

# **Siloxanelastomere mit mikro- und nanostrukturierten Oberflächen**



Dissertation  
zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

Anja Kasten

Saarbrücken 2008

# **Siloxanelastomere mit mikro- und nanostrukturierten Oberflächen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von

Diplom-Chemikerin

Anja Kasten

Saarbrücken 2008

*Tag des Kolloquiums:* 8. Mai 2009

*Dekan:* Prof. Dr. Stefan Diebels

*Berichterstatter:* Prof. Dr. Gerhard Wenz  
Prof. Dr. Karin Jacobs

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2003 bis Juli 2006 am Institut für organische Makromolekulare Chemie an der Universität des Saarlandes unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Gerhard Wenz.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Oberflächenstrukturierung von Substratpolymeren und deren chemische Oberflächenmodifikation zur Nachahmung des hierarchisch aufgebauten Haftsystems des Geckos. Als Substratpolymer dienten funktionelle Siloxanelastomere die via Hydrosilylierung aus Hydrosiloxanen und linearen Tricopolysiloxanen mit Dimethyl-, Methylvinyl- und Methylphenylsiloxaneinheiten, bzw. einem Divinylbenzol/Ethylstyrol-Gemisch, hergestellt wurden. Die Darstellung der ersten Hierarchieebene wurde durch die Mikrostrukturierung der Substratpolymere mittels Laserinterferenzlithografie mit einem Nanosekunden gepulsten Nd:YAG-Laser bei  $\lambda = 266$  nm erreicht. Die Phenylsubstituenten der Elastomere dienten als Chromophor für die Laserablation. Die zweite Hierarchieebene stellen gepfropfte Haftbürsten aus Homopolypeptiden dar. Im ersten Schritt erfolgte eine Aktivierung der Oberfläche mit Sauerstoff-, Stickstoff oder Argonplasma (40 kHz). Der zweite Schritt stellte die Aminofunktionalisierung durch die Beschichtung mit (3-Aminopropyl)trimethoxysilan dar. Die Oberflächenbelegung mit sterisch zugänglichen Aminogruppen wurde über die Anbindung des Fluoreszenzmarkers Fluoresceinisothiocyanat überprüft. Die dritte Stufe umfasste die Darstellung von Polypeptid-SAMs via Pfropfpolymerisation der *N*-Carboxyanhydride von L-Glutaminsäure-5-benzylester und *N*<sub>ε</sub>-Carbobenzyloxy-L-Lysin von den aminofunktionalisierten Oberflächen. Die Pfropfpolymerisation gelang an Oberflächen, die im ersten Schritt mit Sauerstoffplasma behandelt wurden. Die Schichtdicke der Poly-*N*<sub>ε</sub>-Carbobenzyloxy-L-Lysin-SAMs betrug 17 nm.

## Abstract

This work presents the synthesis and surface structuring of substrate polymers and the chemical surface modification thereof to mimic gecko fibre arrays. Functional siloxane elastomers served as the substrate polymer. They were synthesized via hydrosilylation from Hydrosiloxanes, Tricopolysiloxanes containing Dimethyl-, Methylvinyl- and Methylphenylsiloxane groups and a blend from Divinylbenzene/Ethylstyrene. Substrate polymers were micro structured by laser interference lithography with a Nd:YAG laser at  $\lambda = 266$  nm to create the first hierarchic level. Phenyl groups within the siloxane network served as a chromophore for laser ablation. The second hierarchic level was build up by grafting chains of homopolypeptides. The first step involved activation of the surface by 40 kHz-Plasma using Oxygen, Nitrogen and Argon. The second step involved aminofunctionalization of plasma activated samples with (3-Aminopropyl)trimethoxysilane. Amine group density was investigated by fluorescence measurements using Fluorescein isothiocyanate as a marker. In the third surface modification step Polypeptide-SAMs were synthesized via surface-graft polymerization of *N*-Carboxyanhydrides of  $\gamma$ -Benzyl-L-Glutamic acid and *N*<sub>ε</sub>-Carbobenzyloxy-L-Lysine from amino functionalized samples. Graft polymerization was successfully carried out on samples treated with Oxygen plasma prior to amine-functionalization. The layer thickness of the Poly- *N*<sub>ε</sub>-Carbobenzyloxy-L-Lysine-SAMs was 17 nm.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	1
1.1 Natürliche Haftsysteme am Beispiel des Gecko .....	1
1.2 Mechanismen der Geckoadhäsion .....	2
1.3 Künstliche faserige Haftsysteme .....	5
<b>2. Zielsetzung</b> .....	6
<b>3. Synthese von Polysiloxanelastomeren (Substratpolymer)</b> .....	8
3.1 Einleitung .....	8
3.2 Synthesekonzept .....	9
3.3 Synthese von Methylphenylcyclotrisiloxanen .....	15
3.4 Polymersynthese der Tricopolymere von Methylphenyl-, Methylvinyl- und Dimethylsiloxan .....	16
3.5 Synthese von Siloxanelastomeren .....	18
3.6 Kinetik der Hydrosilylierungsreaktion von Elastomer <b>8</b> .....	22
<b>4. Mikrostrukturierung von Oberflächen</b> .....	24
4.1 Einleitung .....	24
4.2 Mechanismen der Laserablation .....	25
4.3 Laserablationseigenschaften der Substratpolymere.....	28
4.4 Laserinterferenzlithografie.....	33
<b>5. Synthese von Haftpolymeren</b> .....	39
5.1 Einleitung .....	39
5.2 Synthesekonzept .....	41
5.3 Modifizierung des Substratpolymers durch Plasmaätzen.....	43
5.3.1 Einleitung .....	43
5.3.2 Sauerstoffplasma .....	43
5.3.3 Stickstoff- und Argonplasma .....	51
5.4 Aminosilanschicht als Kupplungsschicht für die Pfropfpolymerisation ....	53
5.4.1 Einleitung .....	53

5.4.2 APS-Polymerisation an der Oberfläche von plasmaaktiviertem Substratpolymer .....	54
5.4.3 Oberflächenbelegung der APS-Schicht mit Aminogruppen .....	57
5.4.4 Beständigkeit der FITC-markierten aminofunktionalisierten Schichten	60
5.5 Aminosäuren-NCA's als Polypeptidbausteine .....	61
5.5.1 Einleitung .....	61
5.5.2 Synthese von Aminosäuren-NCA's .....	62
5.6 Ringöffnende NCA-Polymerisation .....	64
5.6.1 Einleitung .....	64
5.6.2 Oligopeptide durch Lösungspolymerisation .....	66
5.6.3 Polypeptid-SAMs .....	69
<b>6. Zusammenfassung .....</b>	<b>73</b>
<b>7. Experimenteller Teil .....</b>	<b>74</b>
7.1 Chemikalien .....	74
7.2 Methoden und Geräte .....	74
7.3 Präparativer Teil .....	84
7.3.1 Cyclotrisiloxane .....	84
7.3.2 Tricopolymere von Methylphenyl-, Methylvinyl- und Dimethylsiloxan	87
7.3.3 Polysiloxanelastomere .....	90
7.3.4 <i>N</i> -Carboxyanhydride .....	98
7.3.5 Homooligopeptide .....	102
<b>8. Verzeichnis der Abkürzungen.....</b>	<b>105</b>
<b>9. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>109</b>

## 1. Einleitung

### 1.1 Natürliche Haftsysteme am Beispiel des Gecko

In vielen technischen Anwendungen spielen Haftmechanismen eine bedeutende Rolle. Meist werden zum Fixieren von Bauteilen spezielle materialspezifische Klebetechniken entwickelt. Viele Fixierungen sind dann jedoch entweder dauerhaft oder nur bedingt reversibel. Hier bietet die belebte Natur mit ihren adaptiven, evolutionär optimierten Funktionsprinzipien viele Beispiele für effektive reversible Haftsysteme.

Bereits im vierten Jahrhundert v. Chr. beschrieb Aristoteles in seiner Schrift ‚Historia Animalium‘, dass Geckos „einen Baum in jeder Richtung hinauf und hinunter laufen können, sogar mit dem Kopf nach unten“ (Abb. 1).<sup>[1]</sup> Erstaunlicherweise sind Geckos in der Lage kopfüber unter einer Glasscheibe zu haften und sogar ihr gesamtes Körpergewicht mit einer einzigen Zehe zu halten. Über 2000 Jahre später konnte das Adhäsionsprinzip der bis zu 40 cm langen Echsen teilweise aufgeklärt werden. Das Geheimnis der Geckos liegt, wie der deutsche Name ‚Haftzeher‘ andeutet, in der besonderen hierarchischen Struktur ihrer Füße (Abb. 2).<sup>[2]</sup> Die erste Hierarchieebene bilden die sogenannten Lamellae. Lamellae sind schwammige Hautlappen, die in der Lage sind, sich groben Bodenunebenheiten anzupassen.



Abb. 1: Madagaskar Tag Gecko an einem Baum, © konaboy

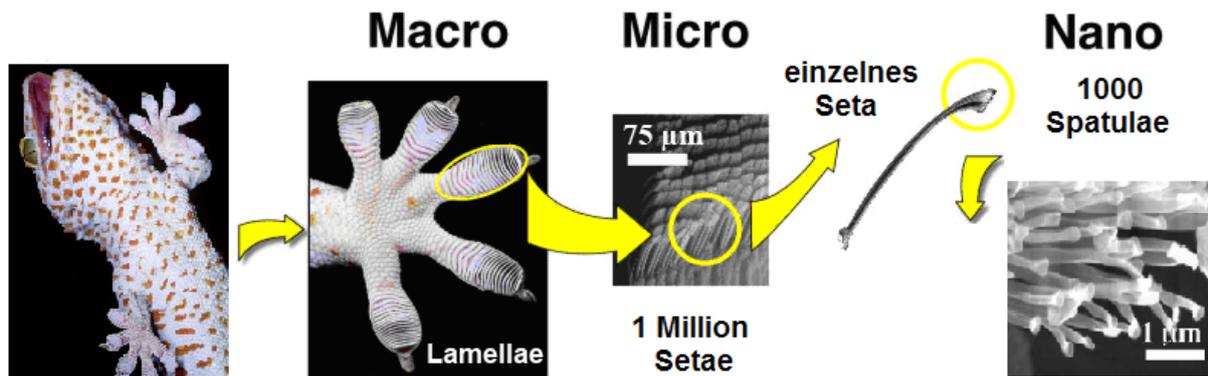


Abb. 2: Hierarchisch aufgebautes Adhäsionssystem des Geckos © Kellar Autumn

Unter dem Mikroskop zeigt die Unterseite der Geckofüße bis zu 6,5 Millionen Härchen, welche die zweite Hierarchieebene bilden. Diese sogenannten Setae bestehen aus  $\beta$ -Keratin, haben eine Länge von  $\sim 110 \mu\text{m}$  bei einer Dicke von  $5 \mu\text{m}$  und sind leicht gebogen. Dicht gepackt reihen sie sich auf den Lamellae auf, zum Beispiel beim Tokay Gecko (*Gekko gecko*) rund 5000 Setae auf einem Quadratmillimeter. An den Enden tragen die Setae Hunderte von noch feineren, spatelförmigen Strukturen, deren Enden plattenförmig abgeflacht sind. Diese feinen Härchen nennt man Spatulae, welche die dritte Hierarchieebene bilden. Die Dicke der Spatulae-Enden beträgt nur noch  $11 \text{ nm}$ , Länge und Breite der plattenförmigen Strukturen liegen im Bereich von  $200 - 300 \text{ nm}$ . Sie sind es letztlich, die den Gecko kopfüber an der Decke halten.<sup>[2]</sup>

## 1.2 Mechanismen der Geckoadhäsion

Viele Tiere haben im Laufe der Evolution setose, d. h. haarige Haftsysteme entwickelt. Zu diesen Tieren zählen, neben den Geckos, auch Fliegen und Spinnen.<sup>[3]</sup> Diese Tiere sind alle in der Lage an Wänden und Decken zu haften. Der Gecko ist jedoch der schwerste von ihnen.<sup>[4]</sup> Da Geckos nicht nur in der Lage sind an Wänden und Decken zu haften, sondern an den unterschiedlichsten Substraten, ihre Füße nicht verschmutzen<sup>[5]</sup> oder klebrig sind, war lange Zeit war nicht klar, um welche Mechanismen der Adhäsion es sich handelt. Obwohl mehr als 300 Jahre lang die haarigen Haftsysteme erforscht wurden, sind die Adhäsionsmechanismen des Geckos bis heute nicht vollständig geklärt.<sup>[6-9]</sup>

Die Stärke der Bindung widerlegt eine alte Annahme, wonach sich die Echsen mittels kleiner Häkchen durch Reibung am Untergrund festhalten. Auch die Hypothese kleiner Saugnäpfe konnte widerlegt werden, da die Setae sogar im Vakuum haften. Elektrostatische Anziehungskräfte scheiden als Haftmechanismus ebenfalls aus, da die Haftkraft eines Seta unverändert blieb, nachdem die umgebende Raumluft mit Röntgenstrahlen ionisiert wurde.<sup>[2]</sup>

Im Jahr 2002 konnten Autumn und Full die maximale Haftkraft von  $\sim 200 \mu\text{N}$  für ein einzelnes Seta ermitteln.<sup>[3]</sup> Sie zeigten, dass van-der-Waals Kräfte maßgeblich an der Haftkraft des Geckos beteiligt sind.<sup>[10]</sup> Die van-der-Waals Kräfte zählen zu den intermolekularen Kräften, sind recht schwach und haben nur eine sehr geringe Reichweite. Das heißt also, dass für eine van-der-Waals Adhäsion eine große räumliche Nähe erforderlich ist. Dies erreichen die Geckos dadurch, dass ihre dünnen Hafthärchen auch in die kleinsten Zwischenräume gelangen und so die effektive Kontaktfläche zwischen ihren Füßen und dem Substrat erhöhen. Obwohl eine einzelne van-der-Waals Bindung sehr leicht zu brechen ist, schaffen an den Geckozehen Millionen von Kontakten eine Adhäsionskraft, die ausreicht einen Gecko an der Decke zu halten.

Spolenak *et al.* entwickelten mathematische Modelle, um die Haftkräfte von faserigen Systemen zu beschreiben.<sup>[11]</sup> Sie sagten voraus, dass die Effektivität der Haftung hauptsächlich von drei Faktoren abhängt:

- von der Größe der effektiven Kontaktfläche zwischen Fasern und Substrat,
- von den elastischen Eigenschaften der Fasern,
- von der Geometrie der Fasern, insbesondere der Faserenden.

Eine Haftoptimierung hat jedoch ihre Grenzen. Nach oben genanntem Modell führen immer feinere dichtere Härchen zu einer Erhöhung der Haftkraft, da sich dadurch die effektive Kontaktfläche für raue Substrate erhöht (contact splitting). Das Problem ist, dass zu feine Härchen unter Zugbelastung reißen, sich jedoch besonders gut mit unregelmäßigen Substratoberflächen in Kontakt bringen lassen. Sie lassen sich beim Anpassen leicht verbiegen, wobei weniger Deformationsenergie gespeichert wird, welche ein leichteres Ablösen bewirken würde.<sup>[11]</sup>

Zu elastische Fasern können allerdings kollabieren und zusammenkleben. Damit geht ihre Haftwirkung verloren. Der Gecko umgeht das Problem des Faserreißen und des Faserzusammenklebens, indem er einen hierarchischen Aufbau verwendet. Die erste Hierarchieebene, bestehend aus den Lamellae, ist in der Lage sich sehr groben Unebenheiten anzupassen. Die Setae, welche zur zweiten Hierarchieebene zählen, sind dick und steif genug, um weder zu reißen, noch zu kollabieren oder umzuknicken. Nur an den Enden spalten sich die Setae in Spatulae auf, welche die dritte Hierarchieebene darstellen. Die Spatulae sind fein genug, um in die kleinsten Ritzen zu gelangen, haben aber kein so großes Aspektverhältnis (Quotient aus Länge geteilt durch die Breite), dass sie bei ihrer Fasersteifigkeit zusammen kleben würden. Die Geometrie der Faserenden spielt ebenfalls bei der Optimierung der Adhäsion für bestimmte Oberflächen eine große Rolle.<sup>[4,12,13]</sup> In der Natur wurden zahlreiche verschiedene Formen von Faserenden gefunden, ihre genaue Bedeutung ist weiterhin Gegenstand der Forschung.<sup>[14]</sup>

Viele Insekten nutzen Kapillarkräfte, die sogenannte nasse Adhäsion, ihre Haftorgane sondern ein Sekret ab. Geckos tun dies nicht, ihre Füße sind hydrophob, da ihre Hafthärchen aus  $\beta$ -Keratin bestehen.<sup>[15]</sup> Wasserkontaktwinkelmessungen an Geckofüßen ergaben einen Wert von  $128 \pm 4^\circ$ . Da die Füße eine hohe Rauigkeit besitzen, kann dieser Wert als Obergrenze betrachtet werden. Aufgrund der Hydrophobizität und der fehlenden Sekretion wurde lange Zeit angenommen, dass eine nasse Adhäsion beim Gecko keine Rolle spielt.

Huber *et al.* konnten zeigen, dass auch Kapillarkräfte neben den van-der-Waals Kräften eine große Rolle in der Geckoadhäsion spielen.<sup>[15]</sup> Natürliche Oberflächen sind meist mit einer Schicht von Wassermolekülen überzogen, da sie selten superhydrophob sind. Die Feuchtigkeit der Luft liefert dann die Wassermoleküle für die hydrophile Schicht. Dieser feine Wasserfilm, oder sogar ein partieller Wasserfilm, reicht dem Gecko für einen Kapillarbeitrag zur Adhäsion. Auf komplett trockenen Oberflächen können Geckos auch haften, dann jedoch nur Aufgrund der van-der-Waals Adhäsion, was zu verminderten Haftkräften führt. Auf richtig nassen glatten Oberflächen kann der Gecko dagegen fast gar nicht haften, er rutscht weg. Diesen Umstand nutzen Pfleger im Zoo. Sie besprühen die Geckos mit Wasser, um sie von den Glasscheiben der Terrarien abzulösen.<sup>[13]</sup>

### 1.3 Künstliche faserige Haftsysteme

Viele Arbeitsgruppen beschäftigten sich bereits mit der Darstellung von künstlichen Haftsystemen, welche den Gecko nachahmen sollen. Dabei kamen sehr unterschiedliche Methoden und Materialien zum Einsatz. Da sehr viele Arbeiten zu diesem Thema durchgeführt wurden, sollen an dieser Stelle nur einige davon vorgestellt werden.

Durch Abformen aus einer Wachsform wurden genoppte Polymerfilme aus PDMS und Polyester hergestellt.<sup>[10]</sup> Die verwendete Wachsform wurde mit einer AFM Spitze durch Eindrücken mikrostrukturiert. Dann wurden die jeweiligen Polymervorstufen in die Form gegossen, ausgehärtet und abgepellt. Der Spitzenradius der konischen Strukturen lag zwischen 250 und 450 nm. Die gemessenen Haftkräfte waren sehr gering.

Arrays von Polyimidsäulen wurden durch Plasmaätzen eines Polyimidfilms mit einer Maske dargestellt.<sup>[16]</sup> Als Maske diente eine Aluminiumschicht, die durch Elektronenstrahlithografie strukturiert wurde. Anschließendes Ätzen mit Sauerstoffplasma führte zu Säulen mit einem Durchmesser von 200 nm und einer Höhe von 150 nm. Der Abstand zwischen den Säulen betrug 400 nm. Mit einem Wert von  $3 \text{ N/cm}^2$  war die Haftkraft dieses Systems gering.

Ajayan *et al.* entwickelten mikrostrukturierte Arrays von Kohlenstoffnanoröhrchen auf einem flexiblen polymeren Klebefilm.<sup>[17]</sup> Die Darstellung der Nanoröhrchenarrays erfolgte auf photolithografisch mikrostrukturierten Siliziumsubstraten, auf die ein Eisen- und Aluminiumkatalysator aufgebracht wurde. Die Nanoröhrchen entstanden durch Gasphasenpolymerisation aus einem Ethylen/Wasserstoffgasgemisch bei  $750^\circ\text{C}$  und erreichten eine Gesamtlänge von 200-500  $\mu\text{m}$ . Der so dargestellte Klebefilm wies eine Scherkraft von  $36 \text{ N/cm}^2$  auf und haftete an verschiedenen Oberflächen, auch an Teflon. Damit konnte die vierfache Scherkraft im Vergleich zum Geckofuß erreicht werden.

## 2. Zielsetzung

Die Herstellung eines künstlichen Haftsystems, das sich an dem biologischen System des Geckos orientiert, würde große Fortschritte in der Klebetechnologie mit sich bringen. Zurzeit gibt es kein kommerzielles Klebesystem, welches auf der Geckoadhäsion beruht. Trockene selbstreinigende Klebestreifen, die eine reversible rückstandslose Haftung gewährleisten, könnten in vielen Bereichen verwendet werden. Mögliche Anwendungen reichen von Kletterrobotern, die im Weltraum eingesetzt werden könnten, bis zu Klebestreifen für den täglichen Gebrauch.

Das Gesamtziel der vorliegenden Doktorarbeit ist, aufgrund von Haftmechanismen des natürlichen Vorbildes des Geckos künstliche oberflächenstrukturierte Systeme aufzubauen. Durch eine spezielle hierarchisch strukturierte Oberfläche sollen Adhäsionsverbindungen ohne jegliche Hilfsmittel, wie zum Beispiel Klebstoffe, aufgebaut werden. Diese sollen in der Lage sein, einen kraftschlüssigen Verbindungsaufbau mit beliebigen anderen Oberflächen einzugehen und gleichzeitig eine mehrfache Wiederverwendbarkeit gewährleisten. Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung eines künstlichen, hierarchisch aufgebauten Haftsystems.

Die Herstellung des Substratpolymers involviert im ersten Schritt die Darstellung eines linearen Polysiloxans, das Vinyl- und Phenylgruppen enthält. Die Vinylgruppen ermöglichen im darauf folgenden Hydrosilylierungsschritt die Herstellung von quervernetzten Polysiloxanelastomeren.

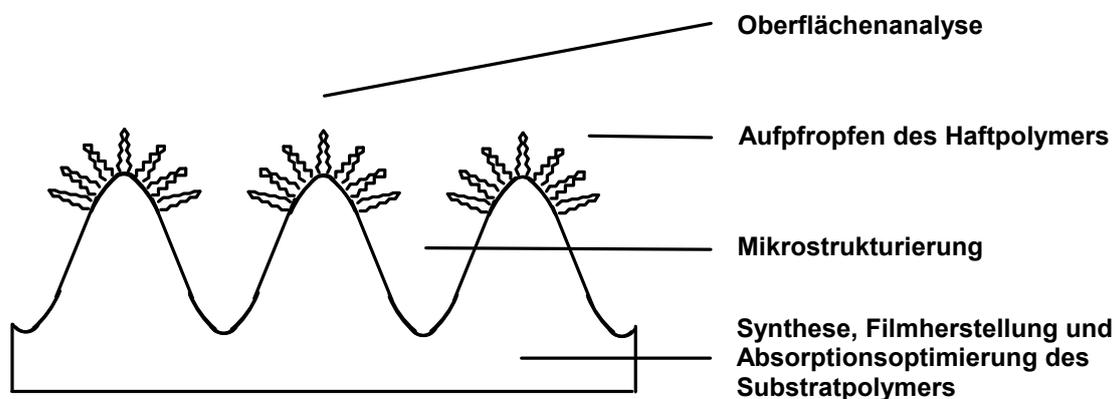


Abb. 4: Geplante Vorgehensweise zur Darstellung eines optimierten künstlichen Haftsystems durch Oberflächenmikrostrukturierung

Die Elastomere sollen sich durch eine hochflexible Struktur über einen großen Temperaturbereich auszeichnen. Des Weiteren sind diese Elastomere hydrophob, was in Analogie zum natürlichen Vorbild des Geckos steht. Die Phenylgruppen im Elastomer dienen als Chromophor für die laserinterferenzlithografische Mikrostrukturierung zur Darstellung der ersten Hierarchieebene.

Zur Darstellung der zweiten Hierarchieebene soll ein Anbindungsmechanismus ausgearbeitet werden, der den Aufbau eines Haftpolymers ermöglicht. Als Haftbürsten sollen Polypeptide in der  $\alpha$ -helikalen Konformation dienen. Sie sollen mittels Pfropfpolymerisation von *N*-Carboxyanhydriden hergestellt werden. Durch diese Methode soll eine eindeutige Topographie der zweiten Hierarchieebene garantiert werden.

### 3. Synthese von Polysiloxanelastomeren (Substratpolymer)

#### 3.1 Einleitung

An das Substratpolymer werden mehrere Anforderungen gestellt. Es soll eine hohe Elastizität besitzen, um eine Anpassung an glatte oder raue und geformte Oberflächen zu gewährleisten und einen breiten Einsatzbereich bei Umgebungstemperaturen von unterhalb des Gefrierpunkts bis über 100°C ermöglichen. Dies setzt eine hohe Temperaturbeständigkeit, sowie eine niedrige Glasübergangstemperatur voraus. Weiterhin sollen mechanische und chemische Stabilität eine lange Lebensdauer gewährleisten. Damit das Substratpolymer mit dem vorhandenen Nanosekunden-gepulsten Nd:YAG Laser mittels Laserinterferenzlithographie bei  $\lambda = 266 \text{ nm}$  mikrostrukturiert werden kann, muss es bei dieser Wellenlänge photoablatierbar sein, d.h. es muss ein geeignetes Chromophor enthalten. Das unstrukturierte, unmodifizierte Substratpolymer soll nur sehr geringe Adhäsionseigenschaften aufweisen, da dies die Zuordnung der auftretenden Adhäsionseffekte nach der Oberflächenmodifizierung erleichtert. Dies schließt eine reaktive, beispielsweise hydrophile oder elektrisch geladene Oberfläche aus. Daher wurde ein Polysiloxanelastomer, auch Silikonkautschuk oder Silikongummi genannt, ausgewählt.

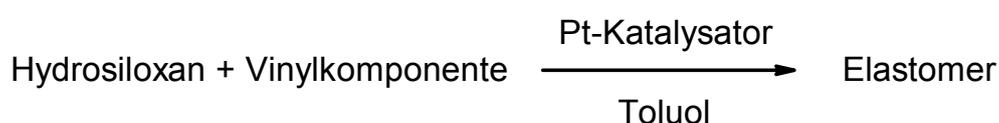
Die Darstellung von Polysiloxanelastomeren erfolgt in mehreren Syntheseschritten. Über das Müller-Rochow-Verfahren sind methylsubstituierte Chlorsilane aus Silizium und Chlormethan kupferkatalysiert zugänglich.<sup>[18]</sup> Höhere Chlorsilane werden durch Reaktion von Silicium(IV)-chlorid mit Grignard-Reagenzien hergestellt. Durch Hydrolyse von Dichlorsilanen erhält man Silandiole, die unter dem Einfluss der abgespaltenen Salzsäure zu linearen Polysiloxanen unterschiedlicher Kettenlängen kondensieren. Lineare Polysiloxane sind weiter über ringöffnende Polymerisation von cyclischen Siloxanen zugänglich.<sup>[19,20]</sup> Bei der Herstellung von Polysiloxanelastomeren aus linearen Polysiloxanen, unterscheidet man prinzipiell hochtemperatur- und raumtemperatur- vernetzende Silikonkautschuke, sowie Ein- und Zweikomponenten Systeme.<sup>[21]</sup> Hochtemperaturvernetzende Silikonkautschuke enthalten als Vernetzungskatalysatoren Peroxide, die bei Aushärtetemperaturen von über 100°C in Radikale zerfallen.

Raumtemperaturvernetzende Silikonkautschuke bilden sich im Einkomponentensystem durch Kondensationsvernetzung von linearen Polysiloxanen, welche als Vernetzer mit Luftfeuchtigkeit hydrolysierbare Ester- und Ether-Gruppen oder sekundäre Amine enthalten. Der Vernetzer reagiert zu Silanolen, die zu dreidimensionalen Polysiloxannetzwerken kondensieren. Aufgrund des Materialverlusts durch die Kondensation tritt bei der Aushärtung eine Schrumpfung auf. Bei Zweikomponentenkautschuken werden als Kondensationsvernetzer beispielsweise Gemische aus Kieselsäureestern oder zinnorganische Verbindungen verwendet. Des Weiteren sind Polysiloxanelastomere ohne Schrumpfung durch Additionsvernetzung mithilfe von Platin-Katalysatoren zugänglich, die später ausführlich diskutiert werden.

Die gewöhnlich in der Technik verwendeten Silikonkautschuke sind vernetzte Polydimethylsiloxane oder Polymethylphenylsiloxane, deren Elastizität mit dem Gehalt an Phenylgruppen sinkt und deren Wärmebeständigkeit mit dem Gehalt an Phenylgruppen steigt.<sup>[21]</sup> Reine Methylsilikonkautschuke sind elastisch, besitzen eine mäßige Dauertemperaturbelastbarkeit von -60 – 250°C und weisen eine sehr geringe Glasübergangstemperatur von ungefähr -120°C auf. Der Grund hierfür ist, dass die unpolare beweglichen Methylgruppen die polare Si-O Einheiten abschirmen, sodass zwischen benachbarten Polymerketten nur geringe zwischenmolekulare Kräfte wirken.<sup>[21]</sup> Die mechanische Belastbarkeit von Silikonkautschuken kann durch den Zusatz von Füllstoffen, beispielsweise Kieselsäure und Rizinusöl, verbessert werden.

