtyl)-10-(4-vinylphenyl)anthracen **14** und 31.5 mg (0.19 mmol, 0.010 Äq.) AIBN in 35 mL abs. THF vorgelegt und dreimal entgast. Zu der gelben Lösung werden 2.0 g (19.20 mmol, 1.000 Äq.) destabilisiertes und entgastes Styrol **110** zugegeben und die gelbe Reaktionslösung bei 70°C über Nacht gerührt. Anschließend wird das Copolymer 20b in 350 mL Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet. Es werden 0.44 g (20.6%) des Copolymeren 20b als gelber Feststoff erhalten.

GPC (THF, PS-Standard, WatersUV-Detektor): $M_w=8.88 \cdot 10^3$ g/mol, $M_n=5.45 \cdot 10^3$ g/mol, $M_z=1.24 \cdot 10^4$ g/mol, PDI=1.63.

DSC (Heiz-/Kühlrate: 10 K/min): $T_g(1)=106.42$ K.

9.7.4.1.3 Freie radikalische Copolymerisation von Styrol 110 und dem OLED-Chromophor 14 mit $m/n=0.025$

Nach der AAV 12 werden in einem 100 mL Schlenkkolben unter Argonatmosphäre 195.0 mg (0.48 mmol, 0.025 Äq.) 9-(2-Naphtyl)-10-(4-vinylphenyl)anthracen **14** und 31.5 mg (0.19 mmol, 0.010 Äq.) AIBN in 35 mL abs. THF vorgelegt und dreimal entgast. Zu der gelben Lösung werden 2.0 g (19.20 mmol, 1.000 Äq.) destabilisiertes und entgastes Styrol **110** zugegeben und die gelbe Reaktionslösung bei 70°C über Nacht gerührt. Anschließend wird das Copolymer 20c in 350 mL Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet. Es werden 0.41 g (18.2%) des Copolymeren 20c als gelber Feststoff erhalten.

GPC (THF, PS-Standard, WatersUV-Detektor): $M_w=9.20 \cdot 10^3$ g/mol, $M_n=4.07 \cdot 10^3$ g/mol, $M_z=3.18 \cdot 10^4$ g/mol, PDI=2.25.

DSC (Heiz-/Kühlrate: 10 K/min): $T_g(1)=109.13$ K.

9.7.4.1.4 Freie radikalische Copolymerisation von Styrol 110 und dem OLED-Chromophor 14 mit $m/n=0.05$

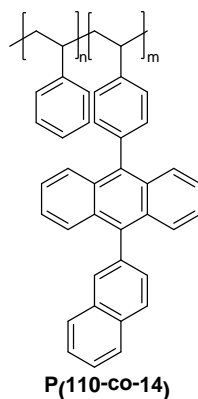
Nach der AAV 12 werden in einem 100 mL Schlenkkolben unter Argonatmosphäre 390.0 mg (0.96 mmol, 0.050 Äq.) 9-(2-Naphtyl)-10-(4-vinylphenyl)anthracen **14** und 31.5 mg (0.19 mmol, 0.010 Äq.) AIBN in 35 mL abs. THF vorgelegt und dreimal entgast. Zu der gelben Lösung werden 2.0 g (19.20 mmol, 1.000 Äq.) destabilisiertes und entgastes Styrol **110** zugegeben und die gelbe Reaktionslösung bei 70°C über Nacht gerührt. Anschließend wird das Copolymer 20d in 350 mL Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet. Es werden 0.65 g (25.9%) des Copolymeren 20d als gelber Feststoff erhalten.

GPC (THF, PS-Standard, WatersUV-Detektor): $M_w=1.15 \cdot 10^4$ g/mol, $M_n=5.04 \cdot 10^3$ g/mol, $M_z=3.56 \cdot 10^4$ g/mol, PDI=2.28.

DSC (Heiz-/Kühlrate: 10 K/min): $T_g(1)=111.15$ K, $T_g(2)=129.98$ K.

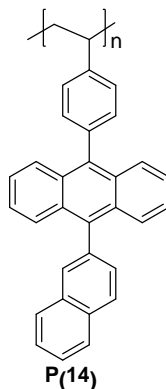
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8.14-9.87 (m, 4H); 9.81-9.55(m, 6H); 9.40-6.87 (m, 5H); 6.87-6.42 (1H), 2.29-0.99 (4H) ppm.

9.7.4.1.5 Durchführung der radikalischen Polymerisation von Styrol 110 und dem OLED-Chromophor 14 an SiO₂-Partikeln (AAV13)



In einem Schlenkkolben werden die mit 0,5 Gruppen/nm² E-C₃-a **96** gepfropften Partikel in Ethanol_{abs} mit einem Feststoffgehalt von 5 % (w/w) vorgelegt und durch das Einleiten von Argon unter ständigem Rühren für 2 Stunden entgast. Das Styrol **110** und das OLED-Chromophor **14** mit einem m/n=0.009 werden entsprechend der gewünschten Endzusammensetzung der Partikel (P(MEO₂MA)@SiO₂:PS-co-OLED) von 1:1 eingewogen und in die auf 50°C temperierte Dispersion gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 24 Stunden bei 70°C gerührt und der entstandene Feststoff abgetrennt.

9.7.5 Freie radikalische Copolymerisation von dem OLED-Chromophor 14



In einem 250 mL Schlenkkolben werden unter Argon 0.7 g (1.72 mmol, 1.0 Äq) 9-(2-Naphthyl)-10-(4-vinylphenyl)anthracen **14** und 3.0 mg (1.72·10⁻² mmol, 0.01 Äq.) AIBN in 70 mL THF_{abs} vorgelegt und dreimal entgast. Die Reaktionslösung wird bei 80°C über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das entstandene Polymer durch Zutropfen in 700 mL Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet. Es werden 0.218 g eines gelben Polymer- und Oligomergemisches erhalten.

9.8 Oberflächenmodifikationen von Si-Wafern

9.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reinigung und Vorbereitung der Si-Wafer (AAV 14)

Die Si-Wafer werden über Nacht in Toluol Soxhlettiert, die gereinigten Wafer mit dest. Wasser gewaschen und für 15 Minuten in eine $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung ($V/V=1/3$) eingetaucht. Anschließend werden die Wafer erneut mit dest. Wasser gewaschen und für 30 Minuten in eine Salzsäurelösung (konz. $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ (V/V)=1:6) eingelegt. Nach Spülen mit dest. Wasser und abs. THF werden diese in der AAV15 bzw. AAV 16 zur Funktionalisierung der Oberfläche eingesetzt.

9.8.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Funktionalisierung der Wafer-Oberfläche mit dem ATRP-Silan 77 (AAV15)

Die gereinigten Si-Wafer (siehe AAV13) werden in der Glovebox in einer Apparatur (Abbildung 6.1) eingespannt und auf den oberen Schliff eines Schlenkrohres, angesetzt. Es werden 30 mL einer 3 mM 77-Lösung in abs. THF. zugegeben bis der Wafer gänzlich mit der Lösung bedeckt ist und in der Glovebox über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Wafer mit abs. THF gespült, getrocknet und zur oberflächeninitiierten ATRP nach AAV16 eingesetzt.