### 3.2 Synthesekonzept

Die Darstellung der Polysiloxanelastomere soll hier durch Additionsvernetzung (Hydrosilylierung) eines Hydrosiloxans und einer Vinylkomponente mithilfe eines Platinkatalysators (Schema 1) erfolgen.



Schema 1: Allgemeines Schema der Darstellung von Siloxanelastomeren via Hydrosilylierung

Für die Hydrosilylierungsreaktion haben sich platinhaltige Katalysatoren für eine große Anzahl von Synthesen durchsetzen können, obwohl alle Metalle der 8. Nebengruppe, mit Ausnahme von Osmium, die Hydrosilylierungsreaktion katalysieren können.<sup>[22]</sup> Sowohl Pt(0) als auch Pt(II) katalysieren die 1,2-Addition einer Si-H-Bindung an die olefinische Doppelbindung. Auch 1,3-Dien-Systeme reagieren mit platinhaltigen Katalysatoren unter 1,2-Addition an die endständige olefinische Doppelbindung, wobei als Nebenreaktion auch eine 1,4-Addition in geringem Maße beobachtet werden kann.<sup>[23]</sup> Platinhaltige Katalysatoren zur Hydrosilylierungsreaktion werden häufig in dem molaren Verhältnis von  $10^{-4} - 10^{-6} : 1$  zur Anzahl an umzusetzenden olefinischen Doppelbindungen eingesetzt.<sup>[22]</sup> Die Hydrosilylierung ist exotherm.<sup>[23]</sup>

Einige gängige Platinkatalysatoren für Hydrosilylierungsreaktionen sind die Hexachloroplatinsäure ( $H_2PtCl_6$ ), auch Speiers Katalysator genannt, der Lamoreaux Katalysator ( $cp_2PtCl_2$ ) und der Karstedt Katalysator (Abb. 5). Der schon lange bekannte Speiers Katalysator<sup>[22]</sup> besitzt eine Reihe unerwünschter Eigenschaften. Er benötigt eine Induktionszeit, in der das Pt(IV,  $d^6$ ) durch ein Hydrosilan zu Pt(II,  $d^8$ ) reduziert wird. Weiterhin ist er schwerlöslich in Kohlenwasserstoffen, muss zur Aktivierung auf  $100^\circ$  bis  $140^\circ C$  erhitzt werden,<sup>[22]</sup> isomerisiert terminale Olefine zu *trans*-2-Alkenen und kann in Gegenwart von Hydroxygruppen Chlorwasserstoff freisetzen, der dann das Polysiloxan-Rückgrat angreifen kann.<sup>[24]</sup> Der Lamoreaux Katalysator findet besondere Anwendung zur Hydrosilylierung acetylgruppenhaltiger Olefinverbindungen, da er zum einen neutral und zum anderen gegenüber Estergruppen inert ist.<sup>[25]</sup> Allerdings muss er in relativ hohen Konzentrationen, einem Molverhältnis von  $2 \cdot 10^{-4} : 1$  zugegeben werden.

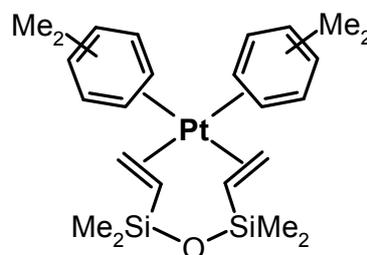


Abb. 5: Der Karstedt Katalysator ist die 0,10 molare Lösung eines 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxanplatin(0)-Komplexes in Xylol

Der Karstedt Katalysator (Abb. 5) ist ein hochaktiver, gut löslicher Katalysator zur Darstellung von *trans*- $\beta$ -Silanen und hat sich daher in der Hydrosilylierungsreaktion von vinylfunktionalisierten Polysiloxanen durchgesetzt.<sup>[26-28]</sup> Er besitzt eine sehr gute Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen, sowie eine hohe Reaktivität schon bei Raumtemperatur und erfordert die Zugabe nur geringer Mengen ( $10^{-6}$  : 1). Als Nachteil ist zu vermerken, dass der Karstedt Katalysator auch in geringem Maße die Isomerisierung von terminalen Alkenen zu *trans*-2-Alkenen katalysiert, die dann nicht mehr katalytisch umgesetzt werden können. Er kann allerdings problemlos an der Luft gehandhabt werden, da er nur mäßig feuchtigkeitsempfindlich ist.

Hydrosiloxane sind in verschiedenen Kettenlängen Hydrosiloxangehalten erhältlich. Es werden zwei funktionsähnliche Hydrosiloxane **An** und **Bn** (Abb. 6) eingesetzt, die sich hinsichtlich ihrer Mischbarkeit mit anderen linearen Polysiloxanen und ihrem Gehalt an Si-H-Bindungen unterscheiden. Da die kommerziellen Hydrosiloxane kein Chromophor für die Laserablation enthalten, muss die Vinylkomponente ein Chromophor mit einem Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 266$  nm enthalten. Als Chromophor ist in diesem Fall ein Benzolring, bzw. eine Phenylgruppe geeignet. Eine strukturell einfache Variante einer Vinylkomponente stellt das Divinylbenzol dar. Es enthält zwei Vinylgruppen und dient somit gleichzeitig als Quervernetzer. Der Vernetzungsgrad und der Chromophorgehalt lassen sich in diesem System bei einer stöchiometrischen Umsetzung der funktionellen Gruppen ( $n(\text{Vinylgruppen}) : n(\text{Hydrosilangruppen}) = 1:1$ ) nicht verändern. Da jedoch Vernetzungsgrad und Gehalt an aromatischen Gruppen die Elastizität maßgeblich beeinflussen, ist eine Variation der Elastizität bei stöchiometrischer Umsetzung nur über den Hydrosilangehalt der Hydrosiloxan-Komponente einstellbar.

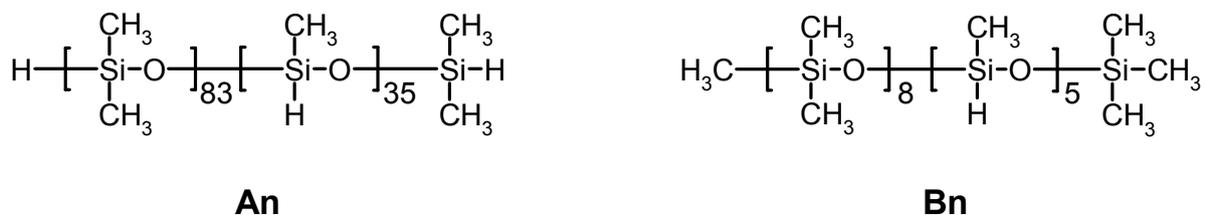
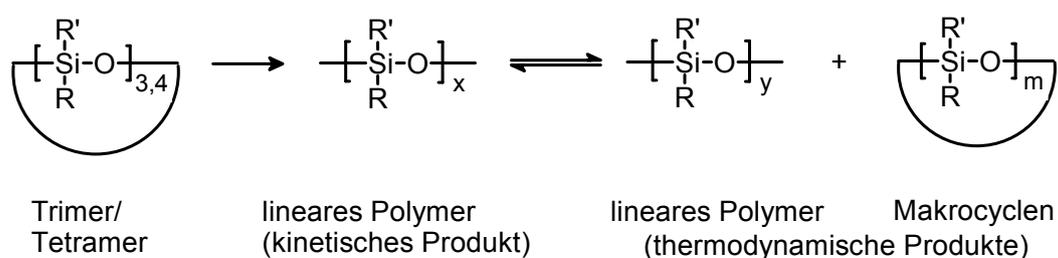


Abb. 6: Kommerzielle Hydrosiloxane **An**: [69013-23-6];  $M_n = 8\,309$  g/mol<sup>a</sup>; Methylhydrosiloxangehalt: 30 mol%<sup>b</sup> und **Bn**: [68037-59-2];  $M_n = 980$  g/mol<sup>c</sup>; Methylhydrosiloxangehalt: 38 mol%<sup>b</sup>

<sup>a</sup> aus GPC Daten ermittelt, <sup>b</sup> aus <sup>1</sup>H-NMR Daten ermittelt, <sup>c</sup> Herstellerangabe

Als Folge daraus müsste man für einen geringeren Vernetzungsgrad gleichzeitig einen niedrigeren Gehalt an Chromophor in Kauf nehmen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Hydrosiloxan mit einem Divinylbenzol/Styrol Gemisch umzusetzen. Der Gehalt an Chromophor bleibt dadurch konstant, nur die Anzahl der Netzpunkte verringert sich. Weiterhin gibt es die Möglichkeit als Vinylkomponente ein lineares Polysiloxan einzusetzen, welches Vinyl-, Phenyl- und Methylgruppen enthält. Der Phenylgehalt und die Anzahl an Netzpunkten sind in diesem System unabhängig voneinander einstellbar. Daher lassen sich über diese Route Siloxanelastomere mit vergleichbaren Vernetzungsgraden und unterschiedlichen Chromophorgehalten - und umgekehrt - darstellen. Die Laserablationseigenschaften von diesen Elastomeren können zum einen in Abhängigkeit vom Chromophorgehalt, zum anderen in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad untersucht werden. Da zurzeit keine kommerziellen Tricopolymere für diese Syntheseroute erhältlich sind, müssen sie synthetisiert werden.

Eine wichtige Darstellungsmethode, die den Zugang zu Siloxan-Copolymeren ermöglicht, ist die ionische ringöffnende Copolymerisation von cyclischen Siloxanen. Diese Methode erlaubt die Synthese von Block-Copolymeren bis hin zu rein statistischen Copolymeren. Die ionische ringöffnende Polymerisation von Cyclosiloxanen stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar (Schema 2), die zu ataktischen Ketten mit einer breiten Molmassen-Gewichtsverteilung und einer hohen Anzahl an Makrozyklen führt.<sup>[29]</sup> Vor Einstellung des Gleichgewichtes verläuft die Reaktion unter kinetischer Kontrolle, die die Darstellung von Block-Copolymeren in einer mehrstufigen Polymerisation<sup>[20]</sup>, sowie die Darstellung von mikrosequentiellen Block-Copolymeren erlaubt (Nicht-Gleichgewichts-Copolymerisation).<sup>[19]</sup>



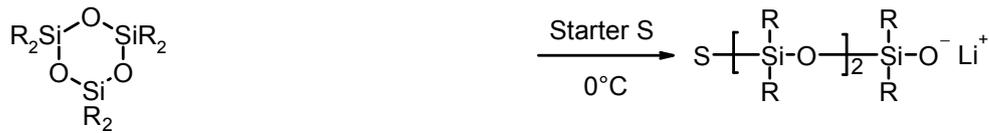
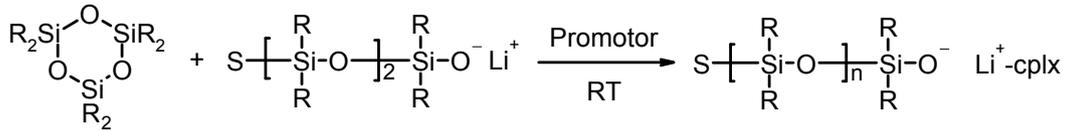
Schema 2: Schematische Darstellung der ionischen ringöffnenden Polymerisation

In der Nähe des Gleichgewichtes führt das Auftreten von intra- und intermolekularen Reaktionen, wie das sogenannte ‚back biting‘ und ‚interchain exchange‘, zu Umlagerungen und damit zur Entstehung von spannungsfreien Makrozyklen.<sup>[19]</sup> Ein Gemisch aus linearen Ketten von statistisch verteilten Copolysiloxanen und spannungsfreien Makrozyklen stellt dann das thermodynamische Produkt dar. Eine so genannte Gleichgewichts-Copolymerisation besitzt auch Vorteile: Die Reaktion ist einfach zu kontrollieren und der molare Copolymeranteil der verschiedenen Siloxan-Einheiten bleibt konstant. Leider nimmt die Polydispersität der linearen Ketten nach Einstellung des Gleichgewichtes drastisch zu und der Anteil an linearen Ketten im Reaktionsgemisch ab. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wird von der Ringspannung der eingesetzten Edukte bestimmt. Cyclotrisiloxane besitzen eine Ringspannung von 2 bis 4 kcal/mol. Dagegen können Cyclotetrasiloxane mit einer Ringspannung von ca. 0,25 kcal/mol als quasi spannungsfrei bezeichnet werden.<sup>[30]</sup> Der Einsatz von quasi spannungsfreien Ringen führt zu einer Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung.<sup>[19]</sup> Kurze Ketten und Makrozyklen sind im Reaktionsgemisch unerwünscht, da sie im vernetzten Elastomer eine verminderte Reißfestigkeit bewirken. Daher ist es unerlässlich die niedermolekularen Bestandteile durch Umfällen von den hochpolymeren Polysiloxanketten abzutrennen.

Cyclische Siloxane sind sowohl anionisch,<sup>[19,20,29-32]</sup> als auch kationisch<sup>[33,34]</sup> ringöffnend polymerisierbar. In Tabelle 1 sind einige Beispiele für anionische und kationische Polymerisationsstarter aufgeführt. Die kationische ringöffnende Polymerisation ermöglicht insbesondere die Darstellung statistisch verteilter Copolysiloxane, jedoch gestaltet sich die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aufwändig, da die zumeist festen kationischen Polymerisationsstarter über eine Mikroporenmembran abfiltriert werden müssen.<sup>[33]</sup> Die anionische Ring öffnende Polymerisation wird zur Darstellung von Block-Copolymeren und mikrosequenziellen Copolymeren mit geringer Polydispersität angewandt.

*Tabelle 1:* Kationische und anionische Polymerisationsstarter

<b>Anionische Polymerisationsstarter</b>	<b>Kationische Polymerisationsstarter</b>
n-BuLi	H <sub>3</sub> CSO <sub>3</sub> H
BuMe <sub>2</sub> SiOLi	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> Li	Tonerde mit HCl

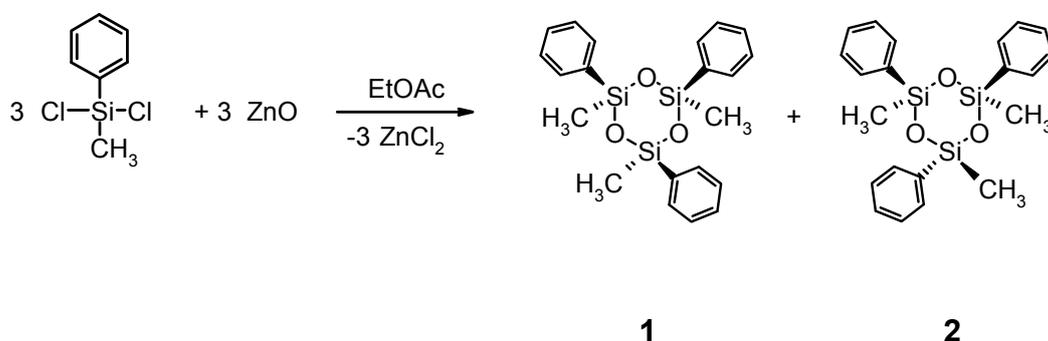
**Initiation:****Propagation:**

Schema 3: Initiations/Propagations Model der anionischen ringöffnenden Polymerisation

Die Kettenlänge nimmt mit der Basizität der Initiatoren zu, was zu einer hohen Ausbeute an linearem Polymer (kinetisches Produkt) führt.<sup>[30]</sup> Die anionische ringöffnende Polymerisation in unpolaren Lösemitteln, z.B. Toluol, erfolgt in zwei Stufen (Schema 3). Die erste Stufe ist die Initiation, in der der anionische Polymerisationsstarter (Tabelle 1) mit einem Cyclosiloxan zu einem Silanolat reagiert. Diese Reaktion erfolgt rasch und quantitativ bei Temperaturen um 0°C. Selbst bei einem großen Überschuss an Cyclosiloxan erfolgt kein Fortschreiten der Reaktion, da sich stabile Silanolat-Aggregate bilden.<sup>[31]</sup> Die zweite Stufe, die Propagation, erfolgt erst nach Zugabe eines so genannten Promotors bei Raumtemperatur. Als Promotor fungieren Donor-Verbindungen, wie beispielsweise Lithium-Kryptanden und Tetrahydrofuran, das auch als Lösemittel verwendet werden kann. Diese Promotoren komplexieren das Kation des Reaktionsstarters und bewirken dadurch eine Ionenpaar-Separation, diese wiederum führt zu einem besseren sterischen Zugang zum reaktiven Zentrum. Es wird angenommen, dass ein signifikanter mechanistischer Unterschied zwischen Kryptanden und anderen Donor-Reagentien besteht.<sup>[31]</sup> Kryptanden zerstören bestehende Silanolat-Aggregate vollständig und bilden einfach koordinierte Systeme. Dies hat eine geringere Polydispersität von ~ 1,4, aber auch eine langsamere Gleichgewichtseinstellung zur Folge. Promotoren wie THF dagegen, lösen Silanolat-Aggregate nur teilweise auf und bewirken dadurch eine schnellere Gleichgewichtseinstellung mit einhergehender Zunahme der Polydispersität von über 2,0.<sup>[30]</sup>

### 3.3 Synthese von Methylphenylcyclotrisiloxanen

Es sollen Copolymere aus Dimethylsiloxan-, Methylvinylsiloxan- und Methylphenylsiloxangruppen erzeugt werden. Die zyklischen Trimere von Dimethylsiloxan und Methylvinylsiloxan sind erhältlich, während das zyklische Trimer von Methylphenylsiloxan dagegen synthetisiert werden muss. Die Synthese der beiden Diastereomeren 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane **1** und **2** ist in der Literatur<sup>[29]</sup> zwar bekannt, konnte aber hinsichtlich der Aufarbeitung optimiert werden. Dichlormethylphenylsilan wurde mithilfe von Zinkoxid zu Cyclotrisiloxanen kondensiert (Schema 4). Als Nebenprodukte zu den zyklischen Trimeren **1** und **2** entstanden höhere cyclische Oligomere, welche durch Destillation über eine ummantelte und mit Heißluft beheizte Vigreux-Kolonne abgetrennt werden konnten. Die Ausbeute des Isomerengemischs von **1** und **2** war niedriger (25%) als der Literaturwert (40%), das Rohprodukt enthielt jedoch keine Tetrazyklen. Eine Trennung der Diastereomere **1** und **2** ist für den nachfolgenden Syntheseschritt nicht erforderlich, daher wurde darauf verzichtet. Um die Zuordnung der Signale im NMR zu erleichtern, wurde Isomer **1** durch zweimaliges Umfällen aus Methanol rein dargestellt. Die Signale des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums der Verbindung **1** konnten eindeutig mithilfe eines HSQC-Spektrums zugeordnet werden (Abb. 7). Isomer **2** konnte durch Umfällen aus Methanol nicht rein dargestellt werden. Das Molverhältnis von ungefähr 1 : 1 der Verbindungen **1** und **2** wurden mithilfe von <sup>1</sup>H-NMR spektroskopischen Untersuchungen ermittelt.



Schema 4: Cyclokondensation zu 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxanen **1** und **2**

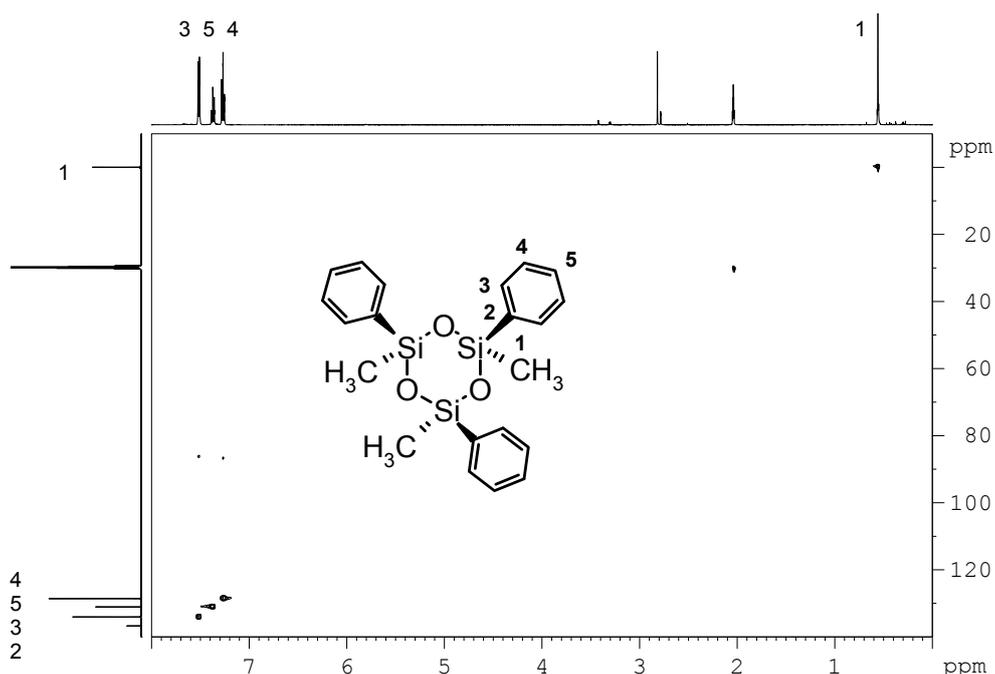


Abb. 7: HSQC-Spektrum der Verbindung **1**

### 3.4 Polymersynthese der Tricopolymere von Methylphenyl-, Methylvinyl- und Dimethylsiloxan

Die Synthese der Poly(methylphenylsiloxan-co-methylvinylsiloxan-co-dimethylsiloxan)e **3** und **4** erfolgte durch anionische ringöffnende Polymerisation mit *n*-Butyllithium als Starter in Anlehnung an die Literatur.<sup>[29,33]</sup> Schema 5 zeigt das Reaktionsschema der Synthese der Verbindungen **3** und **4**. Die Verwendung von *n*-Butyllithium als Starter ist vorteilhaft, da die diskreten Signale der aliphatischen Gruppe eine Kettenlängenbestimmung ( $M_n$ ) der Cobausteine durch Endgruppenanalyse im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermöglichen (Tab. 2). Die Kettenlängen und die Polydispersität  $M_w/M_n$  der erhaltenen linearen Polysiloxane **3** und **4** wurden mithilfe von GPC-Messungen ermittelt (Tab. 3). Ein Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Kettenlängen ( $M_n$ ) von **3** und **4** mit den Analyseergebnissen der GPC-Messungen, zeigt eine nicht unerhebliche Diskrepanz dieser beiden Methoden auf. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass die Kalibrierung der GPC-Messung mit Polystyrol (PS) als Standard erfolgte, womit die Verschiebung zu höheren Werten erklärt werden kann.

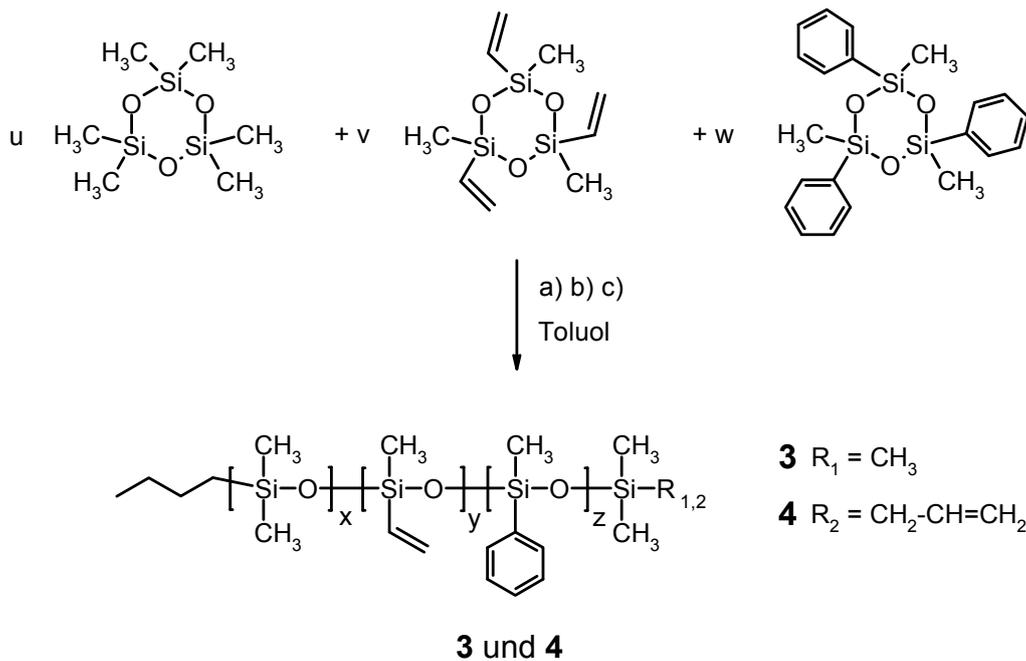


Tabelle 2: Molverhältnis und Kettenlängen

Polymer	$u^a$	$v^a$	$w^a$	$x^b$	$y^b$	$z^b$
<b>3</b>	3,33	1,66	1,66	8,00	4,41	4,41
<b>4</b>	21,00	1,04	6,32	28,18	2,58	15,79

<sup>a</sup> Molverhältnis bezogen auf ein Startermolekül

<sup>b</sup> Kettenlängen der Cobausteine

Schema 5: Reaktionsschema der Darstellung der Verbindungen **3** und **4** mit

a) n-BuLi, 0°C; b) [12]Krone-4, RT; c) Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl (für **3**) und Allyl-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl (für **4**);

**3**: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, **4**: R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>

GPC-Messungen mit PDMS-Standards zeigten eine bessere Übereinstimmung mit den <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelten Daten. Da die verwendeten PDMS-Standards sich leider als nicht lagerstabil erwiesen, wurde jedoch auf PS-Standards zurückgegriffen. Als Lösemittel für die ringöffnenden Copolymerisationen wurde absolutes Toluol verwendet, das im Gegensatz zu THF keine Donoreigenschaften besitzt.<sup>[33]</sup>

Tabelle 3: Eigenschaften dargestellter Copolymere

Polymer	$M_n$ [D] <sup>a</sup>	$M_n$ [D] <sup>b</sup>	$M_w/M_n^b$	$x$ [mol%]	$y$ [mol%]	$z$ [mol%]	Ausbeute [%]
<b>3</b>	1701	2678	1,6138	47,55	26,22	26,22	78
<b>4</b>	4595	6650	1,4810	60,54	5,54	33,92	54

<sup>a</sup> aus <sup>1</sup>H-NMR Daten ermittelt mittels Endgruppenanalyse

<sup>b</sup> aus GPC-Messungen ermittelt

Tabelle 4: Umsatz an eingesetzten Cyclotrisiloxanen

Polymer	Dimethyl [%]	Methylvinyl [%]	Methylphenyl [%]
<b>3</b>	80	88	88
<b>4</b>	45	83	83

Um eine Propagation zu ermöglichen, wurde der Promotor [12]Krone-4 zugegeben, der zu vergleichsweise niedrigen Polydispersitäten führte (Tab. 2).<sup>[33]</sup> Weiterhin stellte sich heraus, dass die eingesetzten Cyclotrisiloxane unterschiedliche Reaktivitäten besitzen, da  $u/x \neq v/y$ , bzw.  $w/z$  ist (Tab. 2). Dies wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Copolymerzusammensetzung von **3** und **4** in Bezug auf die Ausbeute bestätigt (Tab. 4). Im Vergleich zu den eingesetzten Cyclotrisiloxanen, finden sich Methylphenyl- und Methylvinylsiloxaneinheiten zu fast gleichen Teilen in den Verbindungen **3** und **4** wieder, d.h. die Reaktivität ist nahezu identisch, wohingegen der Anteil an Dimethylsiloxan in den beiden Copolymeren stark schwankt. Im linearen Polysiloxan **3** findet man einen 80%igen Umsatz an Hexamethylcyclotrisiloxan, im linearen Polysiloxan **4** dagegen nur einen 54%igen Umsatz. Dies führt auch zu unterschiedlich hohen Ausbeuten (Tab. 3). Der Grund dafür ist, dass beide Copolymerisationen als Nicht-Gleichgewichtsreaktion durchgeführt wurden, d.h. lange vor Erreichen des Gleichgewichtes gequencht wurden. Dadurch erhält man das kinetische Produkt mit vergleichsweise geringen Polydispersitäten (Tab. 3), jedoch mit einem unvollständigen Umsatz an Hexamethylcyclotrisiloxan, dem reaktionsträgsten Edukt. Durch Umfällen aus Methanol konnten die Verbindungen **3** und **4** als lineare Polysiloxane in sehr guter Reinheit von den zyklischen Nebenprodukten getrennt werden.