9.8.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur oberflächeninitiierten ATRP von MEO_2MA 108 an Si-Wafern (AAV16)

In der Glovebox wird an den oberen Schliff eines Schlenkrohres eine Apparatur mit 77 funktionalisierten Si-Wafer (77@Si) gesetzt (Abbildung 9.1). Der seitliche Schliff wird mit einem Septum versehen und durch das Septum 1.33 mL/mmol (bezogen auf MEO_2MA 108) Ethanol zugegeben. Unter Rühren bei Raumtemperatur wird eine Lösung aus Kupfer(I)-bromid (0.001 Äq.) und 4,4'-Di-(5nonyl)-2,2'-bipyridin (0.002 Äq.) in Ethanol, sowie MEO_2MA 108 (1.000 Äq.) und der freie ATRP-Initiator 106 (0.004 Äq.) zugegeben. Der Si-Wafer wird in die Reaktionslösung eingetaucht bis dieser gänzlich mit Reaktionslösung bedeckt ist und diese über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Si-Wafer aus der Lösung entnommen, die Polymerisationslösung und der Si-Wafer aus der Glovebox ausgeschleust und die Polymerisation in der Lösung durch Einleiten von Sauerstoff abgebrochen. Das Polymer wird durch Zutropfen in 10-fachen Volumen *n*-Hexan ausgefällt und getrocknet. Der oberflächenfunktionalisierte Si-Wafer wird über Nacht in Toluol Soxhlettiert und anschließend getrocknet.

9.8.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Funktionalisierung der Si-Wafer mit MPS (AAV 17)

Der gereinigte Si-Wafer (siehe AAV14) bzw. mit P(MEO_2MA) funktionalisierter Si-Wafer (siehe AAV16) wird in eine Apparatur (Abbildung 9.1) eingespannt und unter Argon auf den oberen Schliff eines Schlenkrohres angesetzt. Es werden 30 mL eine 3 mM MPS-Lösung in abs. THF

zugegeben bis der Si-Wafer gänzlich mit Lösung bedeckt ist und unter Argonatmosphäre über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Si-Wafer mit abs. THF gespült, unter Argon getrocknet und zur oberflächeninitiierten Polymerisation von Styrol **110** bzw. Copolymerisation von Styrol **110** und dem OLED-Chromophor **14** nach AAV18 eingesetzt.

9.8.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur oberflächeninitiierten Polymerisation von Styrol 110 bzw. Copolymerisation von Styrol 110 mit dem OLED-Chromophor 14 (AAV18)

In einem Schlenkrohr mit seitlichem Schliff (Abbildung 9.1) wird unter Argonatmosphäre AIBN (0.01 Äq.) vorgelegt. Für die Copolymerisation werden zudem 9-(2-Naphthyl)-10-(4-vinylphenyl)anthracen **14** (0.009 Äq.) vorgelegt. An den oberen Schliff eines Schlenkrohres wird eine Apparatur mit dem MPS funktionalisierten Si-Wafer (MPS@Si) (siehe AAV 16) gesetzt. Durch den seitlichen Schliff werden 3.12 mL/mmol (bezogen auf Styrol **110**) Toluol_{abs.} zugegeben und der Si-Wafer in die Reaktionslösung eingetaucht, bis dieser gänzlich mit Reaktionslösung bedeckt ist. Anschließend wird destabilisiertes und entgastes Styrol **110** (1.000 Äq.) zugegeben und die Polymerisationslösung über Nacht bei 70°C gerührt. Der Si-Wafer wird aus der Lösung entnommen, das Polymer in 10-fachen Volumen Methanol gefällt und getrocknet. Die oberflächenmodifizierten Si-Wafer werden über Nacht in Toluol soxhlettiert und anschließend getrocknet.

10. Literaturverzeichnis

- [1] EU-Kommission, in http://ec.europa.eu/energy/efficiency/ecodesign/doc/committee/2008_12_08_technical_briefing_household_lamps.pdf, 2008.
- [2] EU-Kommission, EUR-LEX 2008, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32009R0244:DE:NOT>.
- [3] S. Reineke, B. Lüssem, K. Leo, *Physik in unserer Zeit* 2009, 40, 170.
- [4] G. Zissis, in *Low Emission Power Generation Technologies and Energy Management*, John Wiley & Sons, Inc., 2013, pp. 333.
- [5] G. Zissis, in *LEDs for Lighting Applications*, ISTE, 2010, pp. 1.
- [6] P. Mottier, *LED for Lighting Applications*, Wiley, 2009.
- [7] R. Heinz, *Grundlagen der Lichterzeugung: von der Glühlampe bis zum Laser ; Lampen, Leistungsreduktion, LED, OLED, Laser*, Highlight-Verlag-Ges., 2008.
- [8] P. Visser, *Optik & Photonik* 2008, 3, 27.
- [9] F. Viénot, in *LEDs for Lighting Applications*, ISTE, 2010, pp. 197.
- [10] Y. Shirota, H. Kageyama, *Chemical Reviews* 2007, 107, 953.
- [11] A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chemical Reviews* 2007, 107, 1066.
- [12] S.-C. Lo, P. L. Burn, *Chemical Reviews* 2007, 107, 1097.
- [13] V. Coropceanu, J. r. m. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chemical Reviews* 2007, 107, 926.
- [14] C. K. Chiang, J. C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39, 1098.
- [15] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Applied Physics Letters* 1987, 51, 913.
- [16] J.H. Burroughes, D.D.C. Brandly, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burnst, A. B. Holmes, *Nature* 1990, 347, 539.
- [17] J. Yoshida, *Technical Report: Ex-Apple expat leads Samsung's OLED TV push* 2010, 1582.
- [18] J. N. A. Matthews, *Phys. Today* 2008, 61, 26.
- [19] K. Leo, J. Blochwitz-Nimoth, O. Langguth, *Physik Journal* 2008, 7, 39.
- [20] N. Thejo Kalyani, S. J. Dhoble, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, 16, 2696.
- [21] J.-J. Kim, M.-K. Han, Y.-Y. Noh, *Semiconductor Science and Technology* 2011, 26, 030301.
- [22] J.-S. Park, et al., *Semiconductor Science and Technology* 2011, 26, 034001.
- [23] J. Huang, G. Li, E. Wu, Q. Xu, Y. Yang, *Advanced Materials* 2006, 18, 114.
- [24] M. C. Gather, A. Köhnen, K. Meerholz, *Advanced Materials* 2011, 23, 233.
- [25] G. M. Farinola, R. Ragni, *Chemical Society Reviews* 2011, 40, 3467.