### 3.5 Synthese von Siloxanelastomeren

Die Darstellung der Elastomere **5**, **6**, **7** und **8** (Schemata 6, 7 und 8) erfolgte via Hydrosilylierung mit dem Karstedt Katalysator nach dem allgemeinen Schema 1. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die dargestellten Elastomere und deren Edukte. Als Hydrosiloxankomponente dienten die erhältlichen Poly-(dimethylsiloxan-co-methylhydrosiloxan)e **An** und **Bn** (Abb. 6).

Tabelle 5: Dargestellte Siloxanelastomere

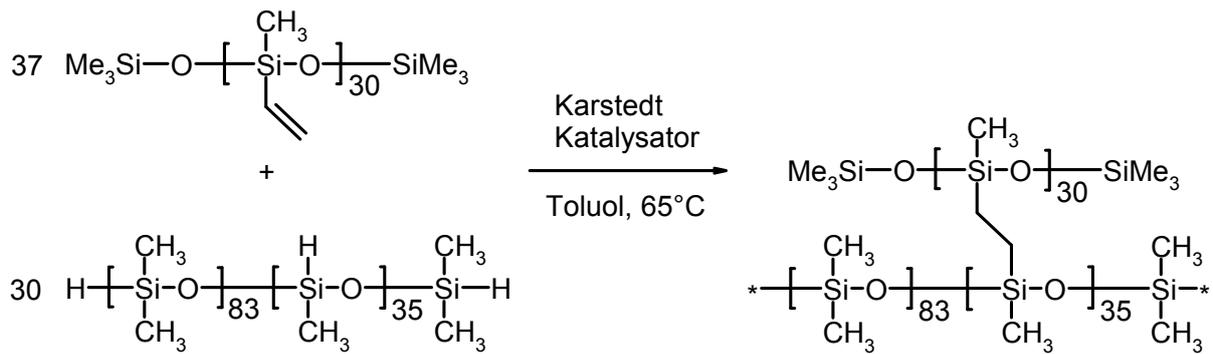
Elastomer	Vinylkomponente	Hydrosiloxan-komponente	Katalysator [10 <sup>-3</sup> mol%] <sup>a</sup>	Toluol [Gew%]
<b>5</b>	<b>Fn</b>	<b>An</b>	45,8	13,16
<b>6</b>	<b>3</b>	<b>Bn</b>	23,2	11,46
<b>7</b>	<b>4</b>	<b>Bn</b>	76,9	14,48
<b>8</b>	<b>DVB</b>	<b>An</b>	0,8	4,46
<b>8'</b> <sup>b</sup>	<b>DVB</b>	<b>An</b>	0,8	4,46

<sup>a</sup> in Relation zum Vinyl- bzw. Hydrosilangehalt

<sup>b</sup> enthält 2,0 Gew% Hexamethyldisilazan-modifizierte SiO<sub>2</sub>-Partikel, mittlere Korngröße ~ 20 nm

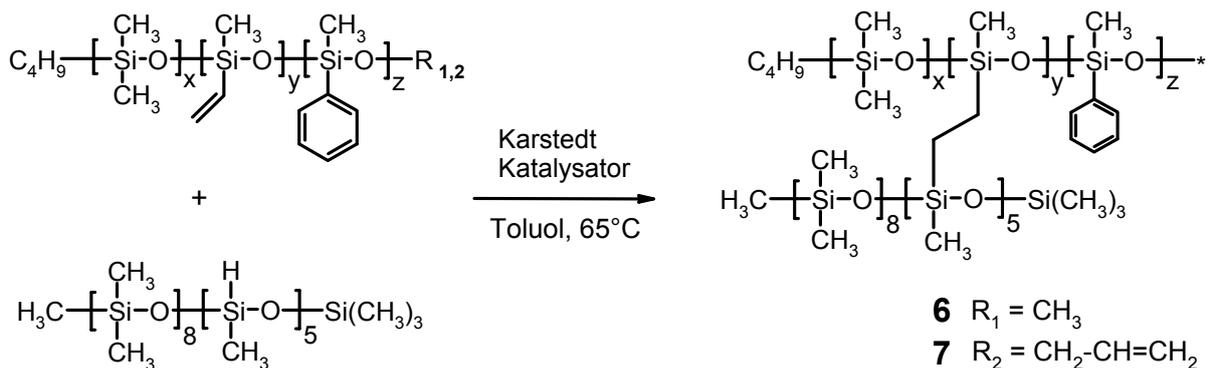
Als Vinylkomponenten dienten das erhältliche Vinylmethylsiloxan-Homopolymer (Gelest, Viskosität: 7-15 cSt.) (**Fn**), die dargestellten Tricopolymere **3** und **4**, sowie eine erhältliche Mischung von Divinylbenzolen und Ethylstyrolen mit einem Divinylbenzolgehalt von 58% (**DVB**). Der Divinylbenzolgehalt von **DVB** wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR Analyse ermittelt. Weiterhin wurde noch ein Elastomer **8'** hergestellt, welches dem Elastomer **8** entspricht, aber noch zusätzlich mit 2,0 Gew% Hexamethyldisilazan-modifiziertem Siliziumdioxidpartikeln mit einer maximalen Korngröße von 20 nm verstärkt wurde, um die Reißfestigkeit zu erhöhen. Hydrosiloxan- und Vinylkomponenten wurden nach Mischbarkeit zusammengestellt. Mit Ausnahme von **DVB** sind die Vinylkomponenten nicht mit der jeweils anderen Hydrosiloxankomponente mischbar. Da ein längerkettiges Hydrosiloxan eine bessere Reißfestigkeit garantiert, wurde zur Darstellung von **8** und **8'** das Hydrosiloxan **An** (M<sub>n</sub> = 8 309 g/mol) gewählt. Die Elastomere wurden jeweils stöchiometrisch umgesetzt, d.h. der Gehalt an Vinyl/Allylgruppen der Vinylkomponente entsprach dem Gehalt an Hydrosiloxangruppen der Hydrosiloxankomponente. Durch variieren der Katalysatormenge und der Reaktionstemperatur ist die Reaktionszeit einstellbar. Die Katalysatormenge wurde so gewählt, dass die Precursormischung bei Raumtemperatur mindestens 15 min flüssig und damit verarbeitbar blieb. Die Vervollständigung der Hydrosilylierungsreaktion wurde nach der Probenpräparation bei 65°C in einem abgedeckten Gefäß durchgeführt, wobei auch das Toluol aus den Proben ausgeheizt wurde.

Schema 6 zeigt das Reaktionsschema der Darstellung von Elastomer **5**. Das Elastomer enthält keine Phenylgruppen und damit kein Chromophor und wurde als Referenzmaterial herangezogen.



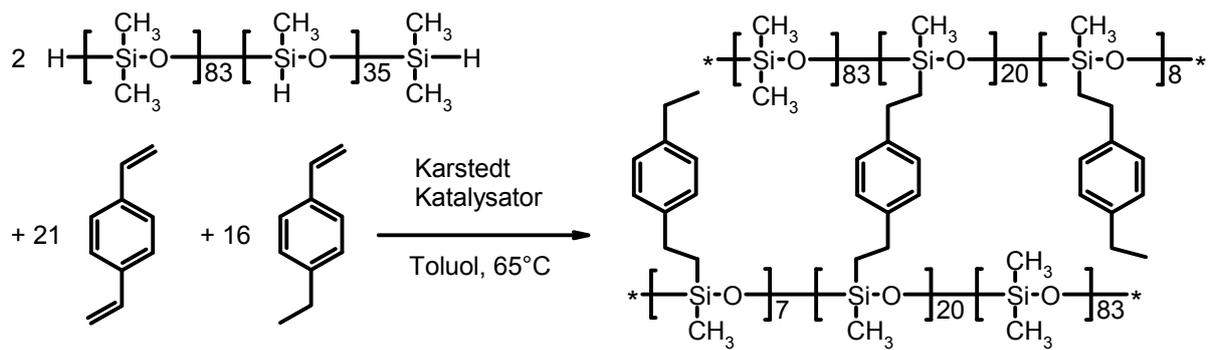
*Schema 6:* Schema zur Darstellung von Elastomer **5**; Vinyl- und Silangruppen dienen als Quervernetzer; Dimethylsiloxangruppen erhöhen die Elastizität

Das Schema der Darstellung der Elastomere **6** und **7** ist in Schema 7 abgebildet. **6** und **7** weisen unterschiedliche Chromophorgehalte und Vernetzungsdichten auf.



*Schema 7:* Schema der Darstellung der Elastomere **6** und **7**; Elastomer **6** mit  $x = 8,00$ ;  $y = 4,41$  und  $z = 4,41$ ; Elastomer **7** mit  $x = 28,18$ ;  $y = 2,58$  und  $z = 15,79$ ; Vinyl/Allyl- und Silangruppen dienen als Quervernetzer, Dimethylsiloxangruppen erhöhen die Elastizität und Phenylgruppen dienen als Chromophor für die Laserablation bei 266 nm

Schema 8 zeigt das Reaktionsschema der Darstellung der Verbindung **8**. Eingesetztes Divinylbenzol dient gleichzeitig als Chromophor und Vernetzer, während Ethylstyrol, das ein Nebenprodukt bei der technischen Herstellung von Divinylbenzol darstellt, nur als Chromophor dient. Über das Divinylbenzol/Ethylstyrol Verhältnis lässt sich die Vernetzungsdichte bei gleichbleibendem Chromophorgehalt einstellen. Des Weiteren befinden sich die chromophoren Gruppen bei den Elastomeren **6** und **7** am Netzbogen, wogegen sie im Elastomer **8** einen Netzungspunkt bilden (crosslink site).



*Schema 8:* Schema der Darstellung von Elastomer **8**; Vinyl- und Silangruppen dienen als Quervernetzer, Dimethylsiloxangruppen erhöhen die Elastizität und die Benzolringe dienen als Chromophor für die Laserablation bei 266 nm

In Tabelle 6 sind die physiko-chemischen Eigenschaften der Elastomere **5**, **6**, **7** und **8** aufgeführt. Zur Berechnung der Chromophor- und Quervernetzergehalte wurde die Dichte der Elastomere durch Auftriebsmessungen bestimmt. Die Auftriebsmessungen wurden an Bulkproben in wässrigen Kochsalzlösungen durchgeführt. Die Dichten der Elastomere lagen bei Laborbedingungen zwischen 1,03 und 1,05 g/cm<sup>3</sup>. Elastomer **7** weist den höchsten Chromophorgehalt bei gleichzeitig geringstem Gehalt an Quervernetzer auf. Den höchsten Gehalt an Quervernetzer weist Elastomer **5** auf. Es enthält kein Chromophor. Die Elastomere **6** und **8** liegen sowohl vom Chromophorgehalt als auch von der Vernetzungsdichte zwischen den beiden anderen Elastomeren. Die Abstufung ermöglicht eine Untersuchung des Einflusses dieser beiden Parameter auf die Ablationseigenschaften. Die Glastemperaturen  $T_g$  wurden durch DSC-Messungen ermittelt und liegen unter -70°C. Es zeigte sich eine gleichzeitige Abhängigkeit vom Chromophorgehalt und vom Vernetzungsgrad.

*Tabelle 6:* Physiko-chemische Eigenschaften der Elastomere **5**, **6**, **7** und **8**

Elastomer	Chromophorgehalt [mol/10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> ] <sup>a</sup>	Quervernetzergehalt [mol/10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> ] <sup>ab</sup>	$T_g$ [°C]
<b>5</b>	0,000	3,257	-100,2
<b>6</b>	1,719	1,719	-70,3
<b>7</b>	3,129	0,710	-85,2
<b>8</b>	2,250	1,305	-75,6

<sup>a</sup> aus <sup>1</sup>H-NMR Daten errechnet

<sup>b</sup> Indikator für die Vernetzungsdichte

Elastomer **5**, das einem PDMS mit einem hohen Vernetzungsgrad entspricht, weist die niedrigste Glasstemperatur auf. Die höchste Glasstemperatur besitzt Elastomer **6**, das einen mittleren Chromophor- und Quervernetzergehalt aufweist.

### 3.6 Kinetik der Hydrosilylierungsreaktion von Elastomer **8**

Um die optimale Reaktionszeit und Reaktionstemperatur zur Synthese der Elastomere **5**, **6**, **7** und **8** zu ermitteln, wurde die Kinetik der Hydrosilylierungsreaktion von Elastomer **8** untersucht. Für die Elastomere **5**, **6** und **7** wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten, die hier nicht weiter aufgeführt sind. Die Hydrosilylierungsreaktion von Elastomer **8** wurde bei 65°C und einer Katalysatormenge von  $8,21 \cdot 10^{-4}$  mol% (Tabelle 5) IR-spektroskopisch verfolgt. Die gewählte Reaktionstemperatur garantiert eine kurze Reaktionszeit bei gleichzeitigem langsamem Verflüchtigen des Lösemittels. Außerdem wurde die Reaktion in einem abgeschlossenen Gefäß durchgeführt, um ein zu schnelles Verdampfen des Toluols zu verhindern. Die Katalysatormenge wurde so gewählt, dass die Precursormischung bei Raumtemperatur mindestens 15 min flüssig blieb. Die Si-H-Gruppe des Hydrosiloxans **An** erzeugt eine charakteristische Bande bei  $\tilde{\nu} = 2155 \text{ cm}^{-1}$ , die von anderen Signalen nicht überlagert wird. Abbildung 9 (a) zeigt die Abnahme des Si-H Signals und damit das Voranschreiten der Hydrosilylierungsreaktion. Die Untersuchungen zeigten eine fast vollständige Umsetzung der Si-H Gruppe nach fünf Tagen. Daher kann der Hydrosilangehalt der Precursormischung herangezogen werden, um die Vernetzungsdichte der Elastomere abzuschätzen. Abbildung 9 (b) zeigt die Abnahme des prozentualen Si-H Gehalts in den ersten 300 Minuten. Der prozentuale Si-H Gehalt wurde über die Peakflächen der Banden ermittelt, wobei die Peakfläche der Precursormischung ohne Katalysator 100 % entsprach. Die Grundlinie wurde auf 0 % gesetzt. Während der Hydrosilylierungsreaktion nahm die Viskosität durch die voranschreitende Vernetzung ständig zu. Bereits nach sieben Minuten und einem Si-H Gehalt von 67 % war die Reaktionsmischung aufgrund der hohen Viskosität nicht mehr verarbeitbar. Die Geschwindigkeit der Hydrosilylierung sank mit zunehmender Viskosität ab. Fang *et al.* konnten für die Hydrosilylierung von Styrol und Dimethylphenylsilan mit dem Karstedt Katalysator eine Reaktion zweiter Ordnung identifizieren, bei der jedoch keine Zunahme der Viskosität auftrat.<sup>[35]</sup>

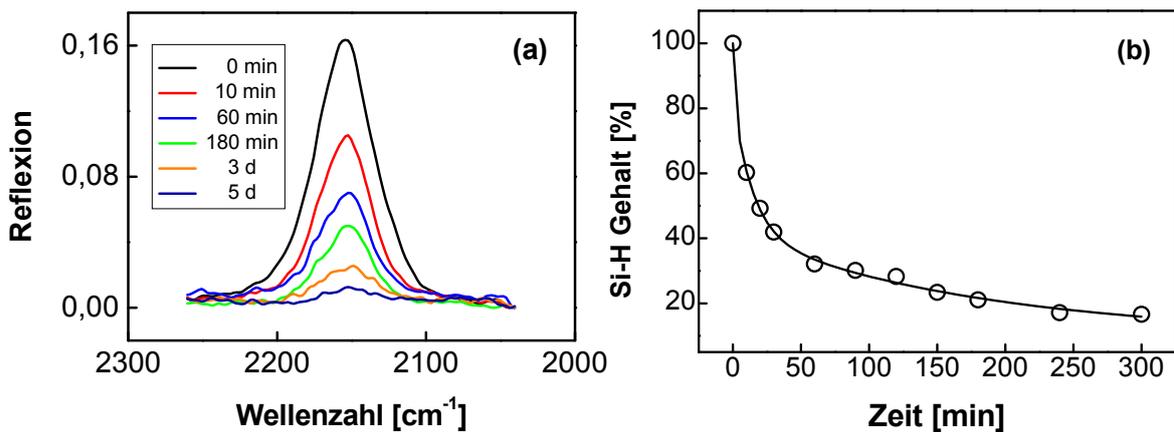


Abb.9: IR-spektroskopisch verfolgte Hydrosilylierungsreaktion von Elastomer **8** bei 65°C;

(a) Si-H Signal bei  $2155\text{ cm}^{-1}$  nach unterschiedlichen Reaktionszeiten; (b) Kinetik der Abnahme des Si-H Signals; Fit:  $y = 52,72 \cdot \exp(-x/8,7\text{ min}) + 34,37 \cdot \exp(-x/129,4\text{ min}) + 12,74$

Bei der Hydrosilylierung zur Darstellung des Elastomers **8** handelt es sich nicht um eine Reaktion zweiter Ordnung, sondern um eine Reaktion höherer Ordnung. Sie konnte mit einer empirischen doppelten Exponentialfunktion beschrieben werden. Die weitere Untersuchung der Reaktionsordnung war nicht Gegenstand dieser Arbeit.

## **4. Mikrostrukturierung von Oberflächen**

### **4.1 Einleitung**

In den letzten zwei Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von chemischen und lithographischen Mikrostrukturierungstechniken entwickelt, die auf den jeweiligen Anwendungsbereich zugeschnitten wurden. Die bekannteste und am weitesten verbreitete Mikrostrukturierungstechnik ist die Photolithografie. Die Photolithografie ist seit der Entwicklung des Computerchips ein etablierter Prozess in der Halbleitertechnik.<sup>[36]</sup> Sie wurde im letzten Jahrzehnt ständig weiterentwickelt und auf andere Materialien, wie z.B. Kunststoffe und Gläser erweitert. Als nachteilig sind jedoch die hohen Prozesskosten sowie der immense Zeitaufwand anzumerken, da eine Vielzahl von aufeinander folgenden Schritten erforderlich sind, beispielsweise das Auftragen von dünnen Filmen, die Entwicklung des Photolacks und das Ausführen von verschiedenen Ätzschritten. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren weitere Verfahren zur Mikrostrukturierung von Oberflächen entwickelt.

Schnelle Prototypenfertigung (Rapid Prototyping) zum Beispiel erlaubt die Fertigung von komplexen dreidimensionalen Geometrien auf schnelle und kostengünstige Weise.<sup>[37]</sup> Mikrostrukturierungstechniken die beim Rapid Prototyping Verwendung finden sind die computergestützte direkte Deposition, das selektive Lasersintern (selective Laser sintering), das dreidimensionale Drucken und die Stereolithographie. Viele Anwendungen erfordern jedoch weit weniger aufwändige Strukturierungsverfahren. So findet zum Beispiel in der Mikrofluidik die kostengünstige Soft Lithografie einen breiten Anwendungsbereich.<sup>[38]</sup> Zur Soft Lithografie zählen unter anderem das Abformen (Replica Molding),<sup>[39]</sup> Mikrospritzpressen (Microtransfer Molding)<sup>[37]</sup> und das Mikrokontaktabziehen (Microcontact Printing).<sup>[40]</sup> Das Abformen wird häufig bei Elastomeren eingesetzt. Zuerst wird mit Hilfe von herkömmlichen Strukturierungsverfahren eine mikro- oder nanostrukturierte Form hergestellt, dann wird die Elastomervorstufe in die Form gefüllt und ausgehärtet. Anschließend wird das Elastomer entweder aus der Form abgezogen oder die Form wird, je nach Material, weggeätzt. Auf diese Weise erhält man einen Negativabdruck der Form. Dieser Negativabdruck kann als Stempel benutzt werden um Mikrostrukturen zu erzeugen.

In den meisten Fällen ist es erforderlich die aufgestempelten Mikrostrukturen in das Substrat zu übertragen. Die gängigste Methode hierfür ist das Plasmaätzen.<sup>[41]</sup> Eine Vielzahl von unterschiedlichen Strukturen können durch die Wahl geeigneter Masken und Reaktionsgasen in das Substrat geätzt werden. Die kolloidale Lithografie stellt hier einen Sonderfall dar.<sup>[42]</sup> Die Maske wird aus einem Kolloid hergestellt, das auf die Substratoberfläche aufgebracht wird. Im Plasma wird dann ein großflächiges periodisches Muster in die Substratoberfläche geätzt.<sup>[43]</sup> Beim Plasmaätzen besteht die Möglichkeit, auch ohne Maske periodische Strukturen auf Elastomeroberflächen anzufertigen. Dazu wird ein Elastomerfilm in eine Richtung gestreckt, mit Plasma behandelt und anschließend wieder entspannt. Durch die Bildung einer dünnen harten Schicht entstehen periodische Rillenmuster.<sup>[44]</sup>

Zur Fertigung von strukturierten Oberflächen wird auch häufig direkt auf das Substrat geschrieben. Hierzu werden, je nach Substratmaterial, Ionen-,<sup>[45]</sup> Elektronen-<sup>[46]</sup> oder Laserstrahlen<sup>[47]</sup> verwendet. Im Gegensatz zur Soft Lithografie sind diese Methoden sehr kostenintensiv und zeitaufwendig. Neben dem Laserschreiben stehen noch weitere Lasertechniken zur Verfügung bei denen Nano- und Femtosekunden gepulste Laser mit Wellenlängen von 157 nm bis zu 10,6 µm eingesetzt werden.<sup>[48,49]</sup> Eine effektive Variante unter den Lasertechniken stellt die Laserinterferenzlithografie (LIL) dar.<sup>[50-52]</sup> Mit nur einem Laserpuls können Bereiche von bis zu mehreren hundert Quadratzentimetern strukturiert werden. Durch Überlagerung von zwei oder mehreren Laserstrahlen werden Interferenzmuster erzeugt und in die Substratoberfläche gebrannt. In der vorliegenden Arbeit wurde die erste Hierarchieebene durch Laserinterferenzlithografie in Kooperation mit dem Arbeitskreis Mücklich, Werkstoffwissenschaften an der Universität des Saarlandes, angefertigt.

## **4.2 Mechanismen der Laserablation**

Der Laserablation von Polymeren liegen mehrere Mechanismen zugrunde, die von Laserparametern wie der Pulsdauer (Nanosekunden oder Femtosekunden), der Laserfluenz (= Energie pro Fläche) und der verwendeten Laserwellenlänge abhängen.<sup>[53]</sup> Die Art des Substratmaterials spielt ebenfalls eine Rolle.

Relevant sind Substratparameter wie der Lichtabsorptionskoeffizient bei der verwendeten Laserwellenlänge, die Anfangstemperatur, die thermische Leitfähigkeit, sowie die photochemische und photothermische Stabilität.<sup>[48,53]</sup>

Während bei Femtosekunden gepulsten Lasern photophysikalische Modelle wie lawinenartige Ionisation (avalanche ionization) durch Multiphoton-Absorption diskutiert werden<sup>[53]</sup>, spielen bei Nanosekunden gepulsten Lasern vor allem photoelektronische Prozesse eine große Rolle.<sup>[52]</sup> Die Beobachtung, dass bei Nanosekunden gepulsten Lasern je nach verwendeter Laserwellenlänge die Ablationsprodukte des gleichen Materials unterschiedlich sind, macht die Annahme von verschiedenen Ablationsmechanismen nötig. Es werden mehrere Mechanismen wie die photochemische, photothermische und die thermische Ablation, sowie Kombinationen daraus, diskutiert.<sup>[52]</sup>

Der Primärschritt der Nanosekunden gepulsten Laserablation besteht aus der Absorption der Laserstrahlung durch chromophore Gruppen im Polymer. Es können dabei  $\pi \rightarrow \pi^*$  oder  $n \rightarrow \pi^*$  Übergänge erfolgen. Der Lichtabsorptionskoeffizient  $\alpha_{\text{lin}}$  des Polymeren sollte bei der verwendeten Laserwellenlänge mindestens  $10^3 \text{ m}^{-1}$  betragen, um eine gute Ablatierbarkeit zu gewährleisten.<sup>[48]</sup> Polymere, die diese Bedingung nicht erfüllen, können mit geeigneten Absorbersubstanzen dotiert werden.<sup>[54]</sup> In Einzelfällen können schwach absorbierende Polymere durch Inkubation modifiziert und anschließend ablatiert werden, was eine Dotierung überflüssig macht.<sup>[49]</sup> Inkubation bedeutet, dass das Substratpolymer durch mehrere vorangehende Laserpulse in der Art chemisch modifiziert wird, dass seine Absorption bei der verwendeten Laserwellenlänge steigt und das Substrat dann durch nachfolgende Laserpulse ablatiert werden kann.

Auf den Primärschritt der Laserabsorption können mehrere Sekundärschritte folgen. Man spricht von einem photochemischen Mechanismus, wenn Bindungselektronen in dissoziative Anregungszustände promoviert werden, die eine direkte Bindungsspaltung nach sich ziehen. Das Substratpolymer zersetzt sich in den bestrahlten Bereichen unter Bildung von Radikalen oder Ionen, den sogenannten primären Ablationsprodukten.

Unter dem Begriff photothermische Laserablation werden verschiedene Effekte zusammengefasst. Die Energie angeregter Zustände kann durch schnelle Schwingungsrelaxation im Picosekundenbereich in Wärme umgewandelt werden, zum Beispiel durch strahlungslose Übergänge innerhalb eines Elektronenzustandes, durch Interkonversion oder Intersystem Crossing.<sup>[48]</sup> Einen weiteren thermischen Beitrag liefert die Reaktionswärme der Rekombinationsreaktion von Radikalen, die durch photochemische Zersetzung gebildet wurden. Diese thermischen Beiträge können lokale Oberflächentemperaturen von bis zu  $10^3$  K erzeugen und zu einer thermischen Zersetzung der Polymerketten, sowie zum Aufschmelzen von linearen Polymerketten führen. Die induzierte Wärme bleibt auf das bestrahlte Volumen beschränkt, da die thermische Diffusionslänge ( $\sim 20$  nm) in den meisten Polymeren kleiner ist als die Absorptionstiefe ( $\sim 0,1$   $\mu\text{m}$ ).<sup>[48]</sup> Abgesehen von den photochemischen und photothermischen Ablationseffekten, kann auch Photolumineszenz auftreten, wobei weder Bindungsspaltung noch Temperaturerhöhung auftreten.

Experimente deuten darauf hin, dass bei vielen Polymeren mit ausreichend guter Absorption eine Kombination aus mehreren Mechanismen auftritt. Bei niedrigen Fluenzen überwiegt der photochemische Beitrag, bei hohen Fluenzen dagegen der photothermische.<sup>[53]</sup> Bei sehr hohen Fluenzen kann es durch lokal gebildetes Plasma zu Mini-Explosionen kommen und damit zu unkontrollierbaren Oberflächendefekten. Da eine große Hitzeentwicklung bei photothermischer Ablation ebenfalls zu Defekten führen kann, wird ein photochemischer Mechanismus im Allgemeinen bevorzugt.

Darüber hinaus haben sich Polymere, die in gasförmige Produkte zerfallen, als besonders günstig erwiesen, da nichtflüchtige Ablationsprodukte die Oberfläche kontaminieren können.<sup>[55]</sup> Die Laserablationsmechanismen bei dotierten Polymeren sind von der zugesetzten Absorbersubstanz abhängig. Absorbersubstanzen, die nach der Bestrahlung in gasförmige Produkte zerfallen, führen zum Aufschäumen der Matrix.<sup>[53]</sup> Bei photostabilen Absorbersubstanzen führt die durch den Absorber erzeugte Wärme zu einer thermischen Ablation des Substratpolymers.<sup>[56]</sup>

### 4.3 Laserablationseigenschaften der Substratpolymere

Die Laserablationseigenschaften von Polymeren wurden hinsichtlich der Ablationsschwelle (= minimale Energiedichte, bei der eine Ablation möglich ist), der Ablationsrate (= Kratertiefe pro Laserpuls) und der Qualität der dargestellten Oberflächenstrukturen beurteilt. Die Ablationsschwelle konnte auf zwei Wegen ermittelt werden. Zum ersten auf experimentellem Weg, wobei weißlichtinterferometrisch ermittelt wurde, ab welcher Laserfluenz ein Ablationskrater zu erkennen war. Zum zweiten auf rechnerischem Weg, wonach sich die Ablationsrate von hochabsorbierenden Polymeren ( $\alpha_{lin} > 10^3 \text{ m}^{-1}$ ) bei niedrigen Laserfluenzen in Abhängigkeit von der Laserfluenz nach Gleichung (1) ergab:<sup>[55]</sup>

$$d(F) = \frac{1}{\alpha_{eff}} \ln\left(\frac{F}{F_0}\right) \quad Gl.(1)$$

- d(F): Ablationsrate bei gegebener Laserfluenz  
 $\alpha_{eff}$ : Laserablationskoeffizient /effektiver Absorptionskoeffizient  
F: Laserfluenz  
 $F_0$ : Laserablationsschwelle

Empirische Daten zeigen, dass der Laserablationskoeffizient  $\alpha_{eff}$  meist nicht mit dem Lichtabsorptionskoeffizienten  $\alpha_{lin}$  korreliert.<sup>[55,57]</sup> Der Lichtabsorptionskoeffizient  $\alpha_{lin}$ , auch linearer Absorptionskoeffizient genannt, ergab sich nach dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$d = \frac{1}{\alpha_{lin}} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad Gl.(2)$$

- d: Filmdicke des Polymers  
 $\alpha_{lin}$ : linearer Absorptionskoeffizient  
I: Intensität des transmittierten Lichts  
 $I_0$ : Intensität des einfallenden Lichts

Die UV-Spektren der Elastomere **5**, **6**, **7** und **8** wurden ermittelt und sind in Abbildung 10 dargestellt. Die Elastomere **6**, **7** und **8** erfüllen die Bedingung, dass ihre Lichtabsorptionskoeffizienten  $\alpha_{lin}$  bei der verwendeten Laserwellenlänge von 266 nm größer sind als  $10^3 \text{ m}^{-1}$  (Tabelle 7). Dies gewährleistet eine gute Ablatierbarkeit.<sup>[48]</sup>

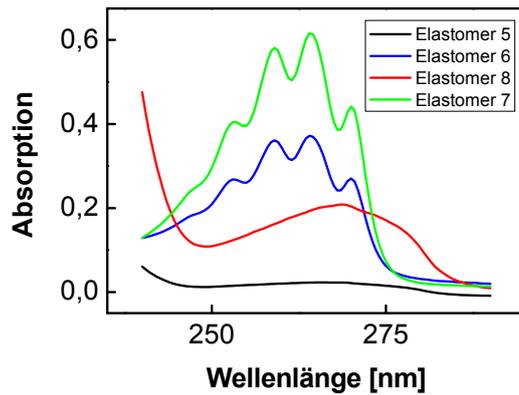


Abb. 10: UV-Spektren der Elastomere **5**, **6**, **7** und **8**

Das Elastomer **5** enthält keine aromatischen Gruppen und zeigte demnach auch keine Absorption bei 266 nm. Die Polysiloxanelastomere **5**, **6**, **7** und **8** wurden mit einem Nanosekunden gepulsten Nd:YAG Laser bei einer Wellenlänge von 266 nm bestrahlt. Elastomer **5** zeigte unter den angewendeten Bedingungen keine Ablation. Die Ablationsraten der Elastomere **6**, **7** und **8** wurden bei verschiedenen Fluenzen im Bereich von 0,05 bis 8,75 J/cm<sup>2</sup> für einen, sowie für fünf Laserpulse ermittelt. Die Auftragungen der Ergebnisse sind in Abbildung 11 dargestellt. Ein Vergleich der Ablationsraten für einen und für fünf Pulse zeigt, dass die Ablationsraten für fünf Pulse unter denen für einen Puls liegen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass mit jedem Puls die Oberfläche durch Ablationsprodukte kontaminiert wurde.

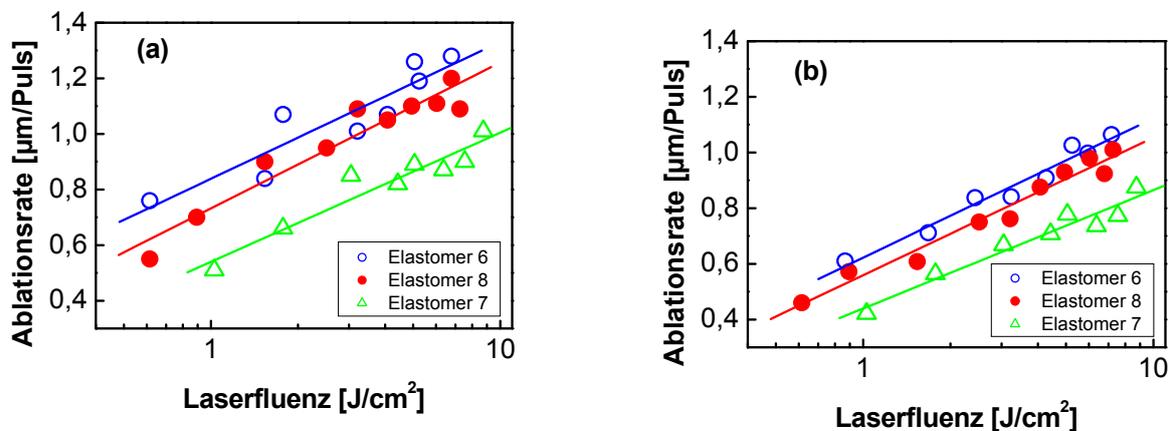


Abb. 11: Laserablationsraten der Elastomere **6**, **7** und **8** mit (a) einem Puls und (b) fünf Pulsen bei verschiedenen Laserfluenzen ( $\lambda = 266$  nm)

Die Ablationsprodukte wirken wie eine lithografische Maske, da sie durch Streuung, erhöhte Reflexion und dadurch, dass sie eine mechanische Barriere darstellen, die Ablation des darunterliegenden Materials erschweren.<sup>[53]</sup> Lippert *et al.* identifizierten nach Inkubation und Ablation mit einem Nanosekunden gepulsten Laser bei 266 nm die Ablationsprodukte von PDMS.<sup>[49]</sup> Sie bestanden zu 70% aus SiO<sub>x</sub> und zu 30% aus Ruß und schlugen sich als weißer Ring um die laserbehandelten Bereiche nieder. Nach der Ablation der Elastomere **6**, **7** und **8** konnte kein weißer Ring oder sonstige Kontamination optisch festgestellt werden. Ein durch mehrere Laserpulse gebildetes Plasma, das bei der Laserbearbeitung unter Raumluftatmosphäre entsteht, könnte die Ursache für das veränderte Ablationsverhalten der Elastomere sein. Lokal gebildetes Plasma kann zur Bildung einer chemisch modifizierten Schicht aus SiO<sub>x</sub>-Spezies führen, die andere Ablationseigenschaften als das unbehandelte Substratmaterial aufweist.

Die sich nach Gleichung (1) ergebenden Laserablationsschwellen  $F_0$  der Elastomere liegen unter den experimentell ermittelten Laserablationsschwellen für einen Puls (Tabelle 5). Dies kann entweder auf die Ungenauigkeit der experimentellen Methode zurückgeführt werden oder auf eine Abweichung im Ablationsverhalten von Gleichung (1) bei Fluenzen im Bereich der Ablationsschwelle.<sup>[55]</sup> Niedrige Laserablationsschwellen  $F_0$ , sowohl experimentell als auch rechnerisch ermittelt, lassen auf einen photochemischen Ablationsmechanismus bei niedrigen Fluenzen schließen.<sup>[53]</sup> Ein Vergleich der errechneten Laserablationsschwellen  $F_0$  für einen und für fünf Pulse zeigt, dass die Schwellen für fünf Pulse deutlich höher liegen (Tabelle 7). Da die errechneten Ablationsschwellen sich aus den Ablationsraten ergeben, kann diese Abweichung ebenfalls mit der Bildung einer SiO<sub>x</sub>-Kruste erklärt werden.

Tabelle 7: Laserablationseigenschaften der Elastomere **6**, **7** und **8**

Elastomer	$F_0$ bei 266 nm [ $10^{-2}$ J/cm <sup>2</sup> ]			$\alpha$ bei 266 nm	
	Errechnet <sup>a</sup>		Experimentell	$\alpha_{\text{eff}}$ <sup>a</sup>	$\alpha_{\text{lin}}$ <sup>b</sup>
	1 Puls	5 Pulse	1 Puls	bei 266 nm [ $10^6$ m <sup>-1</sup> ]	bei 266 nm [ $10^6$ m <sup>-1</sup> ]
<b>6</b>	4,6 +/- 0,1	5,7 +/- 0,1	7,5 +/- 0,1	4,004	0,124
<b>7</b>	6,9 +/- 0,1	9,3 +/- 0,1	8,0 +/- 0,1	4,956	0,190
<b>8</b>	4,0 +/- 0,1	7,4 +/- 0,1	8,0 +/- 0,1	4,388	0,033

<sup>a</sup> die Ablationsschwellen und Laserablationskoeffizienten wurden aus den Regressionsgeraden der Auftragung von  $d(F)$  für einen Puls gegen  $\ln(F)$  nach Gleichung (1) ermittelt

<sup>b</sup> die Lichtabsorptionskoeffizienten wurden aus UV/Vis Daten nach Gleichung (2) ermittelt

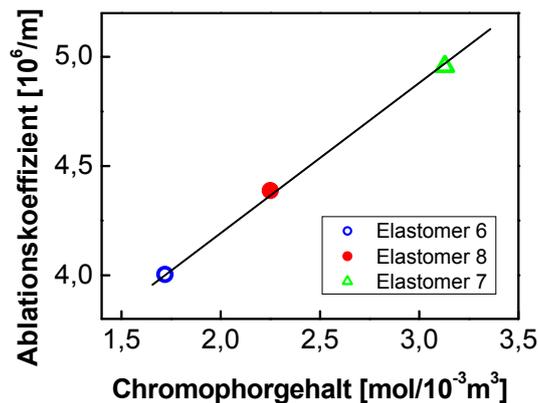


Abb. 12: Linearer Zusammenhang zwischen dem Laserablationskoeffizient  $\alpha_{\text{eff}}$  (bei  $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) der Elastomere **6**, **7** und **8** bei einem Puls und dem zugehörigen Chromophorgehalt

Ein Vergleich der Laserablationskoeffizienten  $\alpha_{\text{eff}}$  mit den zugehörigen Lichtabsorptionskoeffizienten  $\alpha_{\text{lin}}$  zeigt keine Korrelation. Es zeigt sich jedoch ein linearer Zusammenhang zwischen dem Laserablationskoeffizient und dem Chromophorgehalt des jeweiligen Elastomers (Abb. 12). Mit zunehmendem Chromophorgehalt der Elastomere steigt  $\alpha_{\text{eff}}$  proportional an. Der Vernetzungsgrad des Elastomers und die Position des Chromophors im Netzwerk zeigen dagegen keinerlei Einfluss. Es ist unerheblich, ob sich das Chromophor als Phenylgruppe am Elastomernetzwerk befindet oder ob es als Diethylbenzolgruppe eine Vernetzungsbrücke darstellt. Der entscheidende Parameter ist der Gehalt an Chromophor im Netzwerk.

Elastomere, die chromophore Gruppen im Netzwerk enthalten, zeigen ein verändertes Ablationsverhalten, wenn sie in Toluol gequollen sind. Als Beispiel dient an dieser Stelle das Elastomer **6**. In Abbildung 13 sind die UV-Spektren und Ablationskurven des ungequollenen Elastomers und des in Toluol gequollenen Elastomers dargestellt. Das in Toluol gequollene Elastomer zeigt im UV-Bereich eine erhöhte Absorption, da Toluol als Aromat eine Absorbersubstanz bei  $\lambda = 266 \text{ nm}$  darstellt. Das Quellungsmittel erhöht deshalb den Chromophorgehalt des Substrats, auch der Lichtabsorptionskoeffizient steigt (Tabelle 7). Das in Toluol gequollene Elastomer zeigt jedoch ein anderes Ablationsverhalten als ein Elastomer mit höherem Chromophorgehalt.

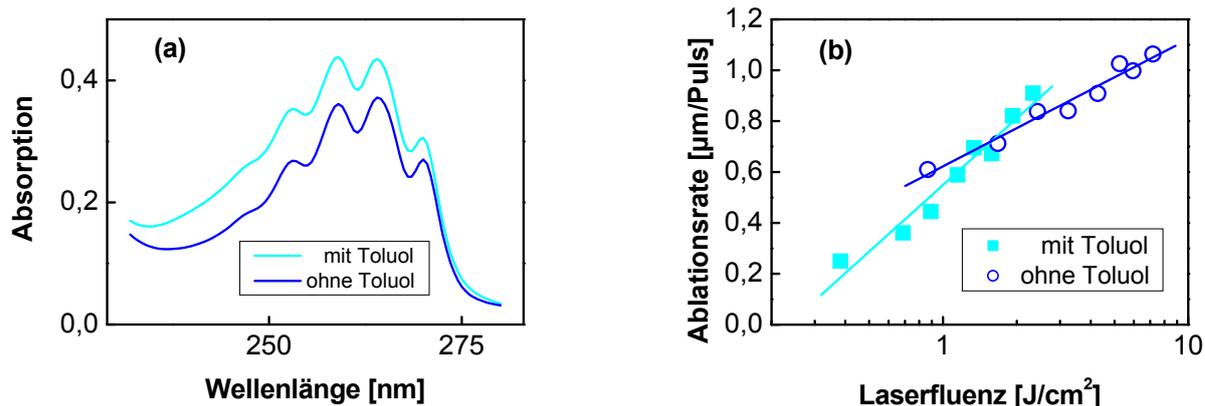


Abb. 13: (a) UV-Spektren des Elastomers **6** ohne Toluol und in Toluol gequollen  
 (b) Laserablationsraten (fünf Pulse) des Elastomers **6** ohne Toluol und in Toluol gequollen  
 bei verschiedenen Laserfluenzen ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ )

Ein Elastomer mit höherem Chromophorgehalt, zum Beispiel Elastomer **7**, zeigt eine vergleichsweise geringere Ablationsrate (Abb. 11) und besitzt einen höheren Laserablationskoeffizient (Abb. 12). Das in Toluol gequollene Elastomer zeigt jedoch nur bei niedrigen Fluenzen vergleichsweise geringere und bei hohen Fluenzen dagegen vergleichsweise höhere Ablationsraten. Des Weiteren sinkt der Laserablationskoeffizient mit steigendem Toluolgehalt.

Elastomer **5**, das keine chromophoren Gruppen im Netzwerk enthält, wurde ebenfalls in Toluol gequollen und bei einer Wellenlänge von 266 nm laserbestrahlt. Es konnte auch mit mehreren Pulsen bei höheren Fluenzen von bis zu  $1,5 \text{ J/cm}^2$  nicht ablatiert werden. Vermutlich wurde das Toluol durch die Laserenergie verdampft und damit aus dem Netzwerk entfernt, ohne dass eine Energieübertragung auf das Netzwerk stattfand. Im Falle des gequollenen Elastomers **6** fand offensichtlich bei niedrigen Fluenzen eine Energieübertragung der vom Toluol absorbierten Laserenergie auf das Netzwerk statt. Wahrscheinlich kann das Toluol die absorbierte Laserenergie nur auf aromatische Gruppen im Netzwerk übertragen. Dies würde einem strahlungslosen Energietransfer aufgrund spektraler Überlappung entsprechen.<sup>[58]</sup> Bei hohen Fluenzen scheint das Toluol durch die Laserenergie schlagartig verdampft zu werden. Dies führt zu Mini-Explosionen und könnte die höheren Ablationsraten erklären.

#### 4.4 Laserinterferenzlithografie

Laserinterferenzlithographie (LIL) ist eine effiziente Technik, um periodische Muster auf den Oberflächen verschiedener Werkstoffe zu erzeugen.<sup>[52,59]</sup> In einem Arbeitsschritt kann ein Interferenzmuster, das durch Überlagerung von zwei oder mehr Laserteilstrahlen erzeugt wird, in die Oberfläche gebrannt werden (Abb. 14).

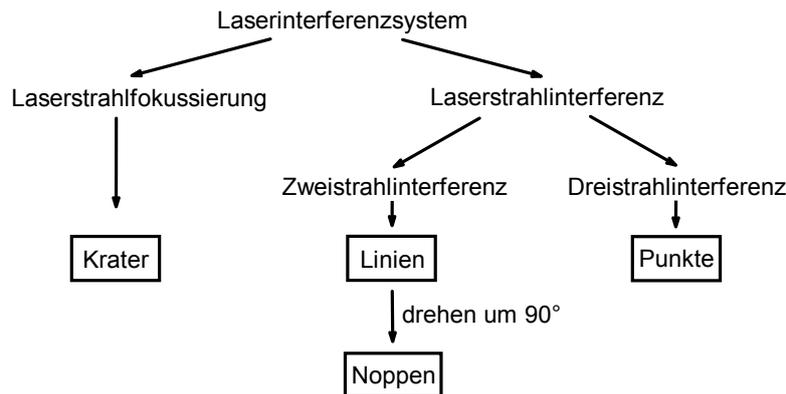


Abb. 14: Erzeugung von Oberflächenmustern durch Laserinterferenzlithografie

Zur Mikrostrukturierung der Elastomere **6**, **7**, **8** und **8'** wurde ein Zweistrahlintereferenzmuster mit einem Nanosekunden gepulsten Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 266 nm erzeugt. Der schematische Aufbau des Laserinterferenzsystems ist in Abbildung 15 dargestellt. Der Laserstrahl wurde mithilfe eines Strahlteilers in zwei Teile geteilt und die Laserteilstrahlen wurden über ein Spiegelsystem auf der Substratoberfläche überlagert. Im Kreuzungsraum der Laserteilstrahlen bildete sich ein sinusförmiges räumliches Muster stehender Wellen aus, das in die Substratoberfläche gebrannt wurde.

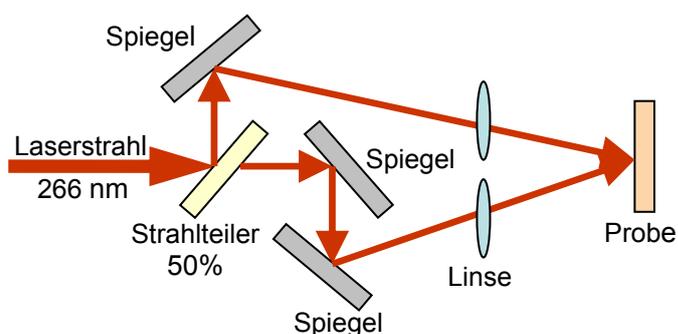


Abb. 15: Schematischer Aufbau eines Zweistrahllaserinterferenzsystems

Die Periode  $P$  des Zweistrahlinterferenzmusters <sup>[52]</sup> ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$P = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (Gl.3)$$

$\lambda$ : Wellenlänge des Lasers

$\theta$ : Winkel zwischen zwei Teilstrahlen

Die Energieverteilung  $I(x)$  des Zweistrahlinterferenzmusters <sup>[52]</sup> errechnet sich zu:

$$I(x) = 2A \left[ 1 + \cos\left(\frac{2\lambda x}{P}\right) \right] \quad (Gl.4)$$

$A$ : Amplitude der Teilstrahlen

$P$ : Periode des Zweistrahlinterferenzmusters

Die bei der Strukturierung maximal erreichbare Tiefe hängt sowohl von der Laserfluenz als auch vom Substratmaterial ab. Durch Auswahl des Winkels zwischen den Teilstrahlen kann die Periode der Mikrostrukturen von einigen 100 nm bis 20  $\mu\text{m}$  variiert werden. Das Aspektverhältnis, d. h. das Tiefen zu Breiten Verhältnis der Struktur, kann nicht größer als eins werden, was sich aus dem Zweistrahlinterferenzmuster ergibt. Abbildung 16 zeigt Bilder von rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen des linienstrukturierten Elastomers **8**. Die verwendete Laserfluenz und die Strukturparameter sind in der Tabelle 8 aufgeführt.

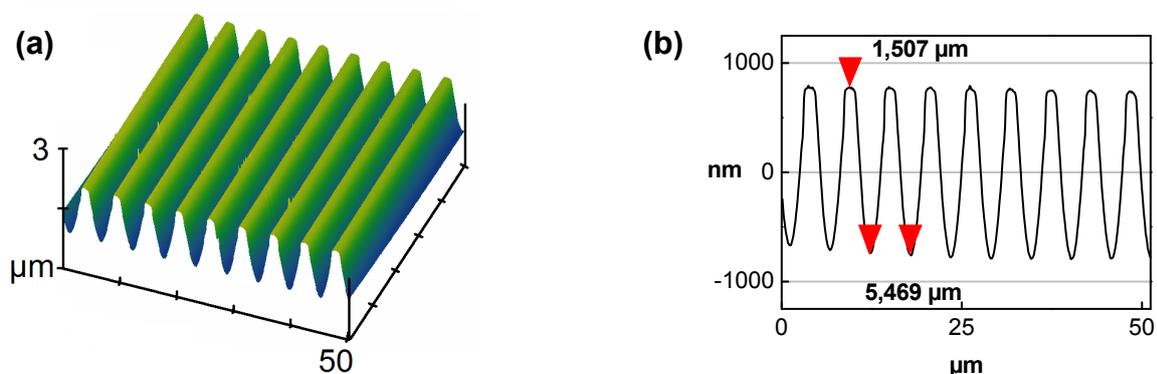


Abb. 16: AFM Abbildungen des Linienmusters an der Oberfläche von Elastomer **8**;

(a) perspektivische Ansicht; (b) Querschnitt senkrecht zum Linienmuster

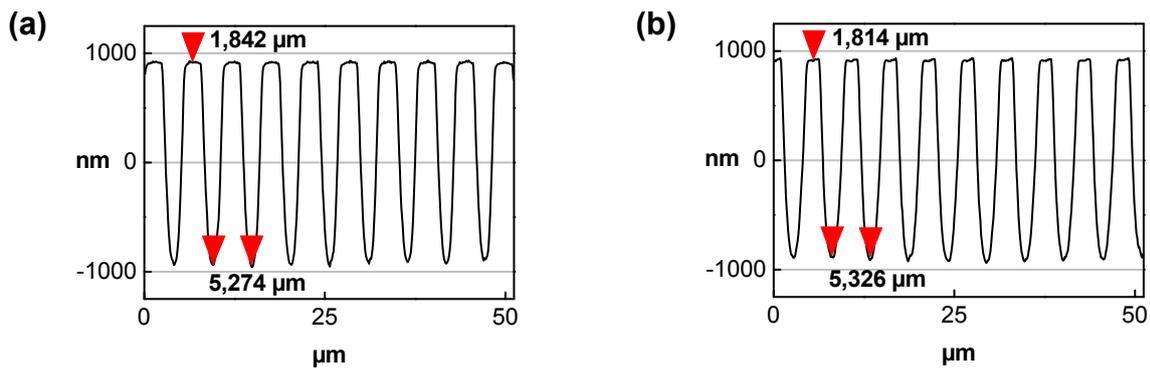


Abb. 17: AFM Abbildungen (Querschnitte) der Linienmuster der Elastomere (a) **6**; (b) **7**

In Abbildung 17 sind die Querschnitte der strukturierten Elastomere **6** und **7** dargestellt. Die Mikrostrukturierung erfolgte jeweils mit einem Laserpuls. Die AFM Aufnahmen wurden in der Mitte des laserstrukturierten Bereichs, d.h. dem Bereich mit der größtmöglichen Fokussierung des Laserstrahls, aufgenommen. Die Querschnitte wurden senkrecht zur Linienstruktur der Muster durchgeführt und zeigen für die Elastomere **6**, **7** und **8** regelmäßige Strukturen ausgezeichneter Qualität. Es sind keine Defekte zu erkennen, die auf Ablagerungen von Abtönsprodukten, thermisch verursachte Risse oder unkontrollierbare Mini-Explosionen an der Oberfläche schließen lassen würden. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Elastomere bei der Laserablation nicht schmelzen, im Gegensatz zu anderen häufig verwendeten polymeren Substraten, wie Polyimid (PI) oder Polyethylenterephthalat (PET).<sup>[48,53]</sup> PI und PET sind aus linearen Ketten aufgebaut und werden unterhalb der Glasübergangstemperatur laserstrukturiert, was neben der Ablation zu einem Aufschmelzen der Matrix in den bestrahlten Bereichen führt. Im Gegensatz dazu bestehen Elastomere aus einem dreidimensionalen Netzwerk und werden oberhalb der Glasübergangstemperatur strukturiert.

Elastomer **8'** wurde ebenfalls mit einem Puls laserstrukturiert (Abb. 18). Die abgeflachten Spitzen des Oberflächenmusters sind auf die vergleichsweise niedrige Laserfluenz von  $695 \text{ mJ/cm}^2$  zurückzuführen. Bei niedrigen Fluenzen reicht die Intensität des Laserinterferenzmusters (siehe Gl. 4) an den Spitzen nicht aus, um das Substratmaterial ablatieren zu können, da ihre Intensität unterhalb der Ablationsschwelle liegt. Auf der Oberfläche des linienstrukturierten Elastomers sind deutlich körnige Strukturen zu erkennen, die auf das zugesetzte Füllmaterial zurückzuführen sind.

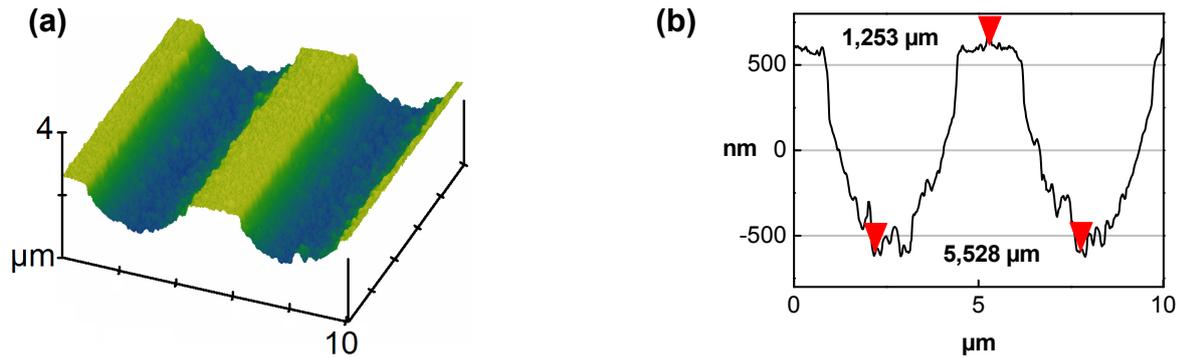


Abb. 18: AFM Abbildungen des Linienmusters an der Oberfläche von Elastomer **8'**;  
 (a) perspektivische Ansicht; (b) Querschnitt senkrecht zum Linienmuster

Das Füllmaterial dient der Erhöhung der Reißfestigkeit und stört die Laserablation des Polysiloxanelastomers nicht. Als Füllmaterial wurden mit Hexadimethylsilazan modifizierte SiO<sub>2</sub>-Partikel mit einer mittleren Korngröße von 20 nm verwendet. Die Silikatpartikel wurden nicht mit dem Laser ablatiert und bildeten Agglomerate, die an der Oberfläche zurückblieben. Inwieweit diese Kontaminierung eine weiterführende Oberflächenmodifizierung erschwert, wurde nicht untersucht, da dies nicht Gegenstand dieser Arbeit war.

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Laserstrukturierung der Elastomere **6**, **7**, **8** und **8'** zusammengestellt. Die linienstrukturierten Elastomere **8** und **8'** weisen geringere Aspektverhältnisse auf, als die strukturierten Elastomere **6** und **7**. Dies ist in erster Linie auf die Unterschiede bei den verwendeten Laserfluenzen zurückzuführen. Auch die Laserablationseigenschaften der Elastomere spielen eine Rolle. Für Elastomere mit hohem Chromophorgehalt werden höhere Fluenzen benötigt, um größere Aspektverhältnisse zu erhalten.