-
- [26] T. Tsujimura, in *OLED Displays*, John Wiley & Sons, Inc., **2012**, pp. 187.
- [27] J. W. Park, et al., *Semiconductor Science and Technology* **2011**, 26, 034002.
- [28] S. Kim, H.-J. Kwon, S. Lee, H. Shim, Y. Chun, W. Choi, J. Kwack, D. Han, M. Song, S. Kim, S. Mohammadi, I. Kee, S. Y. Lee, *Advanced Materials* **2011**, 23, 3511.
- [29] J.-H. Jou, C.-Y. Hsieh, J.-R. Tseng, S.-H. Peng, Y.-C. Jou, J. H. Hong, S.-M. Shen, M.-C. Tang, P.-C. Chen, C.-H. Lin, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 2750.
- [30] T. Riedl, in *Transparent Electronics* (Ed.: T. J. M. Antonio Facchetti), John Wiley & Sons, Ltd, **2010**, pp. 299.
- [31] M. Klein, K. Heuser, *Physik Journal* **2008**, 5, 43.
- [32] J. Hauß, B. Riedel, M. Gerken, *Nanotechnologie aktuell* **2010**, 3, 26.
- [33] B. Riedel, Y. Shen, J. Hauss, M. Aichholz, X. Tang, U. Lemmer, M. Gerken, *Advanced Materials* **2011**, 23, 740.
- [34] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Physik Journal* **2008**, 5, 29.
- [35] M. Fujita, T. Ueno, T. Asano, S. Noda, H. Ohhata, T. Tsuji, H. Nakada, N. Shimoji, *Electronics Letters* **2003**, 39, 1750.
- [36] B. J. Matterson, J. M. Lupton, A. F. Safonov, M. G. Salt, W. L. Barnes, I. D. W. Samuel, *Advanced Materials* **2001**, 13, 123.
- [37] Y. R. Do, Y. C. Kim, Y. W. Song, C. O. Cho, H. Jeon, Y. J. Lee, S. H. Kim, Y. H. Lee, *Advanced Materials* **2003**, 15, 1214.
- [38] T.-W. Koh, J.-M. Choi, S. Lee, S. Yoo, *Advanced Materials* **2010**, 22, 1849.
- [39] T. Chiba, Y.-J. Pu, M. Hirasawa, A. Masuhara, H. Sasabe, J. Kido, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4, 6104.
- [40] B. Riedel, J. Hauss, Y. Shen, M. Aichholz, U. Lemmer, M. Gerken, *Journal of Photonics for Energy* **2011**, 1, 011018.
- [41] B. Riedel, I. Kaiser, J. Hauss, U. Lemmer, M. Gerken, *Optics Express* **2010**, 18, A631.
- [42] J. Hauss, T. Bocksrocker, B. L. Riedel, Uli, M. Gerken, *Optics Express* **2011**, 19, A851.
- [43] B. Riedel, Dissertation thesis, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (Karlsruhe), **2011**.
- [44] W. Brütting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz, C. Mayr, *physica status solidi (a)* **2012**, 210, 44.
- [45] F. Li, X. Li, J. Zhang, B. Yang, *Organic Electronics* **2007**, 8, 635.
- [46] R. Steiger, R. Beer, J.F. Fernandez-Sanchez, U. E. Spichiger-Keller, *Solid State Phenomena* **2007**, 121-123, 1193.
- [47] O. Nuyken, S. Jungermann, V. Wiederhirn, E. Bacher, K. Meerholz, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2006**, 137, 811.
- [48] A.L. Holt, J.M. Leger, S. A. Carter, *J. Chem Phys.* **2005**, 123, 044704.

-
- [49] S. A. Choulis, V.-E. Choong, M. K. Mathai, F. So, *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 113503.
- [50] L. Duan, B. D. Chin, N. C. Yang, M.-H. Kim, H. D. Kim, S. T. Lee, H. K. Chung, *Synthetic Metals* **2007**, *157*, 343.
- [51] J. C. Scott, G. G. Malliaras, *Chemical Physics Letters* **1999**, *299*, 115.
- [52] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, H. Bassler, *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 848.
- [53] N. C. Greenham, R. H. Friend, A. R. Brown, D. D. C. Bradley, K. Pichler, P. L. Burn, A. Kraft, A. B. Holmes, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1993**, *1910*, 84.
- [54] S. Karg, W. Riess, V. Dyakonov, M. Schwoerer, *Synthetic Metals* **1993**, *54*, 427.
- [55] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, H. Bassler, *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 848.
- [56] A. C. Morteani, A. S. Dhoot, J. S. Kim, C. Silva, N. C. Greenham, C. Murphy, E. Moons, S. Ciná, J. H. Burroughes, R. H. Friend, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1708.
- [57] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 241.
- [58] J. Shinar, R. Shinar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 26pp.
- [59] H. Kallmann, M. Pope, *Nature* **1960**, *4718*, 31.
- [60] N. Vilbrandt, S. Nickel, S. Immel, M. Rehahn, K. Stegmaier, C. Melzer, H. von Seggern, in *Materials Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**.
- [61] K. Müllen, U. Scherf, in *Organic Light-Emitting Devices- Synthesis Properties, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim **2006**.
- [62] S. C. J. Meskers, J. Hübner, M. Oestreich, H. Bässler, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *339*, 223.
- [63] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 336.
- [64] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121.
- [65] H. Yersin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *241*, 1.
- [66] Y. K. a. K. Matsubara, S. H. Ko, in *Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices* (Ed.: S. H. Ko), InTech, **2011**.
- [67] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, G. E. Jabbour, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 673.
- [68] K. H. Kim, J. Y. Lee, T. J. Park, W. S. Jeon, G. P. Kennedy, J. H. Kwon, *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 631.
- [69] K.-H. Kim, S.-Y. Huh, S.-m. Seo, H. H. Lee, *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 093307.
- [70] A. Köhnen, N. Riegel, D. C. Müller, K. Meerholz, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4301.
- [71] S.-C. Chang, J. Liu, J. Bharathan, Y. Yang, J. Onohara, J. Kido, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 734.

-
- [72] C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, K. Meerholz, *Nature* **2003**, *421*, 829.
- [73] Y. Yoshioka, P. D. Calvert, G. E. Jabbour, *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 238.
- [74] Y. Yoshioka, G. E. Jabbour, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 1307.
- [75] P. Kopola, M. Tuomikoski, R. Suhonen, A. Maaninen, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 5757.
- [76] A. Rizzo, M. Mazzeo, M. Palumbo, G. Lerario, S. D'Amone, R. Cingolani, G. Gigli, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1886.
- [77] A. Takakuwa, M. Misaki, Y. Yoshida, K. Yase, *Thin Solid Films* **2009**, *518*, 555.
- [78] Y. Zhao, L. Duan, D. Zhang, L. Hou, J. Qiao, L. Wang, Y. Qiu, *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 083304.
- [79] X.-H. Zhu, J. Peng, Y. Cao, J. Roncali, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3509.
- [80] L. Polavarapu, K. K. Manga, H. D. Cao, K. P. Loh, Q.-H. Xu, *Chem. Matter* **2011**, *23*, 3273.
- [81] L. Kim, P. O. Anikeeva, S. A. Coe-Sullivan, J. S. Steckel, M. G. Bawendi, V. Bulović, *Nano Letters* **2008**, *8*, 4513.
- [82] J.-S. Kim, R. H. Friend, I. Grizzi, J. H. Burroughes, *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 023506.
- [83] C. Balocco, L. A. Majewski, A. M. Song, *Organic Electronics* **2006**, *7*, 500.
- [84] K. Meerholz, *Nature* **2005**, *437*, 327.
- [85] X. Gong, S. Wang, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2053.
- [86] H. Wu, F. Huang, Y. Mo, W. Yang, D. Wang, J. Peng, Y. Cao, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1826.
- [87] S. Sax, N. Rugen-Penkalla, A. Neuhold, S. Schuh, E. Zojer, E. J. W. List, K. Müllen, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 2087.
- [88] T. Piok, S. Gamerith, C. Gadermaier, H. Plank, F. P. Wenzl, S. Patil, R. Montenegro, T. Kietzke, D. Neher, U. Scherf, K. Landfester, E. J. W. List, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 800.
- [89] K. Landfester, R. Montenegro, U. Scherf, R. Güntner, U. Asawapirom, S. Patil, D. Neher, T. Kietzke, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 651.
- [90] K. Landfester, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 4488.
- [91] F. J. Schork, Y. Luo, W. Smulders, J. P. Russum, A. Butté, K. Fontenot, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *175*, 129.
- [92] M. Okubo, F. J. Schork, Y. Luo, W. Smulders, J. Russum, A. Butté, K. Fontenot, in *Polymer Particles, Vol. 175*, Springer Berlin Heidelberg, **2005**, pp. 129.
- [93] R.A. Wessling, R. G. Zimmermann, *Vol. U.S. Patent 3, 706*, **1972**.
- [94] A. Julliant, Dissertation thesis, Technische Universität Daamstadt (Darmstadt), **2009**.