Tabelle 8: Linienstrukturierte Elastomere **6**, **7**, **8** und **8'**, ein Laserpuls

Elastomer	Laserfluenz bei 266 nm [mJ/cm <sup>2</sup> ]	Periode [μm]	Tiefe [μm]	Aspektverhältnis <sup>a</sup>
<b>6</b>	1381	5,274	1,842	0,349
<b>7</b>	1369	5,326	1,814	0,341
<b>8</b>	821	5,469	1,507	0,276
<b>8'</b>	695	5,528	1,253	0,267

<sup>a</sup> Aspektverhältnis = Tiefe/Periode

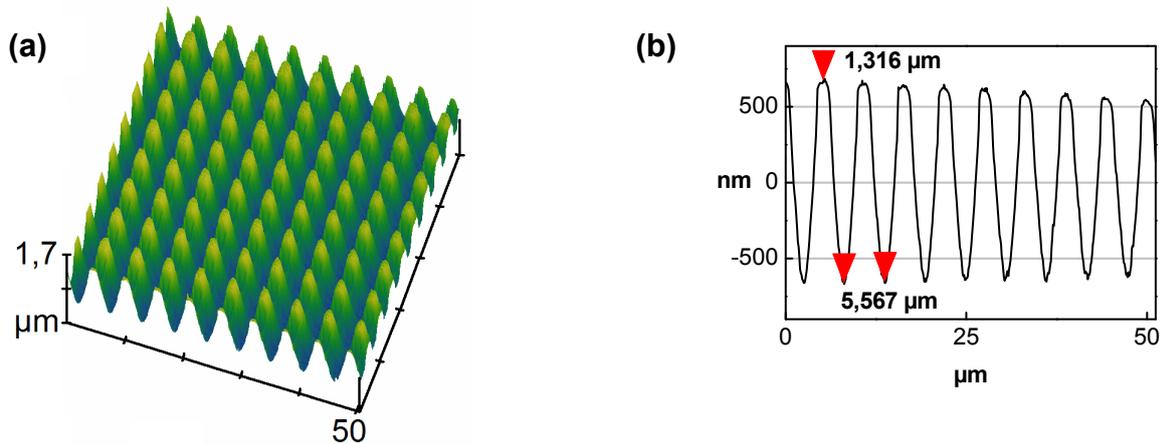


Abb. 19: AFM Abbildungen des Noppenmusters an der Oberfläche von Elastomer **8**;  
 (a) perspektivische Ansicht; (b) Querschnitt senkrecht zum Linienmuster

Zur Darstellung der ersten Hierarchieebene wurde ein Noppenmuster auf der Oberfläche von Elastomer **8** mittels Zweistrahlinterferenz angefertigt. Die Probe wurde zuerst mit einem Laserpuls bestrahlt, um ein Linienmuster zu erzeugen. Dann wurde die Substratoberfläche um  $90^\circ$  gedreht und mit einem weiteren Puls bestrahlt. Die Laserfluenz betrug für beide Pulse  $821 \text{ mJ/cm}^2$ . Das resultierende Noppenmuster weist eine regelmäßige Struktur ohne Defekte auf. Die AFM Aufnahmen in der perspektivischen Ansicht, sowie einem Querschnitt durch die höchsten Erhebungen, sind in Abbildung 19 dargestellt. Das Aspektverhältnis der Noppenstruktur betrug nur 0,236. Es konnte jedoch durch eine Erhöhung der Fluenz und eine Bestrahlung mit mehreren Laserpulsen gesteigert werden (Tabelle 9). Letzteres ist möglich, da die Laserstrahlung eines zweiten Pulses im Vergleich zum ersten Puls auf eine topographisch veränderte Oberfläche trifft.<sup>[48]</sup>

Tabelle 9: Noppenstrukturen von Elastomer **8** mit einem und mehreren Laserpulsen

Anzahl Pulse 1. Schritt <sup>a</sup>	Anzahl Pulse 2. Schritt <sup>b</sup>	Laserfluenz bei $266 \text{ nm}$ [ $\text{mJ/cm}^2$ ]	Tiefe [ $\mu\text{m}$ ]	Periode [ $\mu\text{m}$ ]	Aspekt- verhältnis <sup>c</sup>
1	1	821	1,316	5,567	0,236
1	0	930	1,321	4,131	0,320
1	1	930	1,766	4,069	0,434
1	1	930	2,485	8,157	0,305
5	4	930	3,096	4,117	0,752
5	4	930	4,522	8,273	0,547

<sup>a</sup> Anzahl Pulse, um Linienmuster darzustellen

<sup>b</sup> Anzahl Pulse, um Noppenmuster aus Linienmuster darzustellen

<sup>c</sup> Aspektverhältnis = Tiefe/Periode

Die Laserstrahlen des zweiten Pulses treffen senkrecht auf die Täler und Spitzen der vorhandenen Struktur. Sie weisen dort eine größere Eindringtiefe auf als an den Flanken, wo sie nur schräg auftreffen. Die Täler der Mikrostruktur werden dabei stärker ablatiert als die Spitzen, da die Intensität des Laserinterferenzmusters dort am höchsten ist. Das Aspektverhältnis kann jedoch nicht beliebig gesteigert werden. Sobald die Spitzen der Mikrostruktur eine kritische Höhe erreicht haben, reicht die Intensität in den Tälern des Laserinterferenzmusters aus, um die Spitzen der Mikrostruktur zu ablatieren.

Unregelmäßigkeiten in den Noppenstrukturen, wie unterschiedlich hohe Spitzen, nehmen mit der Zahl der Pulse zu. Dies liegt zum einen an der ungenauen manuellen Ausrichtung der Substratprobe vor dem erneuten Bestrahlen und zum anderen an den elastischen Eigenschaften des Substratpolymers. Aufgrund von inneren Spannungen innerhalb des Elastomernetzwerks verändern die hervorstehenden Spitzen geringfügig ihre Position nach der Ablation und kippen etwas zur Seite. Ein darauffolgender Laserpuls ablatiert dann die Bereiche der Spitzen, die nicht mit dem Interferenzmuster übereinstimmen. So kann es bei mehreren Pulsen vereinzelt zu kürzeren Spitzen im Noppenmuster kommen.

## 5. Synthese von Haftpolymeren

### 5.1 Einleitung

Um das haarige Haftsystem der Geckofüße zu imitieren, soll eine zweite Hierarchieebene auf das mikrostrukturierte Substratpolymer aufgebracht werden. Die Übertragung dieser zweiten Hierarchieebene erweist sich als komplex, da mehrere Parameter, wie Größenordnung und Stabilität der Struktur, Erhöhung der Adhäsion, sowie gute mechanische Beanspruchbarkeit zu berücksichtigen sind. Eine Oberflächenmodifizierung des Substratpolymers bewirkt jedoch nicht nur eine Änderung der Adhäsionseigenschaften, sondern auch eine Änderung der Polarität, der Rauigkeit, der Elastizität, der chemischen Resistenz gegenüber verschiedenen Lösemitteln und Reagenzien und der chemischen Modifizierbarkeit.

Zur Nachahmung der Geckospatulae eignen sich Homopolypeptide in der  $\alpha$ -helikalen Konformation. Sie bilden stabile Nanohärchen, die an der Oberfläche in einer regelmäßigen Anordnung hergestellt werden können. Man nennt diese Art von Strukturen auch selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) (Abb. 20). Sie sind seit 1946 durch Arbeiten von Zisman et al. bekannt.<sup>[60]</sup> Der Ausdruck ‚selbstorganisierte Monoschichten‘ wurde jedoch erst 1983 durch die Arbeit mit Organosilan-Multischichtfilmen von Sagiv und Netzer geprägt.<sup>[61]</sup> SAMs sind stabile hoch geordnete zweidimensionale Strukturen, die durch sogenannte ‚bottom-up‘ Strategien zugänglich sind. Um SAMs aufzubauen unterscheidet man ‚grafting-onto‘ und ‚grafting-from‘ Prozesse.<sup>[62]</sup>

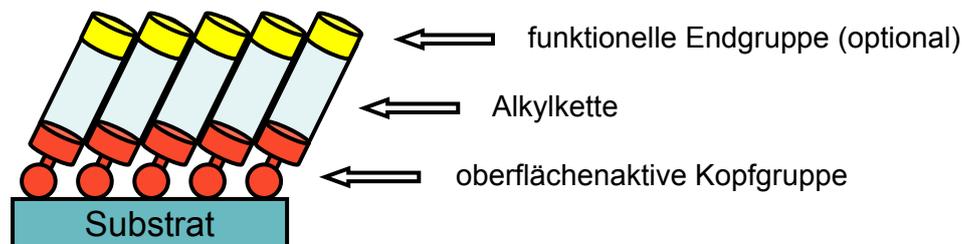


Abb. 20: Schematischer Aufbau von selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) aus oberflächenaktiven Adsorbaten auf einer festen Substratoberfläche

Ein ‚grafting-onto‘ Prozess beinhaltet die spontane Adsorption von gelösten organischen Molekülen auf einer festen Oberfläche, beispielsweise von Alkylsilanen auf einer Oxidoberfläche.<sup>[62]</sup> Die treibenden Kräfte des ‚grafting-onto‘ Prozesses von SAMs sind Substrat-Adsorbat und Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen.<sup>[63]</sup> Die Substrat-Adsorbat Wechselwirkungen bewirken die Adsorption der oberflächenaktiven Kopfgruppe des Adsorbats an der Substratoberfläche. Gegebenfalls kann sich die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen der Kopfgruppe und dem Substrat anschließen.

Aus Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen resultiert der Aufbau von stabilen dicht gepackten Monolagen, d.h. sie sind für die Selbstorganisation an der Oberfläche verantwortlich. Zu ihnen zählen kovalente Bindungen der Kopfgruppen untereinander, intermolekulare hydrophobe Wechselwirkungen der Alkylketten und Wechselwirkungen der Endgruppe. Letztere setzen sich je nach Art der Endgruppe aus elektrostatischen Kräften, Dipol-Dipol Kräften und/oder Wasserstoff-Brückenbindungen zusammen.<sup>[63]</sup>

Bei Alkylsilan-SAMs wird angenommen, dass sie sich auf einem Wasserfilm bilden, der an der Substratoberfläche adsorbiert ist.<sup>[64]</sup> Untersuchungen haben gezeigt, dass die Qualität der SAMs zunimmt, je mehr Wasser an das Substrat angelagert ist. Damit die Bildung einer dünnen Wasserschicht möglich wird, muss die Substratoberfläche in den meisten Fällen hydrophilisiert werden.<sup>[38,65]</sup>

Als ‚grafting-from‘ Prozess wird der Aufbau komplexer Strukturen aus Untereinheiten von der Substratoberfläche aus bezeichnet. Dieser Prozess kann in Lösung oder über die Gasphase ablaufen. Ein Beispiel hierfür ist die Pfropfpolymerisation an der Oberfläche.<sup>[66]</sup> Die Pfropfpolymerisation von Monomeren erfordert Initiatoren, die sich an der Oberfläche befinden. Hierzu eignen sich SAMs mit funktionellen Endgruppen, die mithilfe der ‚grafting-onto‘ Technik hergestellt werden. Als funktionelle Endgruppen werden vor allem Olefine, Ether, Halogenide, Cyanate, Thiocyanate und Aminogruppen verwendet.<sup>[62]</sup>

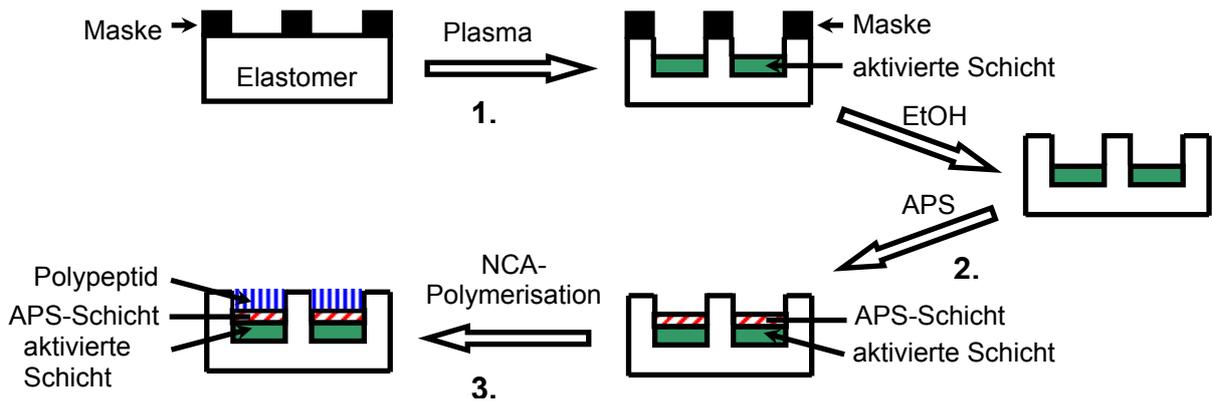
Die Darstellung von Polypeptid-SAMs mit der ‚grafting-onto‘ Technik erfordert die Synthese von Polypeptidketten mit oberflächenaktiven Kopfgruppen.

Beispielsweise können Ketten aus Polybenzylglutamat mit einer Disulfid-Kopfgruppe auf einer Goldoberfläche adsorbiert werden.<sup>[67,68]</sup> Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Oberflächenbelegung aufgrund der sterischen Hinderung durch bereits adsorbierte Polypeptidketten gering ist. Bereits in Lösung bilden sich Aggregate mit antiparalleler Orientierung der Ketten, die sich dann auf der Oberfläche abscheiden.<sup>[69]</sup> Die Dipolmomente der  $\alpha$ -Helices heben sich durch die Aggregation auf, was einer energetisch günstigen Anordnung entspricht. Durch nachfolgende Reinigungsschritte können diese nicht-gepfropften Polymerketten zwar entfernt werden, jedoch kann die Oberflächenbelegung durch Wiederholen der Prozedur nicht signifikant erhöht werden.<sup>[70]</sup>

Eine erfolgreichere Methode zur Darstellung von Polypeptid-SAMs stellt die ‚grafting-from‘ Technik dar. Whitesell *et al.* stellten SAMs von Polyalanin durch die Oberflächenpolymerisation des entsprechenden *N*-Carboxyanhydrids (NCA) dar.<sup>[71]</sup> Da die Monomere im Vergleich zu den Polymerketten klein sind, erreichen sie leicht die Initiatorstellen und Reaktionszentren an der Oberfläche. Dies führt zu einer hohen Oberflächenbelegung und einem gleichförmigen Wachstum der Ketten. Aufgrund der hohen Belegung werden die Polymerketten in eine fast senkrechte Position zur Oberfläche gezwungen und bilden so hoch geordnete und dicht gepackte stabile SAMs.<sup>[63]</sup> Dadurch ermöglicht die ‚grafting-from‘ Technik bei der Darstellung von Peptiden weitaus höhere Polymerisationsgrade.<sup>[72]</sup>

## 5.2 Synthesekonzept

Die Darstellung von Polymerbürsten an der Oberfläche des Substratpolymers erfolgt in drei Schritten (Schema 9). Als Substratpolymer dienen ausschließlich Proben des Elastomers **8**. Zuerst wird die Oberfläche durch Plasmaätzen modifiziert.<sup>[73,74]</sup> Mithilfe von Sauerstoffplasma kann an der Oberfläche von Polysiloxanelastomeren eine silizium- und sauerstoffreiche Schicht generiert werden. Gleichzeitig wird das Substrat durch das Plasma nach und nach abgetragen. Die Dicke und der Brechungsindex der plasmamodifizierten Schicht werden durch Ellipsometrie ermittelt, sowie die Änderung der Oberflächeneigenschaften mithilfe von Wasserkontaktwinkelmessungen.



*Schema 9:* Die Darstellung von Polypeptid-SAMs an der Oberfläche des Substratpolymers soll in drei Schritten erfolgen: 1. Plasmaätzen des Substratpolymers, 2. Aminofunktionalisierung der Oberfläche, 3. Pfropfpolymerisation von NCAs an der Oberfläche

Um die Abtragung von Probenmaterial sichtbar zu machen, wird vor dem ersten Schritt eine schützende Maske auf das Substrat aufgebracht. Mittels AFM werden die Höhenunterschiede zwischen den behandelten und den unbehandelten Bereichen sichtbar gemacht. Neben Sauerstoff werden auch weitere Prozessgase, wie Stickstoff und Argon verwendet. Nach dem Plasmaätzen wird die Maske von der Substratoberfläche entfernt, da sie nun nicht mehr gebraucht wird. Die nicht-geätzten Bereiche werden durch nachfolgende Schritte nicht chemisch modifiziert, da die unbehandelte Oberfläche des Polysiloxanelastomers gegenüber vielen Chemikalien resistent ist.

Im zweiten Schritt wird durch die Polymerisation eines Aminosilans (APS) an der Oberfläche der plasmamodifizierten Schicht eine aminofunktionalisierte Schicht hergestellt.<sup>[75]</sup> Die aminofunktionalisierte Schicht wird mittels Ellipsometrie, Wasserkontaktwinkel- und AFM-Messungen charakterisiert. Der Nachweis der freien Aminogruppen an der Oberfläche erfolgt über die Anbindung eines Fluoreszenzmarkers (FITC) und anschließender Fluoreszenz-Analytik.

Im dritten Schritt entstehen SAMs von Polymerbürsten durch Pfropfpolymerisation an der Oberfläche. Dazu wird eine Amin-initiierte NCA-Polymerisation durchgeführt, bei der sowohl das NCA von benzylgeschütztem L-Glutamat als auch das NCA von (Z)-geschütztem L-Lysin verwendet wird.<sup>[76]</sup> Die gepfropften Polypeptidbürsten werden mittels IR- und AFM- Messungen untersucht.

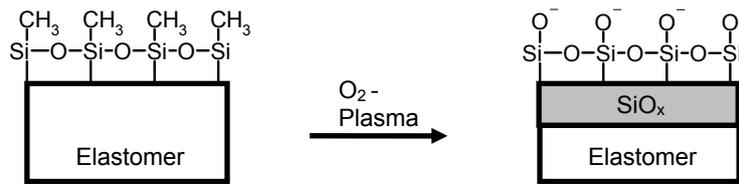
## **5.3 Modifizierung des Substratpolymers durch Plasmaätzen**

### **5.3.1 Einleitung**

Die Oberfläche von Polysiloxanelastomeren ist hydrophob und gegenüber vielen Chemikalien inert. Um die Elastomeroberfläche für weiterverarbeitende Prozesse zugänglich zu machen, muss sie aktiviert werden.<sup>[77]</sup> Eine Aktivierung kann auf verschiedene Arten erfolgen. Eine nasschemische Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, HBF<sub>4</sub>-Etherat oder wässriger Natronlauge führt zwar zu einer Aktivierung, jedoch auch zu rauen und rissigen Oberflächen.<sup>[78]</sup> Erfolgversprechendere Methoden zur Oxidation der Substratoberfläche sind Corona Entladungen/Discharge, UV-Ozon Plasma und Niederdruckplasma.<sup>[38]</sup> In der Industrie hat sich die Verwendung von Niederdruckplasma etabliert, da dieser Prozess eine Modifizierung von hydrophilen und hydrophoben Polymeroberflächen ermöglicht.<sup>[79]</sup> Dabei beschränkt sich die Aktivierung aufgrund der geringen Eindringtiefe auf die obersten Regionen des Substratpolymers. Ein weiterer Vorteil des Niederdruckplasmas besteht darin, dass auch großflächige Proben sehr gleichmäßig modifiziert werden können. Durch die Wahl des Prozessgases können eine Vielzahl von funktionellen Gruppen an der Oberfläche eingeführt werden. Das am häufigsten verwendete Prozessgas zur Hydrophilisierung von PDMS ist Sauerstoff, aber auch andere Gase wie Stickstoff und Argon werden zur Modifizierung von Polymeroberflächen verwendet.<sup>[80]</sup>

### **5.3.2 Sauerstoffplasma**

Das Substratpolymer wurde in einem Radiofrequenz-Plasmacleaner des Typs FEMTO der Firma diener electronic mit einem 40 kHz Frequenzgenerator mit Sauerstoffplasma behandelt. Das Sauerstoffplasma oxidiert die Oberfläche des Polysiloxanelastomers zu einer silikat-ähnlichen Kruste (Schema 10). Die organischen Anteile des Substrats bilden mit dem Sauerstoffplasma flüchtige Verbindungen, die im Niederdruckgasstrom von der Substratoberfläche entfernt werden.<sup>[73]</sup> Das nicht-flüchtige Si-O-Rückgrat wird zu SiO<sub>x</sub>-Spezies oxidiert, die eine Schicht an der Oberfläche bilden.



Schema 10: Plasmaätzen des Substratpolymers mit Sauerstoffplasma führt zur Bildung einer  $\text{SiO}_x$ -Kruste mit hydrophiler Oberfläche

Diese  $\text{SiO}_x$ -Kruste ist im Gegensatz zum unbehandelten Substratpolymer hydrophil. Eine einfache Überprüfung der Qualität der Plasmamodifikation ist daher mittels Wasserkontaktwinkelmessungen durchführbar.<sup>[81]</sup> Die dafür benötigten planen Substratpolymerproben wurden mit der casting-Technik hergestellt. Die hydrophobe Oberfläche der unbehandelten Proben wies einen Kontaktwinkel von ungefähr  $100^\circ$  mit einer Hysterese von  $10^\circ$  zwischen dem fort- und dem rückschreitenden Kontaktwinkel auf (Tab. 10, Abb. 21 (a), (b)). Nach der Behandlung mit Sauerstoffplasma bei einer Leistung von 40 W, einem Gasdruck von 0,13 mbar und einer Ätzdauer von 120 Sekunden wurde die Oberfläche hydrophil. Nach der Plasmaoxidation lag der der Kontaktwinkel unter  $6^\circ$  und damit außerhalb des Messbereichs (Tab. 10, Abb. 21 (c)). Da sich die hydrophile Oberfläche nach wenigen Stunden wieder hydrophobisierte,<sup>[81]</sup> wurden die Kontaktwinkelmessungen nach dem Ätzprozess ohne Verzögerung durchgeführt. Als Ursachen für die Reformierung der Oberfläche werden die Kondensation von gebildeten Silanolgruppen und die Migration von kurzkettigen Polysiloxanen, die nicht ins Netzwerk eingebunden sind, diskutiert.<sup>[77]</sup>

Die Rauigkeit der planen Proben wurde vor und nach dem Ätzprozess rasterkraftmikroskopisch untersucht (Tab. 10). Die Substratoberfläche wurde durch die Plasmabehandlung glatter. Die Ursache hierfür liegt an einem Sputterprozess, der neben der chemischen Oxidation ebenfalls auftritt.<sup>[73]</sup> Die generierte  $\text{SiO}_x$ -Kruste steht im Plasma unter konstantem Ionenbeschuss und wird daher nach und nach abgetragen. Um diesen Materialabtrag sichtbar zu machen, wurden einige plane Proben vor der Plasmabehandlung mit einer Maske abgedeckt. Als Maske diente ein Dünnsteg-Netzchen (AFM Grid) aus Kupfer mit einer Stegbreite von  $10\ \mu\text{m}$  und quadratischen Aussparungen von  $60 \times 60\ \mu\text{m}$ .

Tabelle 10: Wasserkontaktwinkel und Rauigkeit von unbehandeltem und mit Sauerstoffplasma geätztem Substratpolymer

Behandlung	Kontaktwinkel [°]			Rauigkeit [nm] <sup>b</sup>	
	fort.	rück.	stat.	RMS (R <sub>q</sub> )	R <sub>a</sub>
keine Sauerstoffplasma <sup>a</sup>	107,2 (a)	97,3 (b)	100,8	0,389	0,288
Sauerstoffplasma <sup>a</sup>			< 6,0 (c)	0,285	0,220

<sup>a</sup> 40W; 0,13 mbar; 120 sec

<sup>b</sup> Fläche: 1 μm<sup>2</sup>



Abb. 21: Photos von Wassertropfen auf der Oberfläche von unbehandeltem Substratpolymer (a) fortschreitender und (b) rückschreitender Kontaktwinkel, (c) statischer Kontaktwinkel nach Behandlung mit Sauerstoffplasma

Nach der Plasmabehandlung wurde die Maske entfernt und die Höhenunterschiede zwischen geätztem und unbehandeltem Substratpolymer durch AFM-Messungen ermittelt. Sauerstoffplasma mit einer Leistung von 40 W und einem Gasdruck von 0,13 mbar ätzte nach 120 Sekunden 18,4 nm an Probenmaterial weg (Abb. 22). Der Phasenunterschied (Abb. 22 (b)) lässt darauf schließen, dass die plasmamodifizierte Schicht härter ist, als das unbehandelte Elastomer. Die gebildete SiO<sub>x</sub>-Kruste ist jedoch nicht so hart und resistent wie thermisches SiO<sub>2</sub>, obwohl die Probenoberfläche durch Rekombinationsprozesse, chemische Prozesse und die hohe kinetische Energie der Plasmateilchen lokal stark erhitzt werden kann.<sup>[82]</sup> Es ist anzunehmen, dass die SiO<sub>x</sub>-Kruste im Vergleich zu thermischem SiO<sub>2</sub> eine geringere Dichte besitzt und unmittelbar nach der Plasmabehandlung teilweise aus losen Fragmenten besteht.<sup>[73]</sup>

Weiterhin erwies sich die plasmamodifizierte Schicht als nicht-resistent gegen verdünnte Natronlauge. Eine fünfminütige Behandlung mit 0,01 molarer Natronlauge führte zu einem Materialabtrag und damit zu einer Erhöhung des Stufenunterschiedes um 4,7 nm (Abb. 23). Es ist wahrscheinlich, dass lose hydrophile Fragmente durch die Natronlauge abgeschwemmt werden.

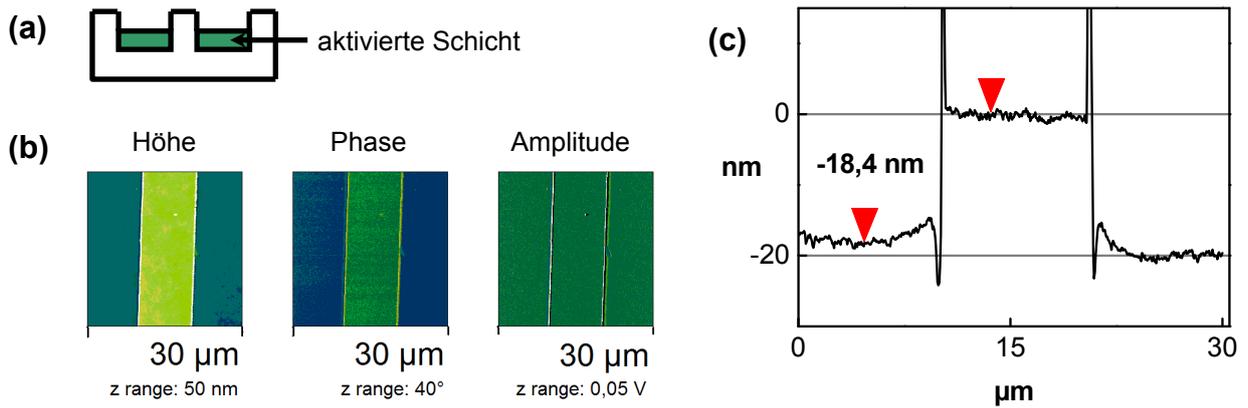


Abb. 22: AFM Abbildungen von Sauerstoffplasma (40 W; 0,13 mbar, 120 sec) geätztem Substratpolymer mit Maske: (a) Schematische Darstellung; (b) farbkodierte Höhen-, Phasen- und Amplitudenkarte; (c) Höhenprofil, Stufenhöhe von 18,4 nm zwischen geätzten und mit Maske abgedeckten Bereichen

Die Messwerte bezüglich des Wasserkontaktwinkels und der Rauigkeit änderten sich durch die Behandlung mit Natronlauge nicht. Die feuchte anionische Oberfläche der mit Lauge behandelten Proben wurde sehr leicht durch Staubpartikel aus der Raumluft kontaminiert. Die Verunreinigungen sind in der rasterkraftmikroskopischen (Abb. 23 (b)) und der rasterelektronischen Aufnahme (Abb. 24) als weiße Punkte zu erkennen.

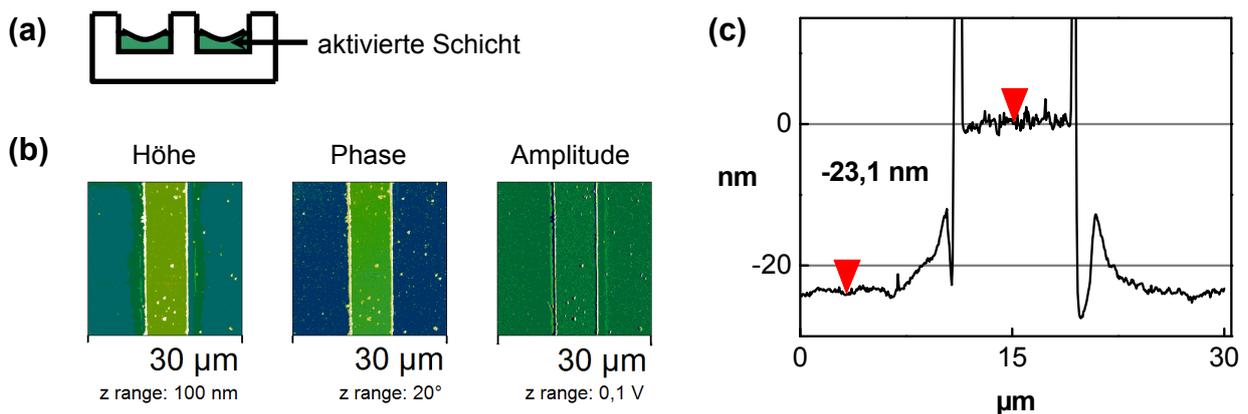


Abb. 23: AFM Abbildungen von Sauerstoffplasma (40 W; 0,13 mbar, 120 sec) geätztem Substratpolymer mit Maske mit anschließender NaOH-Behandlung (0,01 M NaOH; 5 min) (a) Schematische Darstellung; (b) farbkodierte Höhen-, Phasen- und Amplitudenkarte; (c) Höhenprofil, Stufenhöhe von 23,1 nm zwischen behandelten und mit Maske abgedeckten Bereichen

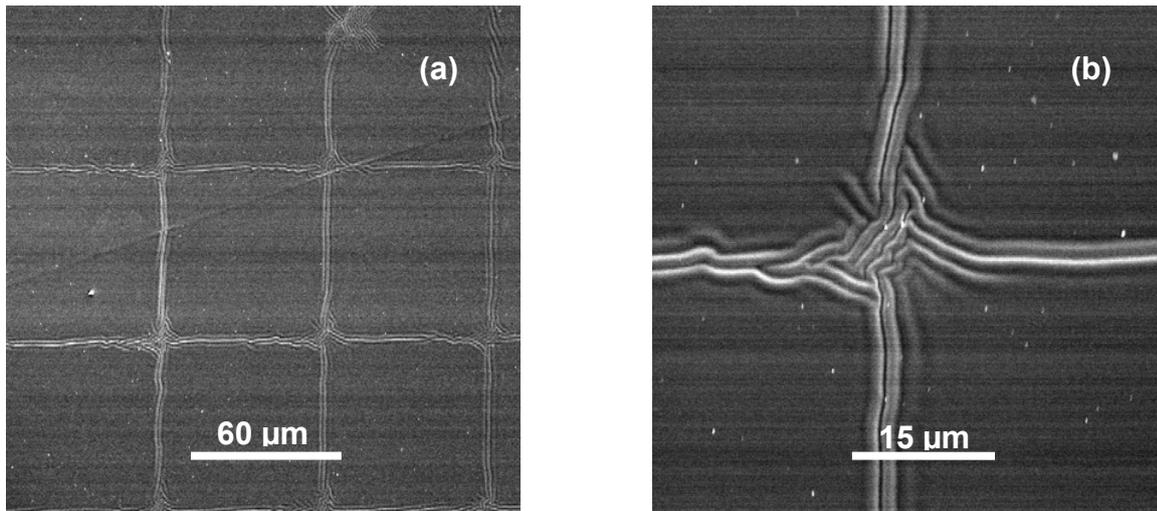


Abb. 24: REM Aufnahmen von Sauerstoffplasma (40 W; 0,13 mbar, 120 sec) geätztem Substratpolymer mit Maske mit anschließender NaOH-Behandlung (0,01 M NaOH; 5 min)  
 (a) 500-fache optische Vergrößerung, Auflösung 1024 X 1024 Bildpunkte (b) 2000-fache optische Vergrößerung, Auflösung 1024 X 1024 Bildpunkte

Des Weiteren ersieht man aus den REM-Aufnahmen den Härteunterschied zwischen der  $\text{SiO}_x$ -Kruste und dem unbehandelten Elastomer. Die Proben wurden vor den Aufnahmen mit Gold besputtert, um die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche zu gewährleisten. Da das unbehandelte Substratpolymer elastisch ist, bildete es durch den Sputterprozess Falten, wogegen die harten und unelastischen oxidierten Bereiche glatt blieben. Gänzlich unbehandelte Substratpolymerproben wiesen nach dem Sputtern ebenfalls eine wellige Oberfläche auf.