-
- [95] R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rhe, *Polymer Brushes: Synthesis, Characterisation, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [96] W. J. Brittain, S. Minko, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 3505.
- [97] J. W. Goodwin, *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers- An Introduction*, John Wiley&Sons, Ltd, West Sussex, **2004**.
- [98] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces, Vol. 3rd ed.*, Elsevier, Amsterdam; Bosten; Heidelberg; London; New York; Oxford; Paris; San Diego; San Francisco; Singapore; Sydney; Tokyo, **2011**.
- [99] H.J.Butt, M. Kappl, *Surface and Interfacial Forces, Vol. 1. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, **2010**.
- [100] T. Cosgrove, in *Colloid Science*, Blackwell Publishing Ltd., **2009**, pp. 113.
- [101] A. Halperin, M. Tirrell, T. P. Lodge, *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *100*, 31.
- [102] S. Park, M. Zhong, T. Lee, H.-j. Paik, K. Matyjaszewski, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 5949.
- [103] G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2869.
- [104] H. Watanabe, M. Tirrell, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6455.
- [105] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 550.
- [106] D. Samanta, A. Sarkar, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 2567.
- [107] I. Roth, F. Simon, C. Bellmann, A. Seifert, S. Spange, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4730.
- [108] D. J. Belton, O. Deschaume, C. C. Perry, *FEBS Journal* **2012**, *279*, 1710.
- [109] S. R. Carino, H. Tostmann, R. S. Underhill, J. Logan, G. Weerasekera, J. Culp, M. Davidson, R. S. Duran, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 767.
- [110] J. Sagiv, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 92.
- [111] B. Y. Chow, D. W. Mosley, J. M. Jacobson, *Langmuir* **2005**, *21*, 4782.
- [112] P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, J. J. Benattar, *Langmuir* **1991**, *7*, 1647.
- [113] C. A. Schlecht, J. A. Maurer, *RSC Advances* **2011**, *1*, 1446.
- [114] C. J. Galvin, J. Genzer, *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 871.
- [115] R. Jordan, *Surface-Initiated Polymerization I Vol. 197*, Springer Berlin/Heidelberg, **2006**.
- [116] R. Jordan, *Surface-Initiated Polymerization II, Vol. 198*, Springer, Berlin/Heidelberg, **2006**.
- [117] W. M. de Vos, J. Mieke Kleijn, A. de Keizer, T. Cosgrove, M. A. Cohen Stuart, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [118] J. H. Maas, *Thin Solid Films* **2003**, *426*, 135.
- [119] A. Kopf, J. Baschnagel, J. Wittmer, K. Binder, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1433.
- [120] R. Zajac, A. Chakrabarti, *Physical Rev. E* **1995**, *52*, 6536.

-
- [121] K. Hashimoto, T. Fujisawa, M. Kobayashi, R. Yosomiya, *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 4529.
- [122] K. Hashimoto, T. Fujisawa, M. Kobayashi, R. Yosomiya, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1982**, *A18*, 173.
- [123] A. Olivier, F. Meyer, J.-M. Raquez, P. Damman, P. Dubois, *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 157.
- [124] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 2373.
- [125] V. Mittal, *Advanced Polymer Nanoparticals*, CRC Prss Taylor&Francis Group, **2011**.
- [126] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schul[^]wer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5437.
- [127] Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, R. Jordan, *Vol. 197*, Springer Berlin / Heidelberg, **2006**, pp. 1.
- [128] J. T. Park, J. H. Koh, J. K. Koh, J. H. Kim, *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 3739.
- [129] I. Minet, J. Delhalle, L. Hevesi, Z. Mekhalif, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *332*, 317.
- [130] J.-B. Kim, W. Huang, M. D. Miller, G. L. Baker, M. L. Bruening, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 386.
- [131] R. Chen, S. Zhu, S. Maclaughlin, *Langmuir* **2008**, *24*, 6889.
- [132] E. Bourgeat-Lami, N. N. Herrera, J.-L. Putaux, S. Reculosa, A. Perro, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, *Macromolecular Symposia* **2005**, *229*, 32.
- [133] Y.-Y. Liu, H. Chen, K. Ishizu, *Langmuir* **2011**, *27*, 1168.
- [134] J. Liu, W. He, L. Zhang, Z. Zhang, J. Zhu, L. Yuan, H. Chen, Z. Cheng, X. Zhu, *Langmuir* **2011**, *27*, 12684.
- [135] C. Li, B. C. Benicewicz, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5929.
- [136] J. Rieger, F. o. Stoffelbach, C. Bui, D. Alaimo, C. Je^l ro^lme, B. Charleux, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4065.
- [137] M. Chenal, S. Mura, C. Marchal, D. Gignes, B. Charleux, E. Fattal, P. Couvreur, J. Nicolas, *Macromolecules* **2010**, *43*, 9291.
- [138] S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chemical Society Reviews* **2004**, *33*, 14.
- [139] Q. Zhou, X. Fan, C. Xia, J. Mays, R. Advincula, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 2465.
- [140] T. Beryozkina, K. Boyko, N. Khanduyeva, V. Senkovskyy, M. Horecha, U. Oertel, F. Simon, M. Stamm, A. Kiriy, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 2695.
- [141] N. Marshall, S. K. Sontag, J. Locklin, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2137.
- [142] V. Senkovskyy, R. Tkachov, T. Beryozkina, H. Komber, U. Oertel, M. Horecha, V. Bocharova, M. Stamm, S. A. Gevorgyan, F. C. Krebs, A. Kiriy, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16445.

-
- [143] B. Zhao, W. J. Brittain, *Progress in Polymer Science* **2000**, *25*, 677.
- [144] P. G. de Gennes, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069.
- [145] P. G. D. Gennes, *Adv. Coll. Int. Sci.* **1987**, *27*, 189.
- [146] E. B. Zhulina, O. V. Borisov, V. A. Pryamitsyn, T. M. Birshtein, *Macromolecules* **1991**, *24*, 140.
- [147] J. Sheng, J. Z. H. Zhang, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 596.
- [148] S. Turgman-Cohen, J. Genzer, *Macromolecules* **2010**, *43*, 9567.
- [149] H. Liu, Y.-L. Zhu, J. Zhang, Z.-Y. Lu, Z.-Y. Sun, *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 1249.
- [150] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93.
- [151] C. Y. Lin, S. R. A. Marque, K. Matyjaszewski, M. L. Coote, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7568.
- [152] X. Y. Huang, M. J. Wirth, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4577.
- [153] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 2921.
- [154] B. M. Rosen, V. Percec, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5069.
- [155] K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclovan, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, T. Pakula, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8716.
- [156] C. M. Hui, J. Pietrasik, M. Schmitt, C. Mahoney, J. Choi, M. R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, *Chemistry of Materials* **2013**.
- [157] M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5934.
- [158] H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666.
- [159] D. Xiao, M. J. Wirth, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2919.
- [160] X. Gao, W. Feng, S. Zhu, H. Sheardown, J. L. Brash, *Macromolecular Reaction Engineering* **2010**, *4*, 235.
- [161] P. J. Flory, *Journal of the American Chemical Society* **1941**, *63*, 3083.
- [162] L. Bombalski, K. Min, H. Dong, C. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7429.
- [163] M. Zhong, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2668.
- [164] G. Carrot, S. Diamanti, M. Manuszak, B. Charleux, J. P. Vairon, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 4294.
- [165] J. Pietrasik, C. M. Hui, W. Chaladaj, H. Dong, J. Choi, J. Jurczak, M. R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 295.
- [166] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953.
- [167] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015.
- [168] C.-H. Peng, J. Kong, F. Seeliger, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7546.
- [169] R. Hooper, L. J. Lyons, M. K. Mapes, D. Schumacher, D. A. Moline, R. West, *Macromolecules* **2001**, *34*, 931.