Die Ätztiefen von maskierten Proben wurden für verschiedene Gasdrücke, Leistungen und Prozesszeiten untersucht und sind in Abbildung 25 aufgeführt. Bei weniger aggressivem Plasma, also bei hohen Drücken und niedrigen Leistungen, zeigte sich anfänglich eine Höhenzunahme der geätzten Bereiche. Anfangs gebildete  $\text{SiO}_x$ -Inseln wirken wie Mikromasken, die im voranschreitenden Ätzprozess zu einem Aufschäumen der Substratoberfläche führen.<sup>[82]</sup> Mit längeren Plasmazeiten nahm die Höhe der behandelten Bereiche ab. Es war möglich das Substratpolymer bei genügend langen Plasmazeiten vollständig wegzuätzen.

Mithilfe von ellipsometrischen Messungen konnten weitere Informationen über die plasmamodifizierte Schicht bezüglich Schichtdicke und Brechungsindex gewonnen werden.<sup>[83]</sup>

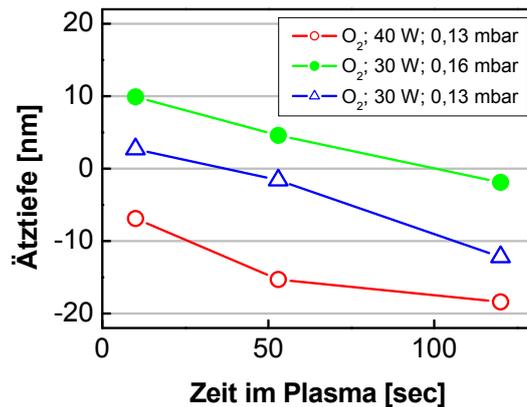


Abb. 25: Ätztiefen von Sauerstoffplasma geätztem Substratpolymer

Um die durchsichtigen Elastomerproben im Ellipsometer bei einer Wellenlänge von 531,6 nm analysieren zu können, wurden keilförmige Proben gegossen (Abb. 26). Mit der casting-Technik dargestellte plane Filme erwiesen sich als ungeeignet, da der Messstrahl an der Substratunterseite gestreut wurde und das Streulicht die Messung störte. Durch die Verwendung von keilförmigen Proben wurde dieses Problem durch die nicht-parallele Ausrichtung der Ober- und Unterseite umgangen. Weiterhin muss die zu messende Oberfläche der Keilprobe sehr plan und glatt sein. Die flüssige Polymervorstufe bildete in der Form aufgrund der Oberflächenspannung einen Meniskus aus. Diese gekrümmte Oberfläche ist für ellipsometrische Messungen ungeeignet. Daher wurde eine zugeschnittene Scherbe eines Siliziumwafers in die keilförmige Form gelegt, die Polymervorstufe eingegossen, ausgehärtet und die fertige Keilprobe mit dem Siliziumwafer entnommen. Die Seite der Keilprobe, die Kontakt mit dem Siliziumwafer hatte, war sehr plan und glatt und konnte für die Messungen verwendet werden.

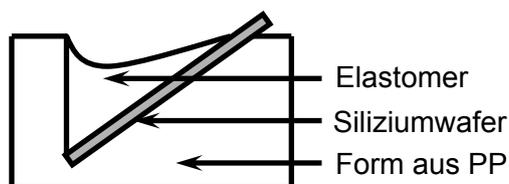


Abb. 26: Erzeugung von keilförmigen Elastomerproben

Die Effekte des Plasmaätzens mit Sauerstoff bei einer Leistung von 30 W und einem Druck von 0,13 mbar wurden bei Reaktionszeiten von 10, 27, 53, 86 und 120 Sekunden ellipsometrisch untersucht (Abb. 27). Die Entwicklung der Schichtdicken zeigt einen S-förmigen Verlauf, was auf eine Annäherung an einen konstanten Wert bei längeren Plasmazeiten schließen lässt. Dieses Phänomen kann durch das Auftreten von zwei verschiedenen Prozessen erklärt werden.<sup>[73]</sup> Zu Beginn des Ätzprozesses wird die Oberfläche des Siloxanelastomers durch das Sauerstoffplasma oxidiert. Dies führt zu einer schnell wachsenden Schicht von silikatähnlichen Spezies. Dabei wächst die plasmamodifizierte Schicht umso schneller, je höher die angelegte Spannung ist. Nach einiger Zeit bildet sich eine harte  $\text{SiO}_x$ -Kruste, die wie eine Schutzschicht für das darunter liegende unmodifizierte Material wirkt. Gleichzeitig steht diese  $\text{SiO}_x$ -Schicht jedoch unter konstantem Ionenbeschuss und wird weggesputtert. Dadurch nimmt die schützende  $\text{SiO}_x$ -Schicht an Dicke ab. Da die protektive Kruste nun dünner geworden ist, werden chemische Oxidationsprozesse des darunterliegenden Materials möglich. Nach einer bestimmten Anfangszeit, in der sich eine protektive Kruste ausbildet, operieren die beiden Prozesse, also Oxidation und Sputterprozess, zu gleichen Raten. Das hat zur Folge, dass die Dicke und Zusammensetzung der Kruste gleich bleibt und sich während des restlichen Ätzprozess nur die Gesamtdicke des Substrats kontinuierlich ändert.<sup>[73]</sup>

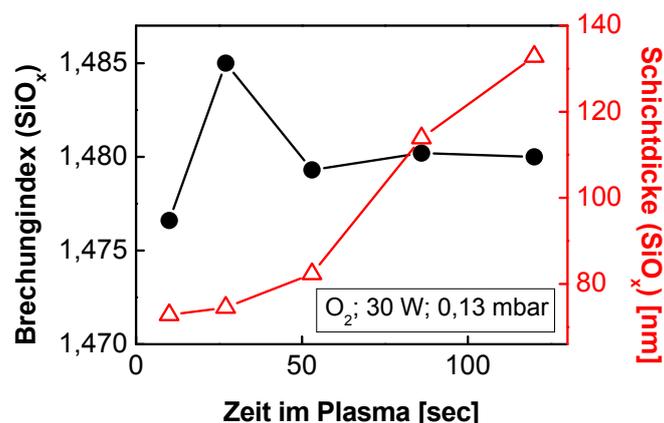


Abb. 27: Schichtdicken und Brechungsindizes von Sauerstoffplasma (30 W; 0,13 mbar) geätztem Substratpolymer

Die Rate zwischen diesen beiden Prozessen entscheidet über den Sauerstoffanteil in der Kruste, der umso höher ist, je größer das Verhältnis von chemischer Oxidation zum Sputterprozess ist.<sup>[73]</sup> Dies wiederum hängt von der Zusammensetzung des Plasmas ab.<sup>[84]</sup> Für viele Anwendungen wird mildes Plasma bevorzugt, das zu großen Anteilen aus neutralen atomaren Spezies besteht. Der Ionenbeschuss ist bei mildem Plasma geringer wodurch die Ätzraten bei gleichzeitig erhöhter chemischer Reaktivität kleiner sind. Die Plasmazusammensetzung kann bereits durch die Variation des Gasflusses, bzw. des Gasdrucks signifikant beeinflusst werden.<sup>[84]</sup>

Mithilfe des Brechungsindex können vergleichende Aussagen über die Dichte oder die Zusammensetzung einer Schicht gemacht werden, sofern Ausgangswerte bekannt sind. Der Brechungsindex von 1,4603 und der Absorptionskoeffizient von 0,019 des Substratpolymers wurden durch Winkelmessungen nach Brewster ermittelt.<sup>[83]</sup> Der Brechungsindex des Substratpolymers liegt im Bereich des Brechungsindex von thermischem SiO<sub>2</sub>, der etwa 1,46 beträgt. Die erhaltenen Messwerte für die plasmaoxidierten Schichten liegen jedoch höher als der Brechungsindex für SiO<sub>2</sub>. Daher ist anzunehmen, dass in der plasmamodifizierten Schicht doppelt und einfach gebundene Kohlenstoff-Sauerstoff-Spezies anwesend sind.<sup>[80]</sup>

Substratpolymerproben wurden bei unterschiedlichen Drücken (0,13 mbar; 0,16 mbar) und Leistungen (30 W; 40 W) mit Sauerstoffplasma modifiziert (Abb. 28). Der Schichtdickenzuwachs der SiO<sub>x</sub>-Kruste fiel bei mildem Plasma (30 W; 0,16 mbar) am geringsten aus. Nach 120 sec betrug die Schichtdicke lediglich 85 nm im Vergleich zu 120 nm, bzw. 130 nm bei aggressiverem Plasma. Bei mildem Plasma lagen auch die Brechungsindices der modifizierten Schichten deutlich unter den Werten, die mit dem aggressivsten Plasma (40 W; 0,13 mbar) erreicht wurden. Dies kann durch die Beobachtung erklärt werden, dass mildes Plasma zu Beginn des Ätzprozesses zu einem Aufschäumen der oberen Schicht führte (Abb. 25). Aufgrund der geringeren Dichte der aufgeschäumten Schicht ist auch deren Brechungsindex niedriger im Vergleich zu einer harten dichten Schicht, die durch aggressives Plasma (40 W; 0,13 mbar; 120 sec) erzeugt wurde. Es zeigte sich unter den verwendeten Plasmabedingungen und Reaktionszeiten keine Ausbildung von konstanten Schichtdicken oder konstanten Brechungsindices.

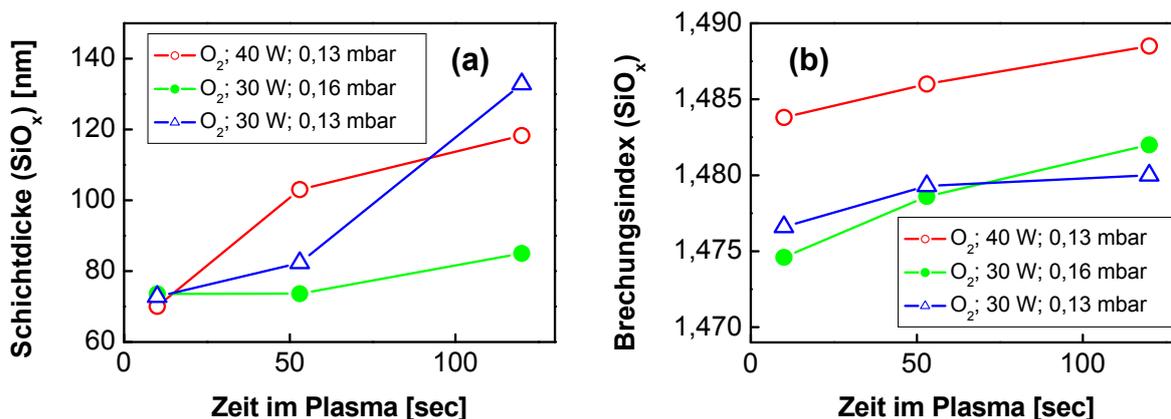


Abb. 28: (a) Schichtdicken und (b) Brechungsindizes von Sauerstoffplasma geätztem Substratpolymer

Dies lässt darauf schließen, dass die Ätzzeiten nicht ausreichend lang waren, um konstante Ätzraten zu erzeugen.<sup>[73]</sup> Dennoch garantiert die Plasmabehandlung mit aggressivem Plasma (40 W; 0,13 mbar) nach 120 sec die Bildung einer hydrophilen, harten und dichten Schicht, die aufgrund ihrer Stabilität für weiterführende Oberflächenmodifikationen geeignet ist. Das oberflächliche Wegätzen von Material musste in Kauf genommen werden und hielt sich mit einem Gesamtverlust von 18,4 nm (Abb. 22) in Grenzen.

### 5.3.3 Stickstoff- und Argonplasma

Das Substratpolymer wurde mit Stickstoff- und Argonplasma bei einer Leistung von 26 W und einem Gasdruck von 0,13 mbar behandelt. Nach der Plasmabehandlung mit Prozesszeiten von 10, 53 und 120 sec waren die Oberflächen der Substratpolymerproben hydrophil. Die Behandlung mit Stickstoff- und Argonplasma führte bezüglich der Hydrophilie zu den gleichen Ergebnissen, wie die Behandlung mit Sauerstoffplasma. Der Kontaktwinkel eines Wassertropfens betrug auf allen Proben weniger als 6°. Im Gegensatz zu Sauerstoffplasma konnten bei maskierten Proben nach dem Plasmaprozess rasterkraftmikroskopisch keine Höhenunterschiede zwischen den behandelten und den unbehandelten Bereichen festgestellt werden.

Das bedeutet, dass mit Stickstoff- und Argonplasma unter den gewählten Bedingungen kein Substratpolymer weggeätzt wurde.

Die Plasmabehandlung generierte modifizierte Schichten auf der Substratoberfläche. Stickstoffplasma führt zu Einlagerungen von Stickstoff im Polysiloxanelastomer.<sup>[80]</sup> Als zweiatomiges Gas ist Stickstoff dem Sauerstoff ähnlich. Analog zu Sauerstoff kann Stickstoffplasma aus einer Vielzahl unterschiedlicher Spezies bestehen und je nach Bedingungen mild oder aggressiv sein.<sup>[84]</sup> Durch das Plasma entstehen im Polysiloxannetzwerk Ein- und Mehrfachbindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, Stickstoff und Silizium, Stickstoff und Sauerstoff, Amide, sowie primäre und sekundäre Amine.<sup>[80]</sup> Argonplasma setzt sich ausschließlich aus Elektronen und Kationen zusammen, da Argon als Edelgas ein einatomiges nicht-elektronegatives Gas ist.<sup>[85]</sup> Es führt daher nicht zu Einlagerungen, sondern zur Abspaltung und Entfernung der organischen Reste vom Si-O Rückgrat.<sup>[74]</sup> Malpass *et al.* beobachteten die Bildung von Rissen in PDMS, das zuvor mit Argonplasma behandelt wurde.<sup>[74]</sup> Dagegen wiesen die Substratpolymerproben nach der Behandlung mit Argonplasma keine Risse auf.

Die mit Stickstoff- und Argonplasma generierten Schichten wurden ellipsometrisch untersucht. Die Schichtdicken und Brechungsindizes der plasmamodifizierten Schichten sind in Abbildung 29 aufgeführt.

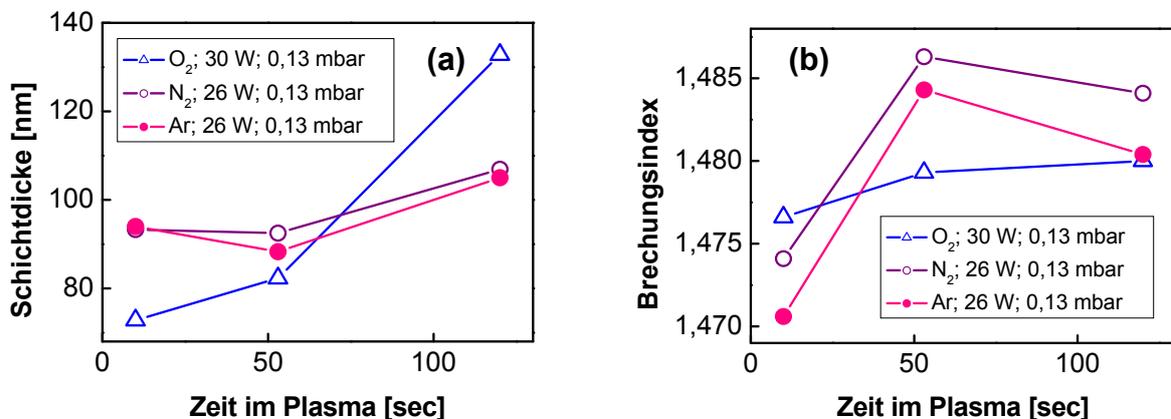


Abb. 29: (a) Schichtdicken und (b) Brechungsindizes von Sauerstoff-, Stickstoff- und Argonplasma geätztem Substratpolymer

Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Plasmabehandlung mit Sauerstoff (30 W; 0,13 mbar) ebenfalls aufgetragen.

Stickstoff- und Argonplasma erzeugte nach einer Prozessdauer von 10 sec bereits eine 95 nm dicke modifizierte Schicht, die nach längeren Plasmazeiten nur vergleichsweise geringfügig zunahm. Nach der Behandlung mit Stickstoffplasma für 53 sec erreichte der Brechungsindex der erzeugten Schicht ein Maximum und nahm zu längeren Plasmazeiten hin wieder ab. Bei der Verwendung von Argonplasma konnte ein ähnliches Verhalten beobachtet werden, allerdings mit einer Verschiebung zu tieferen Werten.

Die Plasmabehandlung mit Stickstoff- und Argonplasma garantiert die Bildung einer hydrophilen Schicht, die für nachfolgende chemische Modifizierungen geeignet scheint. Im Gegensatz zum Ätzprozess mit Sauerstoffplasma tritt keine Schichtdickenabnahme durch die Plasmabehandlung auf.

## **5.4 Aminosilanschicht als Kupplungsschicht für die Ppropfpolymerisation**

### **5.4.1 Einleitung**

Die zweite Hierarchieebene wird durch das Aufpfropfen von Polypeptidbürsten mit der ‚grafting-from‘ Technik dargestellt. Diese Ppropfpolymerisation ist nur möglich, wenn die Substratoberfläche geeignete Startergruppen enthält. Für die Polymerisation von *N*-Carboxyanhydriden (NCAs) eignen sich primäre Aminogruppen.<sup>[72]</sup> Daher wird eine weitere Schicht auf die plasmaaktivierte Schicht aufgebracht, die sterisch zugängliche primäre Aminogruppen enthält.<sup>[86]</sup>

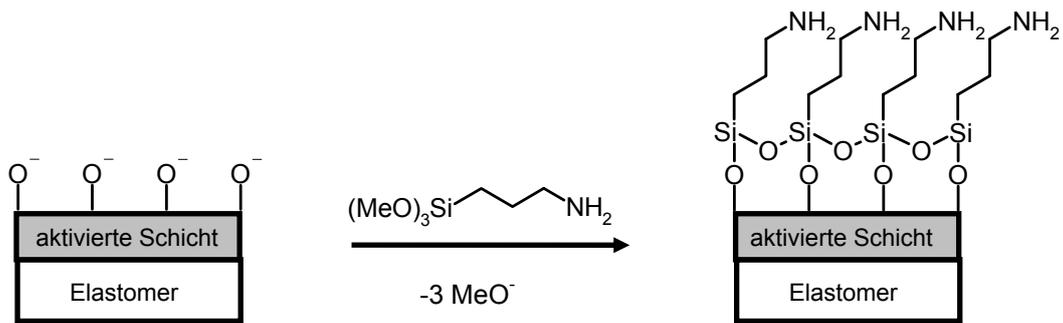
Ein häufig eingesetztes Silanisierungsreagenz ist (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APS). Es ist kostengünstig und ermöglicht die einstufige Funktionalisierung von hydroxylierten Oberflächen mit Aminogruppen.<sup>[75]</sup> Bei der einstufigen Herstellung von Aminosilanschichten aus der Lösung erhält man ungeordnete Filme. In nicht-absoluten organischen Lösemitteln katalysiert die Aminogruppe die Hydrolyse der Alkoxygruppen.<sup>[87]</sup>

Die so entstandenen Silantriöle kondensieren in Lösung zu niedermolekularen dreidimensionalen Netzwerken und scheiden sich dann auf der Substratoberfläche ab. Dort gehen sie teilweise kovalente Bindungen mit Oberflächenhydroxygruppen ein.<sup>[88]</sup> Des Weiteren entstehen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen und der Oberfläche. Die Summe dieser Effekte führt zu einer ungeordneten, dichten und stabilen Multischicht, die eine hohe Oberflächendichte an Aminogruppen aufweist.<sup>[89]</sup> Die Dicke dieser Multischicht lässt sich zwar beeinflussen, jedoch sind keine Filmdicken im Monolagenbereich darstellbar.<sup>[62]</sup> Die Verwendung von aminofunktionalisierten Silandiolen führt ebenfalls zu ungeordneten Schichten. Diese weisen Schichtdicken im Monolagenbereich von  $\sim 10 \text{ \AA}$  auf, sind jedoch nicht so stabil wie Filme aus Silantriölen. Die Verwendung von Monoalkoxy-substituierten Aminosilanen führt zu einer unvollständigen Belegung der Oberfläche und damit auch zu Instabilität und einer geringen Oberflächendichte an Aminogruppen.<sup>[62]</sup> Unter dem Aspekt der Stabilität ist daher die Verwendung von Silantriölen zur Darstellung der Kupplungsschicht sinnvoll.

Whitesell *et al.* konnten zeigen, dass die Abstände der Aminogruppen eine wichtige Rolle bei der erfolgreichen Pfropfpolymerisation von NCAs spielen.<sup>[66,71]</sup> Daher erscheint es plausibel die Oberflächendichte an sterisch zugänglichen Aminogruppen zu ermitteln. Aufgrund der vergleichsweise geringen Anzahl an sterisch zugänglichen Oberflächengruppen eignen sich hochempfindliche Fluoreszenzmarker, die an primäre Aminogruppen binden. Aufgrund der hohen Quantenausbeute und der Bildung von stabilen Konjugaten eignet sich Fluoresceinisothiocyanat (FITC), das in der Fluoreszenzmikroskopie häufig verwendet wird.<sup>[90]</sup>

#### **5.4.2 APS-Polymerisation an der Oberfläche von plasmaaktiviertem Substratpolymer**

Die Aminofunktionalisierung der plasmabehandelten Proben wurde mit (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APS) durchgeführt (Schema 11). Die Elastomerproben wurden direkt nach der Behandlung mit Sauerstoff-, Stickstoff- oder Argonplasma in eine 60°C warme ethanolische APS-Lösung getaucht.



Schema 11: Darstellung einer aminofunktionalisierten Schicht durch die Polymerisation von APS auf plasmaaktiviertem Substratpolymer

Nach fünf Minuten wurden die Proben entnommen und sofort mit Ethanol gespült, um den Polymerisationsprozess an der Oberfläche zu stoppen. Ein Antrocknen der Tauchlösung würde zu uneinheitlichen Schichtdicken des APS-Films führen.

Nach der Funktionalisierung mit APS wurde mit Sauerstoffplasma (40 W; 0,13 mbar; 120 sec) geätztes Substratpolymer hydrophober und wies eine höhere Oberflächenrauigkeit auf (Tab. 11, Abb. 30). Die große Hysterese von  $\sim 40^\circ$  zwischen dem fortschreitenden und dem rückschreitenden Kontaktwinkel lässt sich hauptsächlich auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen des Tropfens und den Aminogruppen an der Oberfläche zurückführen. Die rauere Oberfläche liefert ebenfalls einen Beitrag zur Vergrößerung der Hysterese.

Tabelle 11: Wasserkontaktwinkel und Rauigkeit von APS-modifiziertem Substratpolymer

Behandlung	Kontaktwinkel [°]			Rauigkeit [nm] <sup>b</sup>	
	fort.	rück.	stat.	RMS (R <sub>q</sub> )	R <sub>a</sub>
APS-Modifizierung <sup>a</sup>	78,0 <b>(d)</b>	37,4 <b>(e)</b>	63,3	0,715	0,359

<sup>a</sup> Plasma: Sauerstoff; 40W; 0,13 mbar; 120 sec

<sup>b</sup> Fläche: 1  $\mu\text{m}^2$

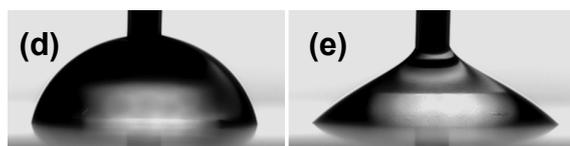


Abb. 30: Photos von Wassertropfen auf der Oberfläche von APS-modifiziertem Substratpolymer  
(d) fortschreitender und (e) rückschreitender Kontaktwinkel

Die Zunahme der Oberflächenrauigkeit nach der APS-Behandlung lässt auf die Bildung einer uneinheitlichen Multischicht schließen.<sup>[89]</sup> Eine Beschichtung mit SAMs hätte im Gegenteil dazu einen glättenden Effekt auf die Oberfläche, wie das beispielsweise bei *n*-Octadecyltrichlorsilan-SAMs auf Siliziumwafern der Fall ist.<sup>[62]</sup>

Mit Sauerstoffplasma geätzte (40 W; 0,13 mbar; 120 sec) und maskierte Proben wurden ebenfalls mit APS behandelt. Nach der Behandlung mit Sauerstoffplasma wurde die Maske entfernt, die Probe sofort mit APS modifiziert und die Höhenunterschiede zwischen den behandelten und den unbehandelten Bereichen ermittelt. Die Bereiche, die mit der Maske abgedeckt waren, waren hydrophob und blieben auch nach dem darauf folgenden Modifikationsschritt unverändert. Nach der APS-Funktionalisierung konnte zwischen den behandelten und den unbehandelten Bereichen rasterkraftmikroskopisch eine Stufenhöhe von 17,1 nm ermittelt werden (Abb. 31). Aus der Differenz der Stufenhöhen zwischen der Plasma- und der APS-behandelten Probe, lässt sich leider nicht auf die Dicke des APS-Films schließen, da die Ätztiefen von Probe zu Probe geringfügig unterschiedlich ausfielen. Bereits im AFM vermessene Proben konnten nicht weiterverarbeitet werden, da die geätzten Oberflächen sich reformierten, schnell kontaminierten und daher für weitere Verarbeitungsschritte unbrauchbar wurden.