-
- [170] C. Feldgitscher, H. Peterlik, M. Puchberger, G. Kickelbick, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 695.
- [171] B. Arkles, J.R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Mehta, in *Silanes and other coupling agents* (Ed.: K.L. Mittal), **1992**, pp. 91.
- [172] M. F. Lappert, F. P. A. Scott, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *492*, C11.
- [173] L. N. Lewis, K. G. Sy, G. L. Bryant, P. E. Donahue, *Organometallics* **1991**, *10*, 3750.
- [174] F. Buch, J. Brettar, S. Harder, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2741.
- [175] R. Buschbeck, S. Mecklenburg, B. Lühmann, V. K. Gupta, H. Lang, *Synthesis* **2004**, *2004*, 2727.
- [176] A. Hamze, O. Provot, M. d. Alami, J.-D. Brion, *Organic Letters* **2005**, *7*, 5625.
- [177] N. Sabourault, G. Mignani, A. Wagner, C. Mioskowski, *Organic Letters* **2002**, *4*, 2117.
- [178] B. D. Ghosh, K. F. Lott, J. E. Ritchie, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 661.
- [179] B. D. Ghosh, J. E. Ritchie, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1483.
- [180] Z. Zhang, L.J. Lyons, R. West, K. Amine, R. West, *Silicon Chemistry* **2005**, *3*, 259.
- [181] Y. Zhao, Y. Liu, I. Lee, Y. Song, X. Qin, F. Zaera, J. Liao, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2012**, *100A*, 103.
- [182] Y. A. Lin, J. M. Chalker, N. Floyd, G. a. J. L. Bernardes, B. G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9642.
- [183] O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, *31*, 592.
- [184] O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, *31*, 602.
- [185] P. Ye, H. Dong, M. Zhong, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2253.
- [186] J. L. Speier, F. G. A. Stone, W. Robert, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. Volume 17*, Academic Press, **1979**, pp. 407.
- [187] B. Marciniec, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, **2009**.
- [188] D. Holzinger, G. Kickelbick, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 2017.
- [189] A. M. Tondreau, C. C. H. Atienza, K. J. Weller, S. A. Nye, K. M. Lewis, J. G. P. Delis, P. J. Chirik, *Science* **2012**, *335*, 567.
- [190] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 4049.
- [191] S. K. Russell, J. M. Darmon, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 2782.
- [192] X. Fan, C. Xia, T. Fulghum, M.-K. Park, J. Locklin, R. C. Advincula, *Langmuir* **2002**, *19*, 916.
- [193] D. Braun, F. Quella, *Die Makromolekulare Chemie* **1978**, *179*, 387.
- [194] B. L. Funt, G. Pawelchak, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1975**, *13*, 451.
- [195] R. G. Makitra, I. P. Polyuzhin, I. P. Golovata, *Russian Journal of General Chemistry* **2005**, *75*, 172.

-
- [196] D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2001**.
- [197] S.R. Conley, L. Cosimbescu, W. B. Vreeland, *Vol. US 2005/0245752 A1* (Ed.: E. K. Company), USA, **2005**.
- [198] I. Cho, S. H. Kim, J. H. Kim, S. Park, S. Y. Park, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 123.
- [199] W. Fudickar, T. Linker, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9276.
- [200] L. Wang, W.-Y. Wong, M.-F. Lin, W.-K. Wong, K.-W. Cheah, H.-L. Tam, C. H. Chen, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 4529.
- [201] N.Schulte, A.Ludemann, J.Pan, R.P.Scheudrich, T.Eberle, A.Hayer, P.Stössel, R.Manouk, *Vol. DE10 2010 006 377 A1* (Ed.: M. P. GmbH), **2010**.
- [202] Dr. U. Brekau, B. Rosenow, H.-D. Block, *Vol. EP 0 812 803 B1* (Ed.: B. AG), Deutschland, **1997**.
- [203] J. Osswald, K. Fehr, *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 1335.
- [204] R. Gong, S. Maclaughlin, S. Zhu, *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 6802.
- [205] T. Mehner, H. J. Göcke, S. Schunck, H. Schnöckel, *Vol. 580*, WILEY-VCH Verlag, **1990**, pp. 121.
- [206] G. Vaccaro, S. Agnello, G. Buscarino, F. M. Gelardi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 13991.
- [207] A. F. Hollenmann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 101*, de Gruyter, Berlin; New York; , **1995**.
- [208] P. Spahn, Dissertation thesis, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2008**.
- [209] J. D. Miller, H. Ishida, *Surface Science* **1984**, *148*, 601.
- [210] A. Golriz, Diplomarbeit thesis, TU Darmstadt (Darmstadt), **2009**.
- [211] J. A. Wingrave, *Oxide Surfaces, Vol. 103 Oxide Surfaces*, CRC Press, **2001**.
- [212] J. K. Oh, H. Dong, R. Zhang, K. Matyjaszewski, H. Schlaad, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 4764.
- [213] K. L. Beers, S. Boo, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5772.
- [214] Y. Mei, K. L. Beers, H. C. M. Byrd, D. L. VanderHart, N. R. Washburn, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 3472.
- [215] S. M. Paterson, D. H. Brown, T. V. Chirila, I. Keen, A. K. Whittaker, M. V. Baker, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 4084.
- [216] K. L. Robinson, M. A. Khan, M. V. de Paz BÃ±ez, X. S. Wang, S. P. Armes, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3155.
- [217] X. Tong, X. Zhang, L. Ye, A.-y. Zhang, Z.-g. Feng, *Polymer* **2008**, *49*, 4489.