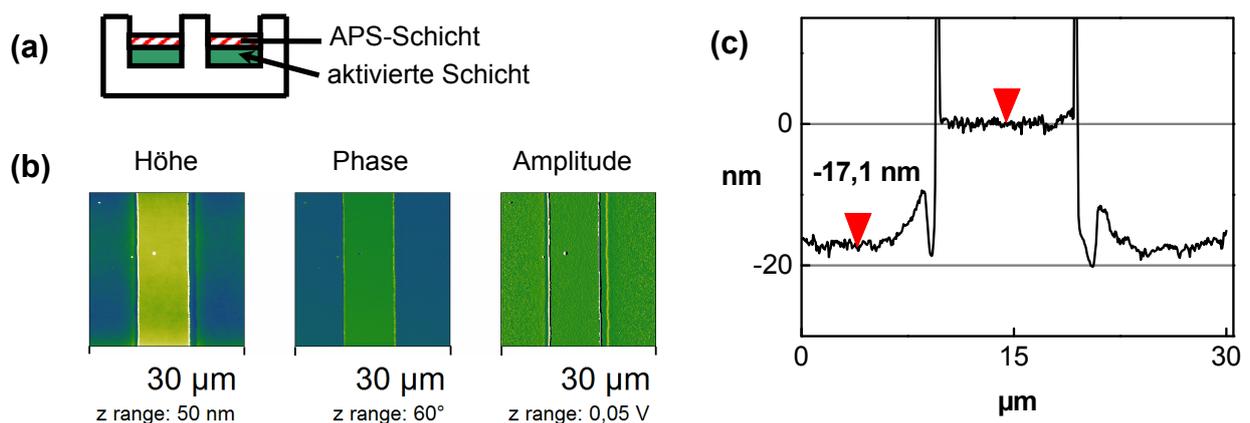


Abb. 31: AFM Abbildungen der APS-Schicht von Sauerstoffplasma (40 W; 0,13 mbar, 120 sec) geätztem Substratpolymer mit Maske: (a) Schematische Darstellung; (b) farbkodierte Höhen-, Phasen- und Amplitudenkarte; (c) Höhenprofil, Stufenhöhe von 17,1 nm zwischen behandelten und mit Maske abgedeckten Bereichen

Tabelle 12: Brechungsindex und Schichtdicke der APS-Schicht

Behandlung	n	d [nm]
APS-Modifizierung <sup>a</sup>	1,5991	2,96

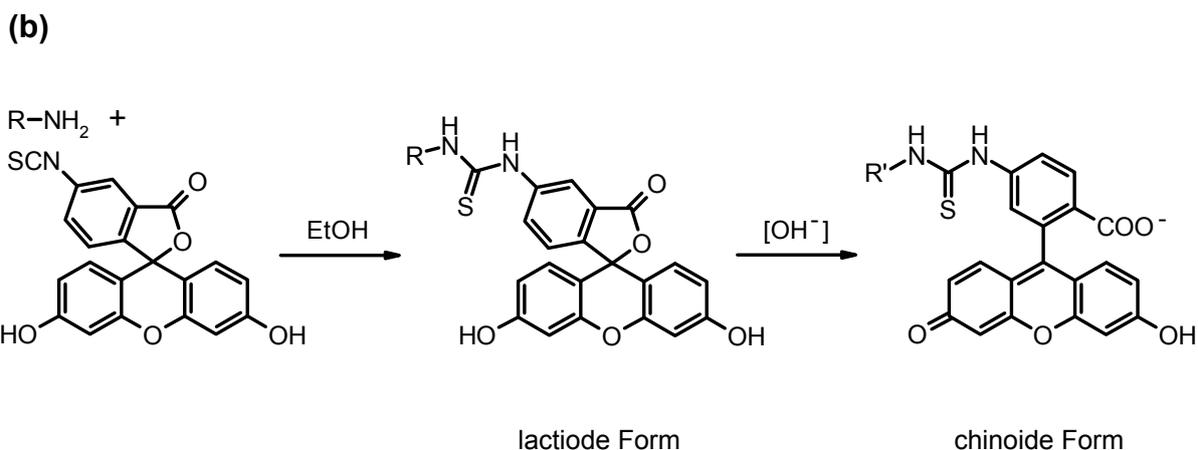
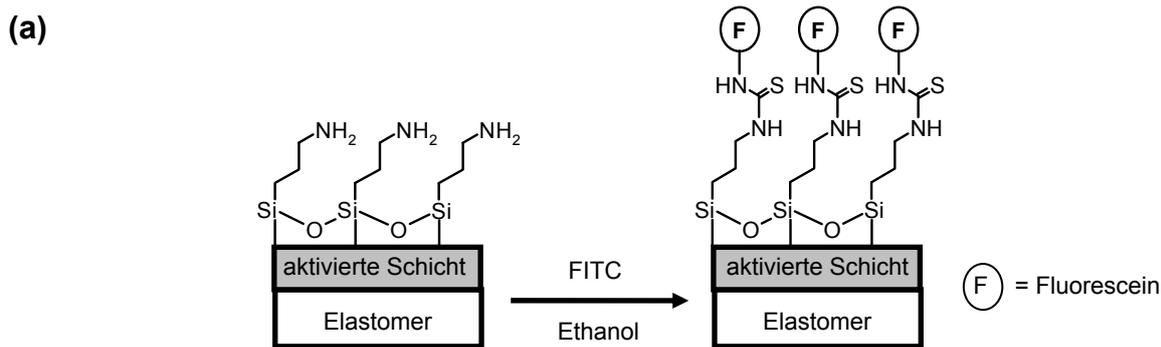
<sup>a</sup> Plasma: Sauerstoff; 40W; 0,13 mbar; 120 sec

Die Dicke des APS-Films auf der Oberfläche einer mit Sauerstoffplasma geätzten Probe (40 W; 0,13 mbar; 120 sec) wurde ellipsometrisch ermittelt (Tab. 12). Bei einer Schichtdicke von fast 3 nm kann man von einer Multischicht ausgehen. Die Dicke einer dicht gepackten APS-Monolage liegt bei  $\sim 10 \text{ \AA}$ .<sup>[91]</sup> Der Brechungsindex von  $\sim 1,6$  lässt auf einen dichten aminofunktionalisierten Film schließen, da der Brechungsindex des monomeren Ausgangsmaterials  $n_{20}^D = 1,422$  beträgt.

Mit Stickstoff- und Argonplasma behandelte Proben wurden ebenfalls mit APS funktionalisiert. Proben, die mit Stickstoffplasma (26 W; 0,13 mbar; 120 sec) behandelt wurden, wiesen nach der Aminofunktionalisierung keinen Höhenunterschied zwischen den behandelten und den unbehandelten Bereichen auf. Proben, die mit Argonplasma (26 W; 0,13 mbar; 120 sec) behandelt wurden, zeigten nach der APS-Behandlung eine Stufe von -9,4 nm zwischen den behandelten und den unbehandelten Bereichen. Das bedeutet, dass die mit Argonplasma erzeugte Schicht in der ethanolischen Lösung abgetragen wurde. Es ist anzunehmen, dass die Fragmente der Schicht keinen festen Verbund bilden und durch das polare Lösemittel abgeschwemmt wurden. Diese Ergebnisse bedeuten jedoch nicht, dass keine aminofunktionalisierte Schicht auf diese Proben aufgebracht werden konnte.

### 5.4.3 Oberflächenbelegung der APS-Schicht mit Aminogruppen

Die sterisch zugänglichen Aminogruppen an der Oberfläche der Kupplungsschicht wurden mithilfe des Fluoreszenzmarkers Fluoresceinisothiocyanat, Isomer I (FITC) quantifiziert (Schema 12). Die Isothiocyanatgruppe des FITC addiert an die primäre Aminogruppe unter Bildung einer stabilen Thioharnstoffgruppe und eignet sich daher zum spezifischen Nachweis.<sup>[90]</sup>



Schema 12: (a) Darstellung von FITC-markierten APS-Schichten auf plasmaaktiviertem Substratpolymer; (b) Additionsreaktion der primären Aminogruppe an die Isothiocyanatgruppe des FITC unter Bildung einer Thioharnstoffgruppe und anschließende Überführung in die chinoide Form

Die aminofunktionalisierten Proben wurden ohne Verzögerung nach der APS-Beschichtung mit FITC derivatisiert, um die Verunreinigung der Oberfläche weitestgehend zu vermeiden. Um nicht-kovalent gebundenes FITC von der Oberfläche abzuschwemmen, wurden die Proben nach der Derivatisierung mit Ethanol gespült und weitere 24 Stunden in reinem Ethanol belassen. Direkte Fluoreszenzmessungen an trockenen Proben mit oberflächengebundenem FITC führten nicht zu brauchbaren Ergebnissen. Die Proben, die im ersten Schritt mit unterschiedlichen Prozessgasen geätzt wurden, zeigten nur eine geringe Fluoreszenz unter 400 Einheiten. Weiterhin wiesen sie untereinander keine wesentlichen Unterschiede auf. Dies ist auf das Self-Quenching der Fluorophore aufgrund der räumlichen Nähe zurückzuführen, sowie auf die unzureichende Fluoreszenz von FITC in der neutralen lactoiden Form (Schema 12).<sup>[92]</sup>

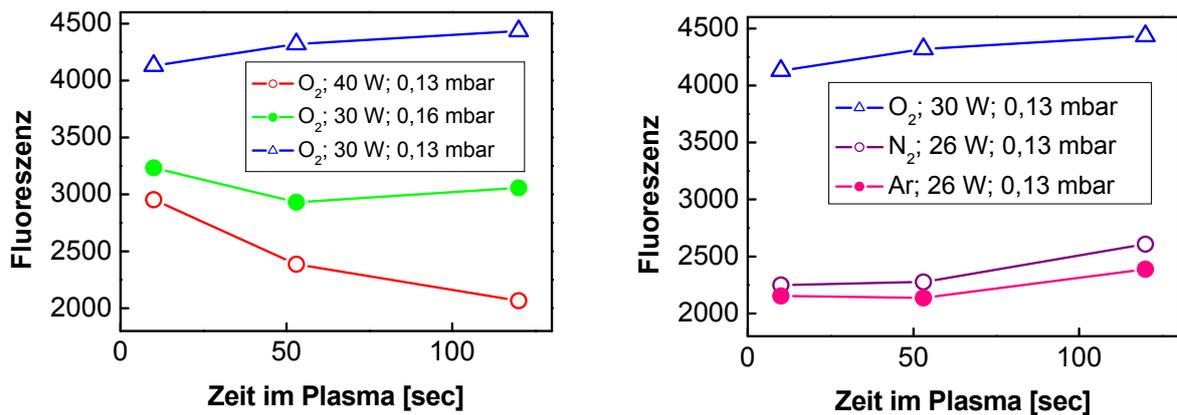


Abb. 32: Fluoreszenz von (a) O<sub>2</sub> Plasma und (b) O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Ar Plasma geätzten Elastomerproben

Daher wurden die Fluoreszenzmessungen in Lösung in basischem Medium durchgeführt. Die oberflächengebundenen Fluoreszenzmarker wurden mithilfe eines Ethanol/ Natronlauge-Gemisches von der Oberfläche abgetrennt, die überstehende fluoreszierende Lösung in Kulturplatten pipettiert und mit einem Fluoreszenzreader vermessen. Die Abspaltung des oberflächengebundenen Fluoreszenzmarkers erfolgt wahrscheinlich an der Si-O Bindung der aminofunktionalisierten Schicht, da diese basenlabil ist.

Die mit Sauerstoff-, Stickstoff- oder Argonplasma geätzten, mit APS behandelten und fluoreszenzmarkierten Proben wurden miteinander verglichen (Abb. 32). Als Referenz dienten plasmageätzte Proben, die nicht mit APS behandelt wurden. Die Referenzproben zeigten eine geringe Fluoreszenz nahe am Hintergrund unter 200 Einheiten. Die Fluoreszenzen der aminofunktionalisierten Proben korrelieren weder mit den Ätztiefen, den Schichtdicken noch den Brechungsindizes der plasmamodifizierten Schichten. Mit mildem Sauerstoffplasma (40 W; 0,13 mbar) wurden poröse aufgeschäumte Schichten generiert, die eine hohe Fluoreszenz aufwiesen. Aufgrund der vergrößerten relativen Oberfläche bieten die Schichten viele mögliche Anbindungsstellen für FITC-Moleküle. Die hohe Schichtdicke und der niedrige Brechungsindex (Abb. 28) sprechen ebenfalls für eine poröse Schicht geringer Dichte. Aggressives Sauerstoffplasma (40 W; 0,13 mbar) generiert glatte, harte und dichte Schichten. Die relative Oberfläche ist damit im Vergleich zu mildem Plasma geringer. Daher ist auch die Fluoreszenz wesentlich geringer.

Proben, die zuvor mit Stickstoffplasma behandelt wurden, zeigten im Vergleich zu den oben genannten Proben niedrigere Fluoreszenzen, die zu längeren Ätzeiten hin nur leicht anstiegen. Da durch die vorangehende Plasmamodifikation kein Substratmaterial weggeätzt wird, bleibt die Probenoberfläche glatt. Damit erfolgt keine Zunahme der relativen Oberfläche, woraus eine geringe Fluoreszenz resultiert. Argonplasma erzeugt auf dem Substratpolymer eine poröse Schicht, die während der Aminofunktionalisierung durch das Lösemittel teilweise abgetragen wird. Durch ständige Ablösungsprozesse entsteht eine raue stellenweise aminofunktionalisierte Oberfläche. Die sich daraus ergebende Fluoreszenz ist gering.

#### 5.4.4 Beständigkeit der FITC-markierten aminofunktionalisierten Schichten

Auf die Aminofunktionalisierung folgt eine Pfropfpolymerisation als nächster Syntheseschritt, der in dem Lösemittel DMF durchgeführt wird. Die auf der Oberfläche generierten Schichten müssen gegenüber dem Lösemittel resistent sein. Daher wurde die Beständigkeit der FITC-markierten APS-Schicht gegen DMF untersucht. Proben, die mit Sauerstoff-, Argon- und Stickstoffplasma aktiviert, danach aminofunktionalisiert und fluoreszenzmarkiert wurden, wurden für fünf Tage in DMF bei Raumtemperatur ausgelagert. Nach der Auslagerung nahm die Fluoreszenz bei allen Proben deutlich ab (Abb. 33). Dies ist auf die Instabilität der verwendeten plasmaaktivierten Schichten gegenüber DMF zurückzuführen. Die poröse Schicht, die durch mildes Sauerstoffplasma (30 W; 0,13 mbar; 120 sec) hergestellt wurde, löste sich nach fünf Tagen in DMF teilweise vom Substrat ab.

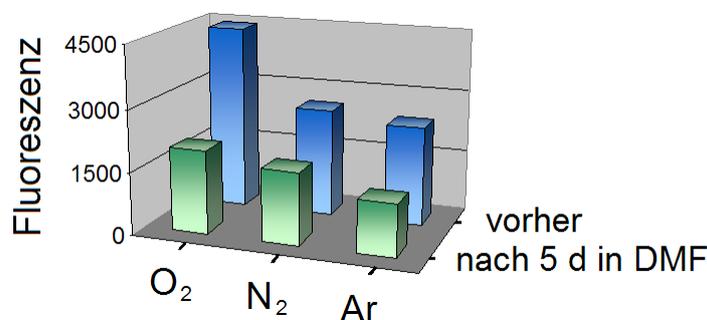


Abb. 33: Fluoreszenz von FITC-markiertem und APS-modifiziertem Substratpolymer vor und nach fünftägiger Auslagerung in DMF; O<sub>2</sub> Plasma (30 W; 0,13 mbar; 120 sec); N<sub>2</sub> Plasma (26 W; 0,13 mbar; 120 sec); Ar Plasma (26 W; 0,13 mbar; 120 sec)

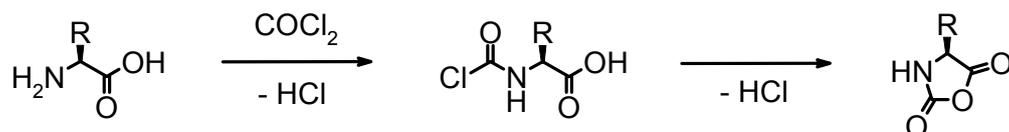
Es ist anzunehmen, dass die hydrophilen Fragmente der schaumigen Schicht keinen festen Verbund bilden und durch das polare Lösemittel abgeschwemmt werden. Diese Ablösungsprozesse scheinen auf die Oberfläche begrenzt zu sein, da keine Veränderung der Stufenhöhe bei maskiert geätzten Proben auftrat.

Allerdings konnte eine Vergrößerung der Stufenhöhe, und damit ein Materialverlust, bei Proben beobachtet werden, die mit Argonplasma behandelt wurden. Nach der Auslagerung in DMF betrug der Stufenunterschied -19,2 nm, was einer Höhenabnahme von ~10 nm entspricht. Dennoch war bei diesen Proben eine Fluoreszenz zu beobachten. Wahrscheinlich verblieben modifizierte Areale teilweise an der Probenoberfläche. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Vorbehandlung der Oberflächen für die Pfropfpolymerisation nur dann sinnvoll ist, wenn die funktionalisierte Beschichtung gegen Ethanol und DMF beständig ist und eine glatte Oberfläche aufweist. Daher eignet sich aminofunktionalisiertes Substratpolymer, das zuvor mit aggressivem Sauerstoffplasma (40 W; 0,13 mbar; 120 sec) behandelt wurde.

## 5.5 Aminosäuren-NCAs als Polypeptidbausteine

### 5.5.1 Einleitung

Synthetische Homopolypeptide werden zumeist über die ringöffnende Polymerisation der entsprechenden aktivierten  $\alpha$ -Aminosäuren, den *N*-Carboxyanhydriden (NCA), hergestellt.<sup>[93]</sup> Die Darstellung der NCAs ist durch verschiedene Methoden zugänglich.<sup>[76]</sup> Bereits im Jahr 1906 synthetisierte Hermann Leuchs NCAs durch Erhitzen von *N*-(Methoxycarbonyl)-aminosäurechloriden, die bei Temperaturen von 50-70°C unter Abspaltung von Chlormethan zyklisierten.



Schema 13: NCA-Synthese nach der Fuchs-Farthing-Methode

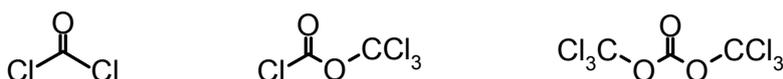


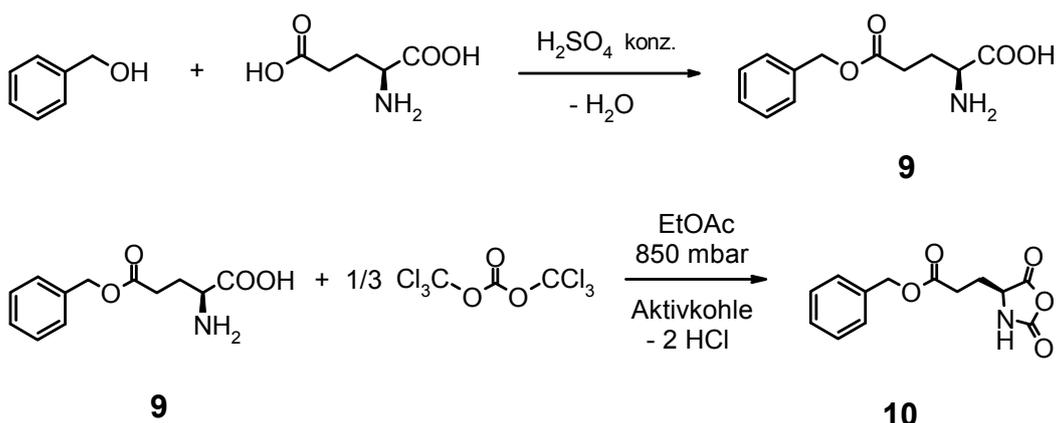
Abb. 34: Strukturen von Phosgen, Diphosgen und Triphosgen

Hans R. Kricheldorf variierte Leuchs Methode, indem er *N*-(Methoxycarbonyl)-aminosäurebromide in situ via Aminosäuretrimethylsilylester und Phosphortribromid darstellte, die bei niedrigeren Temperaturen zum NCA zyklisierten. Eine weit verbreitete Methode zur Darstellung von NCAs wurde von Fuchs und Farthing entwickelt.<sup>[94,95]</sup> Die entsprechenden Aminosäuren werden direkt mit Phosgen umgesetzt (Schema 13).

Anstelle des giftigen gasförmigen Phosgens können Homologe des Phosgens, wie beispielsweise das flüssige Diphosgen (Trichloromethyl chloroformat) und das feste Triphosgen (Bis-(trichloromethyl) carbonat) eingesetzt werden, die Phosgen erst bei höheren Temperaturen freisetzen (Abb. 34). Bei dieser Methode entstehen Nebenprodukte wie Chlorwasserstoff, *N*-Chloroformyl-Aminosäurechloride und  $\alpha$ -Isocyanatosäurechloride, die sich störend auf die Polymerisation auswirken können.<sup>[76]</sup> Rohprodukte können durch mehrmaliges Umkristallisieren aus beispielsweise einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Hexan<sup>[96]</sup> oder durch Waschen mit eiskalter gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gereinigt werden.<sup>[97]</sup>

### 5.5.2 Synthese von Aminosäuren-NCAs

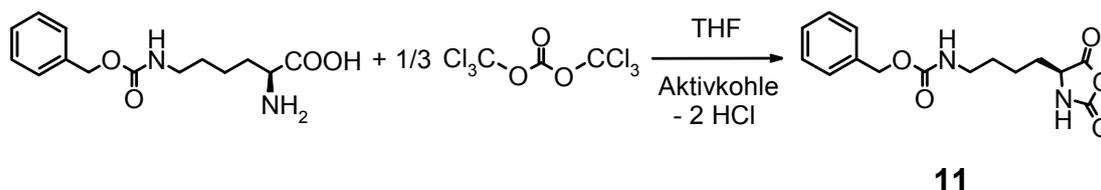
In der vorliegenden Arbeit wurden die Aminosäuren-NCAs durch Phosgenierung mit Triphosgen nach der Fuchs-Farthing Methode und anschließend wässriger Aufarbeitung mit eiskalter gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung nach Schlaad dargestellt.<sup>[97]</sup> Die Darstellung der NCAs von L-Glutaminsäure-5-benzylester und *N*<sub>ε</sub>-Carbo-benzyloxy-L-Lysin erfolgte nach Vorschriften aus der Literatur.<sup>[97-99]</sup> L-Glutaminsäure-5-benzylester-*N*-carboxyanhydrid **10** wurde in einer zweistufigen Synthese via L-Glutaminsäure-5-benzylester **9** synthetisiert (Schema 14). In der ersten Stufe wurde die Carbonsäure-Funktion der L-Glutaminsäure mit Benzylalkohol geschützt.<sup>[100]</sup> Die zweite Stufe umfasste die Darstellung des entsprechenden NCAs mit Triphosgen in absolutem Essigsäureethylester unter vermindertem Druck.<sup>[99]</sup>



Schema 14: Zweistufige Synthese von L-Glutaminsäure-5-Benzylester-*N*-Carboxyanhydrid, **10** via L-Glutaminsäure-5-Benzylester, **9**

Die Zugabe von Aktivkohle und der leichte Unterdruck beschleunigten den Zerfall des Triphosgens in reaktives Phosgen. Die zügige Aufarbeitung mit eiskalter gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung machte das Umkristallisieren überflüssig.<sup>[97]</sup> Eine Reinigung des Rohprodukts durch mehrmaliges Umkristallisieren erwies sich hingegen als deutlich aufwändiger und weniger effektiv, da Verunreinigungen nur unzureichend abgetrennt wurden.

Die Darstellung von *N*<sub>ε</sub>-Carbobenzyloxy-L-Lysin-*N*-carboxyanhydrid **11** kurz auch (Z)Lys-NCA erfolgte in einer Stufe, da bereits (Z)-geschütztes L-Lysin käuflich erworben wurde (Schema 15). Die Reaktion mit Triphosgen erfolgte in absolutem Tetrahydrofuran bei 65°C.<sup>[98]</sup> Die Zugabe von Aktivkohle beschleunigte auch hier den Zerfall des Triphosgens. Auf dynamischen Unterdruck wurde jedoch verzichtet, da sonst das Lösemittel komplett verdampft. Nach der Reaktion wurde das Lösemittel durch Essigsäureethylester ersetzt, damit die wässrige Aufarbeitung mit eiskalter gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung vorgenommen werden konnte.



Schema 15: Synthese von *N*<sub>ε</sub>-Carbobenzyloxy-L-Lysin-*N*-carboxyanhydrid / (Z)Lys-NCA, **11**

Die dargestellten NCAs konnten in guten Ausbeuten (85% für **10**; 60% für **11**) erhalten werden. Die hohe Reinheit der farblosen kristallinen Produkte wurde mittels NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt. Die kristallinen Produkte wurden unter trockener Stickstoffatmosphäre bei -20 °C nicht länger als zwei Tage aufbewahrt, da sie sonst abreagierten und für die anschließende Polymerisation unbrauchbar wurden.

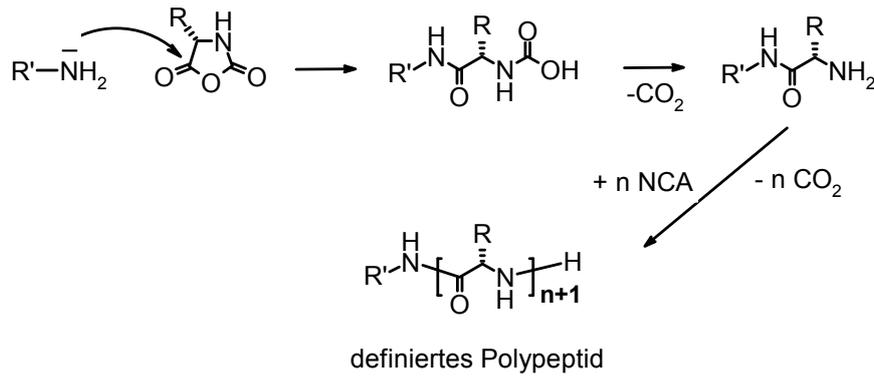
## 5.6 Ringöffnende NCA-Polymerisation

### 5.6.1 Einleitung

Die ringöffnende Polymerisation von NCAs führt zu Homopolypeptiden mit hohen Molekulargewichten, ohne dass eine Racemisierung am chiralen Zentrum des eingesetzten NCAs stattfindet.<sup>[93]</sup> Ein NCA besitzt vier reaktive funktionelle Gruppen, die alle für die Initiierung der Polymerisation angegriffen werden können. Hierbei handelt es sich um die beiden elektrophilen Carbonylgruppen, die nucleophile NH-, sowie die nucleophile CH-Gruppe des NCA-Moleküls.

Die Polymerisation von NCAs kann je nach eingesetztem Initiator nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen.<sup>[101]</sup> Als Initiatoren für die NCA-Polymerisation werden primäre, sekundäre und tertiäre Amine, sowie Metallsalze und ausgewählte Übergangsmetallkomplexe verwendet.<sup>[93,102]</sup> Wasser, beziehungsweise Feuchtigkeit kann ebenfalls eine Polymerisation initiieren. Viele Polymerisationen werden in polaren aprotischen Lösemitteln, wie DMF durchgeführt, da die polaren Lösemittelmoleküle die Peptidhelices solvatisieren. Es gibt keinen universellen Initiator oder einheitliche optimale Bedingungen, da die unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen NCAs und deren Polymere, wie zum Beispiel die Löslichkeit, sehr verschieden sind. Die Art des verwendeten Initiators bestimmt den Mechanismus der Polymerisation und die Höhe des Polymerisationsgrades.<sup>[93]</sup>

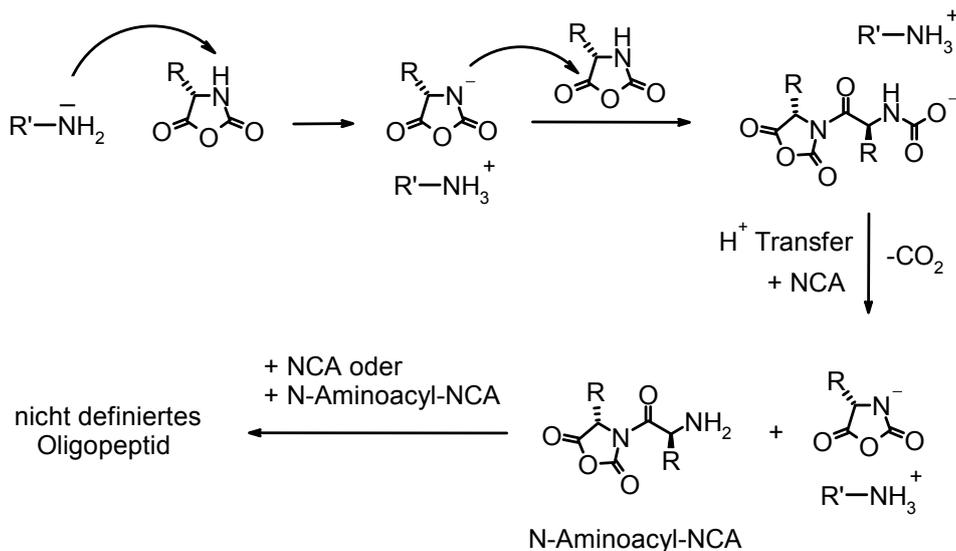
Mit einem primären Amin als Initiator verläuft das Kettenwachstum idealerweise über eine nukleophile ringöffnende Reaktion, die als Amin-Mechanismus bekannt ist (Schema 16) und erstmals von Wessely<sup>[103]</sup> und Watson<sup>[104]</sup> beschrieben wurde.



Schema 16: Der Amin-Mechanismus der NCA-Polymerisation führt zu definierten Polypeptiden

Das NCA wird von dem primären Amin an der C-5 Position (Carbonylgruppe) unter Ringöffnung angegriffen. Dabei entsteht eine Carbaminsäure. Nach der Abspaltung von  $\text{CO}_2$  bildet sich ein Aminosäurederivat mit einer primären Aminogruppe am Ende, die ein weiteres NCA-Monomer angreifen kann. Der Aufbau erfolgt durch einen ‚lebenden‘ Kettenwachstumsmechanismus und führt zu definierten Polypeptiden.