-
- [218] H.-H. Chu, C.-S. Lin, *Journal of Polymer Research* **2003**, *10*, 283.
- [219] H. Kaddami, J. F. Gerard, P. Hajji, J. P. Pascault, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *73*, 2701.
- [220] M. Gueron, P. Plateau, M. Decorps, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1991**, *23*, 135.
- [221] G. Zheng, W. S. Price, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2010**, *56*, 267.
- [222] G. Chen, D. Huynh, P. L. Felgner, Z. Guan, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4298.
- [223] J. A. Yoon, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2261.
- [224] G. Sun, Z. Guan, *Macromolecules* **2010**, *43*, 9668.
- [225] J. K. Oh, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3161.
- [226] N. H. Nguyen, J. Kulis, H.-J. Sun, Z. Jia, B. van Beusekom, M. E. Levere, D. A. Wilson, M. J. Monteiro, V. Percec, *Polymer Chemistry* **2012**.
- [227] X. S. Wang, S. P. Armes, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6640.
- [228] X. S. Wang, S. F. Lascelles, R. A. Jackson, S. P. Armes, *Chemical Communications* **1999**, 1817.
- [229] Y. Zhao, L. Tremblay, Y. Zhao, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4007.
- [230] F. D. Jochum, P. J. Roth, D. Kessler, P. Theato, *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2432.
- [231] J.-F. Lutz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3459.
- [232] J.-F. Lutz, A. Akdemir, A. Hoth, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13046.
- [233] J.-F. o. Lutz, A. Hoth, *Macromolecules* **2005**, *39*, 893.
- [234] P. J. Roth, T. P. Davis, A. B. Lowe, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3221.
- [235] S. Sun, P. Wu, *Macromolecules* **2013**, *46*, 236.
- [236] J. Schäfer, Dissertation thesis, Enst-Moritz-Arndt-Universität Gereifswald (Gereifswald), **2006**.
- [237] S. Han, M. Hagiwara, T. Ishizone, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8312.
- [238] M. Koch, G. Jonschker, J. Pahnke, *Vol. PCT/EP2007/001495* (Ed.: Merck), Deutschland, **2007**.
- [239] Z. Liu, S. Rimmer, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1200.
- [240] C. Wu, X. Wang, *Physical Review Letters* **1998**, *80*, 4092.
- [241] S. Vshivkov, A. P. Safronov, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *198*, 3015.
- [242] Gerhard W. Becker, D. Braun, *Kunststoffhandbuch- Polystyrol, Vol. 4*, Hanser, Münche, Wien, **1996**.
- [243] M.D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie, Vol. 4. überarbeitete Auflage*, Brikhaeuser Verlag, **2009**.

-
- [244] T. Cheikhalard, L. Tighzert, J. P. Pascault, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1998**, 256, 49.
- [245] M. Yasuda, H. Kunieda, M. Fujiwara, H. Takenaka, W. R. Glomm, H. Ogino, H. Ishikawa, *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 118, 2425.
- [246] E. D. Bain, K. Dawes, A. E. Å-zÅ§am, X. Hu, C. B. Gorman, J. Å. Å rogl, J. Genzer, *Macromolecules* **2012**, 45, 3802.
- [247] S. Turgman-Cohen, J. Genzer, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 17567.
- [248] S. Turgman-Cohen, J. Genzer, *Macromolecules* **2012**, 45, 2128.
- [249] B. de Boer, H. K. Simon, M. P. L. Werts, E. W. van der Vegte, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **1999**, 33, 349.
- [250] Für die Bestimmung der Schichtdicke wurde die Dichte von PMMA (1,19g/mol), ein Brechungsindex von 1,55 sowie die mittlere Molaremasse gemäß GPC verwendet.



11. Anhang

11.1 ¹H-NMR-Kinetische Daten der ATRP von MEO₂MA an 10 nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 100/1

Zeit	Integral c	c/c(0)	ln(c/c(0))	Umsatz	1/c	ln(M(0)/M(t))
0,16	42,87	1,00	0,00	0,00	1,00	0,31
1,08	35,75	0,83	0,18	16,62	1,20	0,50
2,08	29,84	0,70	0,36	30,39	1,44	0,68
3,08	26,04	0,61	0,50	39,25	1,65	0,81
4,08	23,33	0,54	0,61	45,58	1,84	0,92
5,08	20,50	0,48	0,74	52,17	2,09	1,05
6,08	18,87	0,44	0,82	55,98	2,27	1,13
7,08	17,11	0,40	0,92	60,09	2,51	1,23
8,08	15,72	0,37	1,00	63,33	2,73	1,32
9,08	14,33	0,33	1,10	66,58	2,99	1,41
10,16	13,35	0,31	1,17	68,87	3,21	1,48
11,08	12,79	0,30	1,21	70,17	3,35	1,52
12,08	11,87	0,28	1,28	72,31	3,61	1,60
13,08	10,93	0,26	1,37	74,50	3,92	1,68
14,08	10,17	0,24	1,44	76,27	4,21	1,75
15,08	9,83	0,23	1,47	77,06	4,36	1,79
16,08	9,28	0,22	1,53	78,36	4,62	1,84
17,08	8,55	0,20	1,61	80,05	5,01	1,93
18,08	8,02	0,19	1,68	81,30	5,35	1,99
19,08	7,82	0,18	1,70	81,77	5,49	2,02
20,08	7,38	0,17	1,76	82,78	5,81	2,07
21,08	6,95	0,16	1,82	83,79	6,17	2,13

11.2 ¹H-NMR-Kinetische Daten der ATRP von MEO₂MA an 10 nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 200/1

Zeit	Integral c	c/c(0)	ln(c/c(0))	Umsatz	1/c	ln(M(0)/M(t))
0,25	70,10	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00
1,25	54,73	0,78	0,25	21,93	1,28	0,25
2,25	46,29	0,66	0,41	33,97	1,51	0,41
3,25	40,00	0,57	0,56	42,94	1,75	0,56
4,25	35,14	0,50	0,69	49,88	2,00	0,69
5,25	31,45	0,45	0,80	55,13	2,23	0,80
6,25	28,57	0,41	0,90	59,25	2,45	0,90
7,40	25,36	0,36	1,02	63,83	2,76	1,02
8,25	23,81	0,34	1,08	66,03	2,94	1,08
9,25	21,85	0,31	1,17	68,83	3,21	1,17
10,25	20,07	0,29	1,25	71,37	3,49	1,25
11,25	18,88	0,27	1,31	73,07	3,71	1,31
12,25	17,30	0,25	1,40	75,33	4,05	1,40
13,25	16,39	0,23	1,45	76,62	4,28	1,45
14,25	15,13	0,22	1,53	78,41	4,63	1,53
15,25	14,57	0,21	1,57	79,21	4,81	1,57
16,25	13,40	0,19	1,65	80,88	5,23	1,65
17,25	12,93	0,18	1,69	81,56	5,42	1,69
18,25	11,80	0,17	1,78	83,17	5,94	1,78
19,25	11,53	0,16	1,80	83,55	6,08	1,80
20,25	10,91	0,16	1,86	84,44	6,43	1,86
21,25	10,39	0,15	1,91	85,18	6,75	1,91
22,25	9,64	0,14	1,98	86,25	7,28	1,98
23,40	9,39	0,13	2,01	86,61	7,47	2,01
24,25	8,69	0,12	2,09	87,60	8,06	2,09
25,25	8,47	0,12	2,11	87,92	8,28	2,11
26,25	7,91	0,11	2,18	88,71	8,86	2,18
27,40	7,52	0,11	2,23	89,28	9,33	2,23
28,25	7,57	0,11	2,23	89,20	9,26	2,23
29,25	7,38	0,11	2,25	89,47	9,50	2,25
30,25	6,88	0,10	2,32	90,19	10,19	2,32
31,25	6,59	0,09	2,36	90,60	10,64	2,36
32,25	6,40	0,09	2,39	90,87	10,96	2,39
33,25	6,34	0,09	2,40	90,96	11,06	2,40
34,25	6,07	0,09	2,45	91,34	11,54	2,45
35,25	5,71	0,08	2,51	91,86	12,28	2,51
36,25	5,39	0,08	2,56	92,31	13,00	2,56

11.3 ¹H-NMR-Kinetische Daten der ATRP von MEO₂MA an 10 nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 300/1

Zeit	Integral c	c/c(0)	ln(c/c(0))	Umsatz	1/c	ln(M(0)/M(t))
0,16	122,80	1,00	0,00	0,00	1,00	-0,56
1,08	103,39	0,84	0,17	15,81	1,19	-0,39
2,08	88,13	0,72	0,33	28,23	1,39	-0,23
3,08	76,87	0,63	0,47	37,40	1,60	-0,09
4,08	68,58	0,56	0,58	44,15	1,79	0,02
5,08	61,74	0,50	0,69	49,72	1,99	0,13
6,08	55,94	0,46	0,79	54,44	2,20	0,23
7,08	50,89	0,41	0,88	58,56	2,41	0,32
8,08	46,85	0,38	0,96	61,84	2,62	0,40
9,08	43,38	0,35	1,04	64,67	2,83	0,48
10,08	40,25	0,33	1,12	67,22	3,05	0,55
11,08	37,57	0,31	1,18	69,41	3,27	0,62
12,08	34,97	0,28	1,26	71,52	3,51	0,70
13,08	32,51	0,26	1,33	73,52	3,78	0,77
14,08	30,82	0,25	1,38	74,90	3,98	0,82
15,08	28,71	0,23	1,45	76,62	4,28	0,89
16,08	27,24	0,22	1,51	77,82	4,51	0,95
17,08	25,68	0,21	1,56	79,09	4,78	1,00
18,08	24,31	0,20	1,62	80,20	5,05	1,06
19,08	22,90	0,19	1,68	81,36	5,36	1,12
20,08	21,67	0,18	1,73	82,36	5,67	1,17
21,08	20,91	0,17	1,77	82,97	5,87	1,21
22,08	19,70	0,16	1,83	83,96	6,23	1,27
23,08	18,74	0,15	1,88	84,74	6,55	1,32
24,08	17,92	0,15	1,92	85,41	6,85	1,36
25,08	17,01	0,14	1,98	86,15	7,22	1,42
26,08	16,07	0,13	2,03	86,91	7,64	1,47
27,08	15,85	0,13	2,05	87,10	7,75	1,49
28,08	14,85	0,12	2,11	87,91	8,27	1,55
29,08	13,36	0,11	2,22	89,12	9,19	1,66

11.4 ¹H-NMR-Kinetische Daten der ATRP von MEO₂MA an 30 nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 100/1

Zeit	Integral c	c/c(0)	ln(c/c(0))	Umsatz	1/c	ln(M(0)/M(t))
0,00	25,05	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00
0,16	16,70	0,67	0,41	33,33	1,50	0,41
0,32	16,04	0,64	0,45	35,97	1,56	0,45
0,50	15,54	0,62	0,48	37,96	1,61	0,48
1,00	13,64	0,54	0,61	45,55	1,84	0,61
1,50	12,09	0,48	0,73	51,74	2,07	0,73
2,00	11,35	0,45	0,79	54,69	2,21	0,79
2,50	10,50	0,42	0,87	58,08	2,39	0,87
2,66	10,16	0,41	0,90	59,44	2,47	0,90
2,82	10,04	0,40	0,91	59,92	2,50	0,91
3,00	9,82	0,39	0,94	60,80	2,55	0,94
3,34	9,53	0,38	0,97	61,96	2,63	0,97
3,50	9,17	0,37	1,00	63,39	2,73	1,00
3,84	8,65	0,35	1,06	65,47	2,90	1,06
4,00	8,67	0,35	1,06	65,39	2,89	1,06
4,16	8,48	0,34	1,08	66,15	2,95	1,08
4,34	8,6600	0,35	1,06	65,43	2,89	1,06
4,50	8,15	0,33	1,12	67,47	3,07	1,12
4,66	8,18	0,33	1,12	67,35	3,06	1,12
4,82	8,33	0,33	1,10	66,75	3,01	1,10
5,00	8,10	0,32	1,13	67,66	3,09	1,13
5,16	8,09	0,32	1,13	67,70	3,10	1,13
5,50	7,95	0,32	1,15	68,26	3,15	1,15
5,84	7,75	0,31	1,17	69,06	3,23	1,17
6,00	7,70	0,31	1,18	69,26	3,25	1,18
6,16	7,65	0,31	1,19	69,46	3,27	1,19
6,32	7,49	0,30	1,21	70,10	3,34	1,21
6,66	7,45	0,30	1,21	70,26	3,36	1,21
7,00	7,12	0,28	1,26	71,58	3,52	1,26
7,50	7,02	0,28	1,27	71,98	3,57	1,27
8,00	6,62	0,26	1,33	73,57	3,78	1,33
8,50	6,27	0,25	1,39	74,97	4,00	1,39
9,00	5,76	0,23	1,47	77,01	4,35	1,47
9,33	5,80	0,23	1,46	76,85	4,32	1,46
10,00	5,51	0,22	1,51	78,00	4,55	1,51
10,66	5,29	0,21	1,56	78,88	4,74	1,56
11,00	5,15	0,21	1,58	79,44	4,86	1,58
11,50	5,09	0,20	1,59	79,68	4,92	1,59
12,00	5,01	0,20	1,61	80,00	5,00	1,61

11.5 ¹H-NMR-Kinetische Daten der ATRP von MEO₂MA an 30 nm SiO₂-Partikeln mit einem M/I-Verhältnis von 200/1

Zeit [h]	Integral c	c/c(0)	ln(c/c(0))	Umsatz	1/c	ln(M(0)/M(t))
0,33	38,36	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00
0,66	23,39	0,93	0,07	6,63	1,07	0,49
0,83	22,23	0,89	0,12	11,26	1,13	0,55
1,00	21,11	0,84	0,17	15,73	1,19	0,60
1,50	18,90	0,75	0,28	24,55	1,33	0,71
2,00	17,12	0,68	0,38	31,66	1,46	0,81
2,50	15,69	0,63	0,47	37,37	1,60	0,89
3,00	14,77	0,59	0,53	41,04	1,70	0,95
3,50	13,79	0,55	0,60	44,95	1,82	1,02
4,00	12,98	0,52	0,66	48,18	1,93	1,08
4,50	12,06	0,48	0,73	51,86	2,08	1,16
5,00	11,63	0,46	0,77	53,57	2,15	1,19
5,50	10,81	0,43	0,84	56,85	2,32	1,27
6,00	10,11	0,40	0,91	59,64	2,48	1,33
6,50	9,49	0,38	0,97	62,12	2,64	1,40
7,00	8,95	0,36	1,03	64,27	2,80	1,46
7,50	8,24	0,33	1,11	67,11	3,04	1,54
8,00	7,90	0,32	1,15	68,46	3,17	1,58
8,50	7,88	0,31	1,16	68,54	3,18	1,58
9,00	7,49	0,30	1,21	70,10	3,34	1,63
9,50	7,64	0,30	1,19	69,50	3,28	1,61
10,00	7,54	0,30	1,20	69,90	3,32	1,63
10,50	7,08	0,28	1,26	71,74	3,54	1,69
11,00	6,98	0,28	1,28	72,14	3,59	1,70
11,50	6,94	0,28	1,28	72,30	3,61	1,71
12,00	6,43	0,26	1,36	74,33	3,90	1,79
12,50	6,09	0,24	1,41	75,69	4,11	1,84
13,00	6,01	0,24	1,43	76,01	4,17	1,85
13,66	5,77	0,23	1,47	76,97	4,34	1,89
13,83	5,49	0,22	1,52	78,08	4,56	1,94
14,16	5,12	0,20	1,59	79,56	4,89	2,01
14,66	4,94	0,20	1,62	80,28	5,07	2,05

11.6 ¹H-NMR-Kinetische Daten der freien ATRP von MEO₂MA mit einem M/I-Verhältnis von 100/1

Zeit [h]	Integral	c/c(0)	Umsatz	ln c/c(0)
0	68,97	1,00	0,00	0,00
0,5	41,43	0,60	39,93	0,51
1	38,58	0,56	44,06	0,58
1,5	35,33	0,51	48,78	0,67
2	32,80	0,48	52,44	0,74
2,5	30,91	0,45	55,19	0,80
3	29,15	0,42	57,74	0,86
3,5	27,31	0,40	60,40	0,93
4	25,41	0,37	63,16	1,00
4,5	23,84	0,35	65,43	1,06
5	22,97	0,33	66,69	1,10
5,5	21,99	0,32	68,12	1,14
6	20,98	0,30	69,58	1,19
6,5	19,99	0,29	71,01	1,24
7	18,40	0,27	73,32	1,32
7,5	18,11	0,26	73,74	1,34
8	17,05	0,25	75,27	1,40
8,5	16,74	0,24	75,73	1,42
9	15,78	0,23	77,12	1,47
9,5	15,12	0,22	78,07	1,52
10	15,12	0,22	78,08	1,52
10,5	14,57	0,21	78,88	1,55
11	14,35	0,21	79,19	1,57
11,5	13,76	0,20	80,05	1,61
12	13,29	0,19	80,73	1,65
12,5	12,68	0,18	81,62	1,69
13	12,57	0,18	81,77	1,70
14	11,48	0,17	83,35	1,79
16	10,04	0,15	85,44	1,93
18	9,35	0,14	86,44	2,00

11.7 ¹H-NMR-Kinetische Daten der freien ATRP von MEO₂MA mit einem M/I-Verhältnis von 200/1

Zeit [h]	Intrgral	c/c(0)	Umsatz	ln c/c(0)
0,00	110,86	1,00	0,00	0,00
0,50	84,42	0,76	23,85	0,27
1,00	75,48	0,68	31,91	0,38
1,50	68,69	0,62	38,04	0,48
2,00	63,32	0,57	42,88	0,56
2,50	58,68	0,53	47,07	0,64
3,00	54,42	0,49	50,91	0,71
3,50	50,94	0,46	54,05	0,78
4,00	47,90	0,43	56,79	0,84
4,50	45,21	0,41	59,22	0,90
5,00	42,79	0,39	61,40	0,95
5,50	40,32	0,36	63,63	1,01
6,00	38,41	0,35	65,35	1,06
6,50	36,34	0,33	67,22	1,12
7,00	33,75	0,30	69,55	1,19
7,50	33,24	0,30	70,01	1,20
8,00	31,34	0,28	71,73	1,26
8,50	30,40	0,27	72,58	1,29
9,00	28,23	0,25	74,53	1,37
9,50	25,48	0,23	77,02	1,47
10,00	24,68	0,22	77,73	1,50
10,50	23,71	0,21	78,61	1,54
11,00	22,58	0,20	79,63	1,59
11,50	22,36	0,20	79,83	1,60
12,00	20,90	0,19	81,15	1,67
12,50	20,42	0,18	81,58	1,69
13,00	19,42	0,18	82,48	1,74
14,00	19,02	0,17	82,84	1,76
15,00	17,07	0,15	84,60	1,87
16,00	16,16	0,15	85,42	1,93
17,00	15,23	0,14	86,26	1,99
18,00	13,65	0,12	87,69	2,09
19,00	12,39	0,11	88,82	2,19

11.8 ¹H-NMR-Kinetische Daten der freien radikalischen Co-Polymerisation von Styrol und 1% OLED-Chromophor

Zeit [min]	Integral	c/c(0)	Umsatz [%]
0,00	87,41	1,00	0,00
30,00	78,12	0,89	10,63
60,00	73,12	0,84	16,35
90,00	70,77	0,81	19,04
120,00	69,54	0,80	20,44
150,00	68,09	0,78	22,10
180,00	66,24	0,76	24,22
210,00	62,17	0,71	28,88
240,00	61,56	0,70	29,57
270,00	59,12	0,68	32,36
300,00	57,95	0,66	33,70
330,00	57,85	0,66	33,82
360,00	57,81	0,66	33,86
390,00	57,80	0,66	33,87
420,00	56,59	0,65	35,26
450,00	55,10	0,63	36,96
480,00	52,71	0,60	39,70
510,00	53,61	0,61	38,67
540,00	51,31	0,59	41,30
570,00	49,65	0,57	43,20
600,00	49,35	0,56	43,54
630,00	47,81	0,55	45,30
660,00	46,91	0,54	46,33
690,00	46,56	0,53	46,73
720,00	44,96	0,51	48,56
750,00	44,25	0,51	49,38
780,00	42,56	0,49	51,31

11.9 ¹H-NMR-Kinetische Daten der freien radikalischen Co-Polymerisation von Styrol, mit 1% OLED-Chromophor und 10% Divinylbenzol

Zeit[min]	Integral	c/c(0)	Umsatz [%]
0,00	119,31	1,00	0,00
30,00	103,54	0,87	13,22
60,00	99,39	0,83	16,70
90,00	95,65	0,80	19,83
120,00	95,32	0,80	20,11
150,00	89,34	0,75	25,12
180,00	92,17	0,77	22,75
210,00	86,93	0,73	27,14
240,00	83,66	0,70	29,88
270,00	82,12	0,69	31,17
300,00	76,06	0,64	36,25
330,00	74,57	0,63	37,50
360,00	68,95	0,58	42,21
390,00	68,00	0,57	43,01
420,00	64,35	0,54	46,06
450,00	62,38	0,52	47,72
480,00	58,58	0,49	50,90
510,00	55,90	0,47	53,15
540,00	50,42	0,42	57,74
570,00	48,77	0,41	59,12
600,00	47,41	0,40	60,26
630,00	45,02	0,38	62,27
660,00	42,45	0,36	64,42
690,00	40,59	0,34	65,98
720,00	38,87	0,33	67,42
750,00	36,17	0,30	69,68
780,00	33,77	0,28	71,70
810,00	33,09	0,28	72,27
840,00	31,86	0,27	73,30
870,00	29,70	0,25	75,11
900,00	28,28	0,24	76,30
930,00	26,30	0,22	77,96
960,00	25,42	0,21	78,69



Erklärung

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



Darmstadt, 10.Oktober 2013

Regina Sander

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.



Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname: Sander, Regina
Geburtsdatum und- ort: 10.10.1983, Darmstadt
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Studium

Seit 01/2010 Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Doktorandin
Technische Universität Darmstadt,
Fachgebiet Polymere an Grenzflächen und organische Elektronik
Arbeitsgruppe: Prof. Dr. Matthias Rehahn

10/2003 - 12/2009 Chemie (Diplom), Technische Universität Darmstadt
Studienschwerpunkte: Makromolekulare Chemie, Organische Chemie
und Physikalische Chemie

12/2009 Abschluss der Diplomingenieurprüfung

06/2009 – 12/2009 Diplomarbeit: *Mikrowellen-unterstützte Suzuki- Polykondensation
von Poly(para-Phenyl)en*
Technische Universität Darmstadt,
Fachrichtung Makromolekulare Chemie
Betreuender Hochschullehrer: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Schulbildung

09/2000 – 06/2003 Albrecht-Dürer- Schule, Weiterstadt
Allgemeine Hochschulreife

1994 –2000 Hessenwaldschule, Weiterstadt

1990 –1994 Schloss-Schule, Weiterstadt