Es laufen allerdings eine Reihe von Nebenreaktionen ab, die durch Verunreinigungen des Monomers, Feuchtigkeit oder durch Wechselwirkungen von Monomer und Lösungsmittel initiiert werden, so dass der ‚lebende‘ Charakter der Polymerisation oft nicht mehr gegeben ist.<sup>[101]</sup>



Schema 17: Der ‚Aktiviertes-Monomer‘ Mechanismus der NCA-Polymerisation führt zu nicht-definierten Polypeptiden

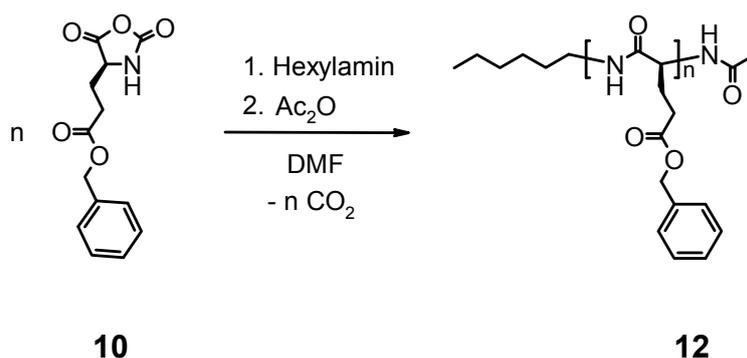
Eine häufig auftretende Nebenreaktion bei wenig nukleophilen und stark basischen Initiatoren ist die Polymerisation nach dem ‚Aktivierten-Monomer‘ Mechanismus (Schema 17), in dem der Initiator als Base reagiert.<sup>[101]</sup> Dieser Mechanismus tritt bei der Verwendung von tertiären Aminen als Initiator bevorzugt auf, kann jedoch bei der Verwendung von primären Aminen nicht ausgeschlossen werden.

Im ersten Schritt erfolgt eine Deprotonierung des NCAs an der unsubstituierten NH-Gruppe. Durch einen nukleophilen Angriff des entstandenen NCA-Anions an ein weiteres NCA an der C-5 Position entsteht ein Dimer. Nach Decarboxylierung und Protonentransfer kann das entstandene *N*-Aminoacyl-NCA ein weiteres deprotoniertes NCA angreifen. Die so entstandenen Oligopeptide können im weiteren Reaktionsverlauf zu Polypeptiden mit hohen Molekulargewichten kondensieren. Der Initiator dient hier mehr als Katalysator in einem Protonierungs/Deprotonierungs-Gleichgewicht und wird daher nicht in das wachsende Kettenende eingebaut. Bei dem ‚Aktivierten-Monomer‘ Mechanismus ist eine Kontrolle des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung sowie eine Funktionalisierung des Kettenendes ist nicht möglich.<sup>[93]</sup>

### 5.6.2 Oligopeptide durch Lösungspolymerisation

Zur Überprüfung der Reaktivität der dargestellten NCAs von L-Glutaminsäure-5-benzylester **10** und *N*<sub>ε</sub>-Carbobenzyloxy-L-Lysin **11** wurden sie in Lösung polymerisiert. Als Initiator diente *n*-Hexylamin, das als primäres Amin die Bildung von definierten Peptidketten über den Amin-Mechanismus gewährleistet.<sup>[103,104]</sup> Das molekulare Verhältnis zwischen Initiator und eingesetztem NCA betrug jeweils 1 zu 10. Als Lösemittel diente absolutes DMF, um Nebenreaktionen auszuschließen, die durch die Anwesenheit von Feuchtigkeit ausgelöst werden können.<sup>[93]</sup> Durch das Lösemittel DMF wird bei Polybenzylglutamaten die Ausbildung einer  $\alpha$ -helikalen Struktur begünstigt, die den haarigen Systemen des Geckos ähnelt. Daher wird DMF als helicogenes Lösemittel bezeichnet.<sup>[72]</sup>

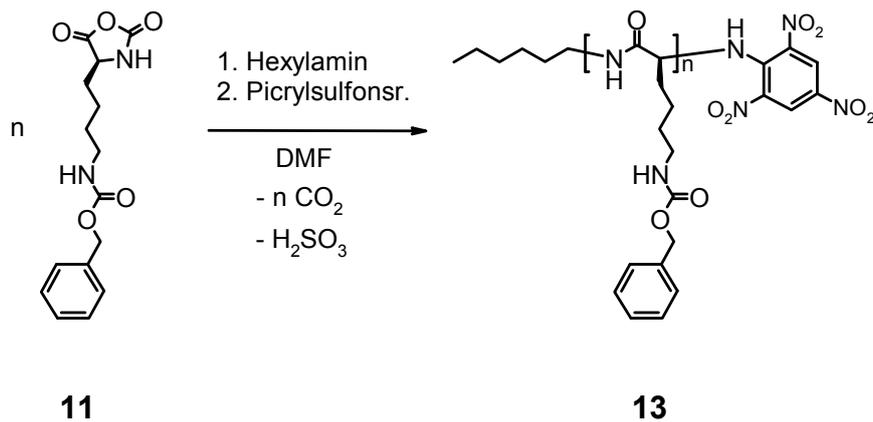
Schema 18 zeigt die Darstellung des L-Glutaminsäure-5-benzylester-oligopeptids **12** nach dem Amin-Mechanismus.



Schema 18: Polymersynthese in Lösung von L-Glutaminsäure-5-benzylester-oligopeptid, n-Hexyl und Methylamid terminiert, **12**

Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen betrug die Ausbeute 92%, bezogen auf eingesetztes Monomer. Es wurden feine farblose Kristalle in sehr guter Reinheit erhalten. Die Reinheit des Produkts konnte durch NMR-spektroskopische Messungen bestätigt werden. Das IR-Spektrum des Oligopeptids **12** ist in Abbildung 35 (a) dargestellt. Aus dem Spektrum ist zu ersehen, dass **12** teilweise in der  $\alpha$ -helikalen und teilweise in der  $\beta$ -Faltblatt-Struktur vorliegt. Die Lage der Amid I-Bande (C=O Streckschwingung) bei  $1650 \text{ cm}^{-1}$  und der Amid II-Bande (C-N Streck- und C-N-H in-plane-Beugeschwingung) bei  $1545 \text{ cm}^{-1}$  entspricht der  $\alpha$ -helikalen Konformation. Der  $\beta$ -Faltblatt-Konformation werden die Banden bei  $1621 \text{ cm}^{-1}$  (Amid I) und  $1516 \text{ cm}^{-1}$  (Amid II) zugeordnet. Wäre der Polymerisationsgrad größer als 18, läge das Benzyl-geschützte Glutaminsäurepeptid ausschließlich in der  $\alpha$ -helikalen Konformation vor.<sup>[68]</sup>

Das Oligopeptid von  $N_\epsilon$ -Carbobenzyloxy-L-Lysin **13** konnte nach einer Reaktionszeit von vier Tagen erhalten werden (Schema 19). Die Peptidketten wurden mit einer wässrigen Lösung von Picrylsulfonsäure (TNBS) gequencht. TNBS markiert selektiv primäre Amine, daher färbte sich das Reaktionsgemisch nach der Zugabe sofort tief orange-rot. Somit konnte der ‚lebenden Charakter‘ der Reaktion und damit der Reaktionsverlauf nach dem Amin-Mechanismus nachgewiesen werden.<sup>[105]</sup> Die orange-roten Kristalle der Verbindung **13** wurden in einer Ausbeute von 76% erhalten, bezogen auf eingesetztes Monomer. Die Reinheit konnte durch NMR-spektroskopische Messungen bestätigt werden. Abbildung 35 (b) zeigt das IR-Spektrum des Oligopeptids **13**. Aus dem Spektrum ist zu ersehen, dass **13** ausschließlich in der  $\beta$ -Faltblatt-Struktur vorliegt.



Schema 19: Synthese von  $N_\epsilon$ -Carbobenzyloxy-L-Lysin-oligopeptid, n-Hexyl und Picryl terminiert, **13**

Neben der Carbonylbande bei  $1687\text{ cm}^{-1}$  treten die Amidbanden (Amid I bei  $1628\text{ cm}^{-1}$ ; Amid II bei  $1536\text{ cm}^{-1}$ ) der  $\beta$ -Faltblatt-Konformation auf.<sup>[106]</sup> Eine vollständige Umlagerung von **13** in die  $\beta$ -Faltblatt-Struktur wurde durch die Behandlung des Rohprodukts mit wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung hervorgerufen.<sup>[107]</sup> Diese Behandlung war notwendig, um die durch den Quencher gebildete Sulfonsäure zu entfernen.

Es konnte gezeigt werden, dass die NCAs **10** und **11** eine hohe Reaktivität besitzen und mit einem primären Amin als Starter vorwiegend nach dem Amin-Mechanismus polymerisieren. Dies führte zu definierten oligomeren Strukturen. Damit sind die Monomere **10** und **11** für die Pfropfpolymerisation an der Oberfläche geeignet.

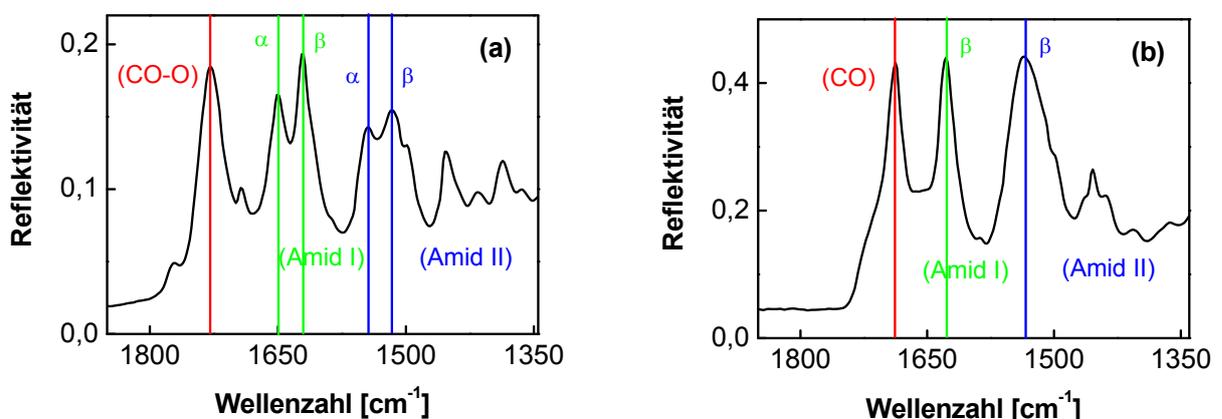
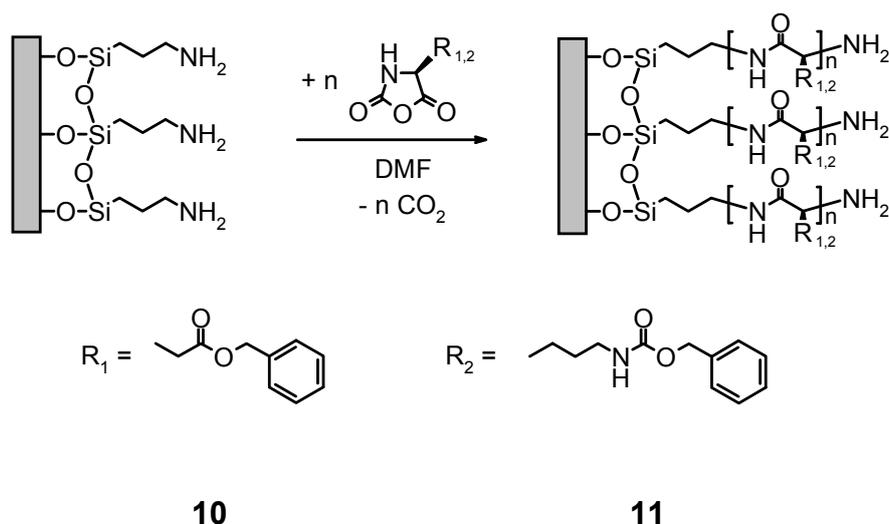


Abb. 35: (a) IR-Spektrum von L-Glutaminsäure-5-benzylester-oligopeptid, **12**  
 (b) IR-Spektrum von  $N_\epsilon$ -Carbobenzyloxy-L-Lysin-oligopeptid, **13**

### 5.6.3 Polypeptid-SAMs

Zur Darstellung der haarigen Strukturen der zweiten Hierarchieebene wurden die NCAs **10** und **11** von der Oberfläche von aminofunktionalisiertem Substratpolymer pfpfropolymerisiert. Das Schema der Oberflächenpolymerisation ist in Schema 20 dargestellt. Mit Sauerstoffplasma (40 W; 0,13 mbar; 120 sec) geätztes und APS-modifiziertes Substratpolymer wurde unter Stickstoffatmosphäre mit einer 3,0 Gew%-igen Lösung von **10**, beziehungsweise einer 0,4 Gew%-igen Lösung von **11** in DMF überschichtet. Die Proben wurden fünf Tage bei RT in den Monomerlösungen belassen. Es wird angenommen, dass zu Beginn der Oberflächenpolymerisation in den ersten ein bis zwei Stunden ein langsamer Initiationsschritt stattfindet.<sup>[72]</sup> In diesem Zeitraum werden neue Ketten an der Oberfläche initiiert, worauf hin sich die Pfpfropdichte erhöht. Aufgrund des verringerten Platzes durch die steigende Anzahl an Ketten pro Fläche, richten sich bereits gebildete liegende Polymerketten immer weiter auf, bis sie fast senkrecht zur Oberfläche stehen. Dabei korreliert die Belegungsdichte mit dem Tilt, also dem Winkel zwischen den Achsen der Polymerketten und der Substratoberfläche. Durch die Neigung der Polymerketten wird der energetisch günstige Gleichgewichtsabstand hergestellt und damit das freie Volumen minimiert.<sup>[63]</sup> Wenn alle freien Initiationsplätze an der Oberfläche belegt sind, stellt sich ein lineares Wachstum der ganzen Schicht ein.



Schema 20: Pfpfropolymerisation von L-Glutaminsäure-5-benzylester-N-carboxyanhydrid, **10** und N<sub>ε</sub>-Carbobenzyloxy-L-Lysin-N-carboxyanhydrid, **11** von der Oberfläche von APS-modifiziertem Substratpolymer

Mit der Reaktionszeit nimmt die Polydispersität der wachsenden Ketten zu. Die hervorstechenden längeren Kettenenden biegen sich in Richtung der Schichtoberfläche, um die Oberflächenenergie zu minimieren. Dies ist jedoch nicht der einzige Effekt, der die Pfropfpolymerisation an der Oberfläche behindert und nach einer bestimmten Reaktionszeit gänzlich zum Erliegen bringt. Eine erhöhte Reaktionstemperatur zwischen 40 und 70°C begünstigt Terminierungsreaktionen, wie beispielsweise die Reaktion von Lösemittelmolekülen mit reaktiven Kettenenden.<sup>[108]</sup> Bei niedrigen Temperaturen um 0°C treten fast keine Terminierungsreaktionen auf, jedoch ist die Geschwindigkeit der Reaktion stark herabgesetzt. Diese Verringerung der Kettenabbrüche kann auf eine höhere Aktivierungsenergie der Terminierungsreaktion im Vergleich zum Wachstumsschritt erklärt werden.<sup>[108]</sup>

Die Pfropfpolymerisation von **10** und **11** wurde bei RT durchgeführt, da bei dieser Temperatur Terminierungsreaktionen nur vermindert auftreten, wobei das zügige Vorschreiten der Reaktion trotzdem gegeben ist. Dennoch kommt es aufgrund von Verunreinigungen zur Lösungspolymerisation von nicht-oberflächengebundenen Ketten.<sup>[72]</sup> Diese Polypeptidketten adsorbieren an der Oberfläche und bilden eine Barriere zwischen den reaktiven Kettenenden der gepfropften Ketten und den NCA-Molekülen in Lösung. Es kommt zum Stillstand der Pfropfpolymerisation, obwohl sich noch genügend reaktive Monomere in Lösung befinden. Um nicht-gepfropfte Peptidketten von der Oberfläche zu entfernen, wurden die Proben nach der Entnahme aus der Monomerlösung mit DMF und Ethanol gespült.

Der Nachweis der Peptidschichten aus gepfropften Poly-L-Glutaminsäure-5-benzylester-Bürsten gelang mittels IR-Spektroskopie (Abb. 36). Aus den Spektren ist zu ersehen, dass die Polypeptid-SAMs (Abb. 36 (ii)) ausschließlich in der  $\alpha$ -helikalen Konformation vorliegen, da sich die Amid I-Bande bei 1635  $\text{cm}^{-1}$  und die Amid II-Bande bei 1551  $\text{cm}^{-1}$  befindet.<sup>[69,109]</sup> Der Vergleich mit dem Spektrum des Oligopeptids **12** (Abb. 36 (i)) verdeutlicht die Abwesenheit von Amid I- und II-Banden der  $\beta$ -Faltblattkonformation. Weiterhin ist eine Überlagerung mit den Banden des unbehandelten Substratpolymers in den betrachteten Bereichen nicht zu erkennen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die oberflächengepfropften Peptidketten einen Polymerisationsgrad über 18 besitzen.<sup>[69]</sup>

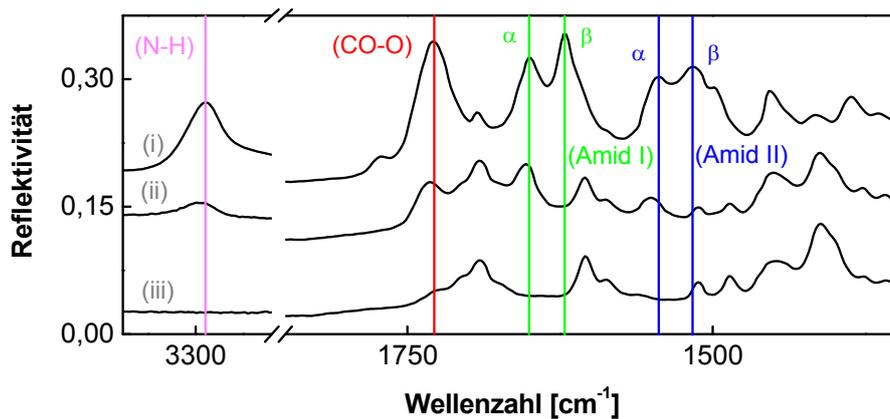


Abb. 36: (i) Referenzspektrum von **12**; (ii) IR-Spektrum von Poly-L-Glutaminsäure-5-benzylester-Bürsten an der Oberfläche von aminofunktionalisiertem Substratpolymer, Vergleich der Spektren zeigt die Abwesenheit von Amidbanden der  $\beta$ -Faltblattkonformation; (iii) IR-Spektrum des unbehandelten Substratpolymers

Damit beträgt ihre Gesamtlänge mindestens 27 Å, da jede Aminosäureeinheit 1,50 Å zur Gesamtlänge beiträgt.<sup>[69]</sup>

Oberflächengepfropfte SAMs von Poly- $N_\epsilon$ -Carbobenzyloxy-L-Lysin wurden auf maskiert geätzten Proben dargestellt und rasterkraftmikroskopisch untersucht (Abb. 37). Nach der Aminofunktionalisierung betrug die Stufenhöhe zwischen dem aminofunktionalisierten Bereich und dem unbehandelten Steg 17,1 nm (Abb. 31). Behandelte und unbehandelte Bereiche befanden sich nach der Pfropfpolymerisation auf gleicher Höhe. Die Dicke der Schicht aus Polymerbürsten betrug damit ~17 nm. Dieses Ergebnis deckt sich weitestgehend mit den Schichtdicken, die Wieringa *et al.* für gepfropfte Polymerbürsten von L-Glutaminsäure-5-benzylester auf Siliziumwafern erhalten konnten.<sup>[72]</sup>

Die hochstabilen SAMs aus starren Peptidketten bilden im Vergleich zum unbehandelten Elastomer eine relativ harte Schicht. Dieser Unterschied in der Elastizität lässt sich im Phasenbild (Abb. 37 (b)) feststellen. Dabei ist der Phasenunterschied zwischen den Polypeptid-SAMs und dem Substratpolymer ungefähr dreimal so groß wie der Unterschied zwischen dem Substratpolymer und ausschließlich mit Sauerstoffplasma geätzten Bereichen.

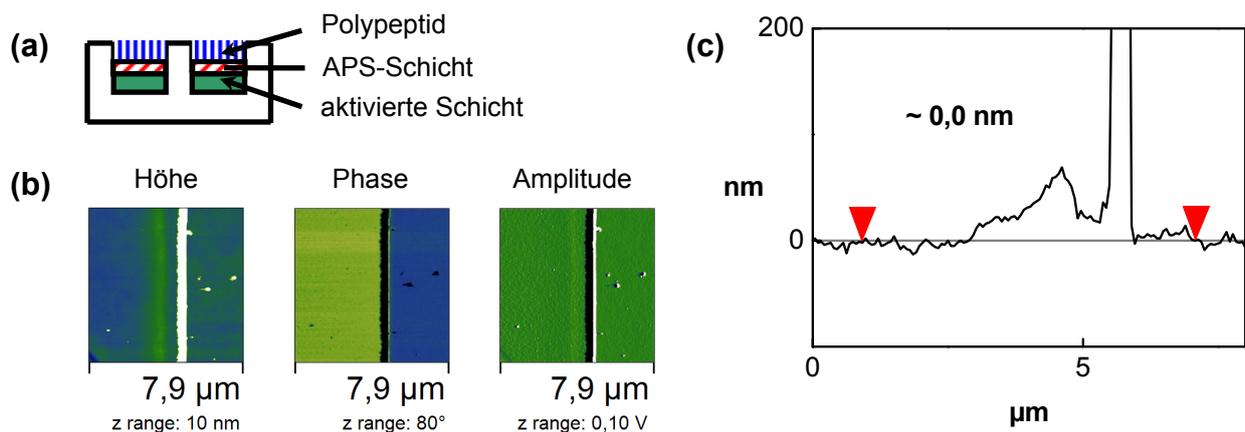


Abb. 37: AFM Abbildungen von Peptidbürsten (Poly- $N_\epsilon$ -Carbobenzyloxy-L-Lysin) an der Oberfläche von mit Sauerstoffplasma (40 W; 0,13 mbar, 120 sec) geätztem Substratpolymer mit Maske und anschließender APS-Behandlung: (a) Schematische Darstellung; (b) farbkodierte Höhen-, Phasen- und Amplitudenkarte; (c) Höhenprofil, keine Stufe zwischen geätzten und mit Maske abgedeckten Bereichen

Mit Stickstoff- und Argonplasma aktivierte und aminofunktionalisierte Proben konnten nicht erfolgreich weiterverarbeitet werden. Nach der Überschichtung mit Lösungen von **10** bzw. **11** konnte bei mit Stickstoffplasma behandelten Proben keine Veränderung beobachtet werden. Die plasmamodifizierte Schicht, die mit Argonplasma erzeugt wurde, löste sich sogar weiter ab. Die Stufe zwischen den behandelten und den unbehandelten Bereichen vergrößerte sich um weitere 10 nm.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verwendung von Stickstoff- und Argonplasma im ersten chemischen Modifikationsschritt als Grundlage zur Darstellung von Polypeptid-SAMs nicht geeignet ist. Nur an Probenoberflächen, die mit aggressivem Sauerstoffplasma behandelt und anschließend aminofunktionalisiert wurden, konnten Peptidbürsten von Poly-L-Glutaminsäure-5-benzylester und Poly- $N_\epsilon$ -Carbobenzyloxy-L-Lysin aufgefropft werden.

## 6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Oberflächenstrukturierung von Substratpolymeren und deren chemische Oberflächenmodifikation zur Nachahmung des hierarchisch aufgebauten Haftsystems des Geckos. Die Darstellung der ersten Hierarchieebene wurde durch die Mikrostrukturierung der Substratpolymere erreicht. Die zweite Hierarchieebene stellen gepfropfte Haftbürsten dar.

Als Substratpolymer dienten funktionelle Siloxanelastomere die via Hydrosilylierung mit dem Karstedt-Katalysator aus Hydrosiloxanen und linearen Tricopolysiloxanen, bzw. einem Divinylbenzol/Ethylstyrol-Gemisch, hergestellt wurden. Die Tricopolymere waren über anionische ringöffnende Polymerisation aus den zyklischen Trimeren von Dimethyl-, Methylvinyl- und Methylphenylsiloxan zugänglich.

Die Darstellung der ersten Hierarchieebene wurde durch die Mikrostrukturierung der Substratpolymere mittels Laserinterferenzlithografie mit einem Nanosekunden gepulsten Nd:YAG-Laser bei  $\lambda = 266$  nm erreicht. Die Phenylsubstituenten der Elastomere dienten als Chromophor für die Laserablation.

Die zweite Hierarchieebene stellen gepfropfte Haftbürsten aus Homopolypeptiden dar. Im ersten Schritt erfolgte eine Aktivierung der Oberfläche mit Sauerstoff-, Stickstoff oder Argonplasma (40 kHz). Der zweite Schritt stellte die Aminofunktionalisierung durch die Beschichtung mit (3-Aminopropyl)trimethoxysilan dar. Die Oberflächenbelegung mit sterisch zugänglichen Aminogruppen wurde über die Anbindung des Fluoreszenzmarkers Fluoresceinisothiocyanat überprüft. Die dritte Stufe umfasste die Darstellung von Polypeptid-SAMs via Pfropfpolymerisation der *N*-Carboxyanhydride von L-Glutaminsäure-5-benzylester und *N*<sub>ε</sub>-Carbobenzyloxy-L-Lysin von den aminofunktionalisierten Oberflächen. Die Pfropfpolymerisation gelang an Oberflächen, die im ersten Schritt mit Sauerstoffplasma behandelt wurden. Die Schichtdicke der Poly-*N*<sub>ε</sub>-Carbobenzyloxy-L-Lysin-SAMs betrug 17 nm. Damit konnte ein Weg aufgezeigt werden, der zu mikro- und nanostrukturierten Oberflächen führt, die dem haarigen Haftsystem des Geckos nachempfunden sind.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Chemikalien

Die Reagenzien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Gelest oder Riedel-deHaën erworben und wurden, soweit nicht anders beschrieben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Ausgangspolymere Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan, Dimethylhydrosilanyl terminiert (**An**) [69013-23-6] und Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan, Trimethylsilyl terminiert (**Bn**) [68037-59-2] wurden von der Firma Sigma-Aldrich bezogen und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Das Ausgangspolymer Poly(methylvinyl)siloxan, Trimethylsilyl terminiert (**Fn**) wurde von der Firma Gelest bezogen. Absolute Lösungsmittel (DMF) wurden in ‚crown cap‘ Qualität von der Firma Fluka bezogen. Die übrigen Lösungsmittel wurden in mindestens ‚zur Synthese‘ Qualität erworben und nach Standard Verfahren absolutiert oder gereinigt. Zur Durchmischung der Reaktionsansätze wurde ein Magnetrührer mit Heizplatte vom Typ MR 3001 K der Firma Heidolph verwendet. Zum Erhitzen der Reaktionsansätze wurde ein Ölbad verwendet. Die Trocknung aller kristallinen Produkte erfolgte im Hochvakuum bei mindestens  $10^{-5}$  mbar. Verwendetes MilliQ-Wasser wurde mittels einer Millipore Simplicity Reinstwasseranlage der Firma Millipore gereinigt. Das so erhaltene entionisierte Wasser besaß eine spezifische Leitfähigkeit von  $\kappa = 0.054 \mu\text{S/cm}$ .

### 7.2 Methoden und Geräte

#### Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Kernmagnetische Resonanzspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Avance 500 der Firma Bruker Biospin GmbH bei Raumtemperatur bzw.  $60^\circ\text{C}$  aufgenommen ( $^1\text{H}$ : 500.00 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125.71 MHz). Zur Messung der Spektren wurden 30-60 mg der Substanz in 700 - 1000  $\mu\text{l}$  Lösungsmittel gelöst. Als interner Standard dienten jeweils die Resonanzen der nicht vollständig deuterierten Lösemittel ( $\delta_{\text{H}}(\text{Aceton-d}_6) = 2.04 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{H}}(\text{DMSO-d}_6) = 2.49 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3) = 7.25 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{C}}(\text{Aceton-d}_6) = 29.80 \text{ ppm}$  und  $206.05 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{C}}(\text{DMSO-d}_6) = 39.50 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{C}}(\text{CDCl}_3) = 77.00 \text{ ppm}$ ). Die Kernresonanzspektren wurden mit der Software

ACDLabs 7.0 der Firma Advanced Chemistry Development Inc. und teilweise mit der Software Win-NMR der Firma Bruker ausgewertet. Die chemischen Verschiebungen sind in parts per million (ppm) relativ zu Tetramethylsilan (TMS; 0.00 ppm) angegeben. Die Multiplizitäten in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden durch die Kürzel **s** für Singulett, **d** für Duplett, **t** für Triplett, **dd** für Duplett eines Dupletts, **m** für Multipllett beschrieben. Das Kürzel **b** steht jeweils für breit. Die Polymerisationsgrade und Verteilungen der funktionellen Gruppen der linearen Polysiloxane **3** und **4** wurden mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie aus dem Verhältnis der Integrale der Signale der Protonen der n-Butylgruppen zu den Integralen der Signale der Protonen der Phenyl-, Vinyl- und Methylgruppen errechnet.

### **Infrarotspektroskopie (IR)**

Infrarotspektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer Tensor 27 der Firma Bruker Optik GmbH als Reflexionsspektren mit einer Golden Gate A531 Einheit und einem TE-DLaTGS Detektor aufgenommen. Die Auflösung der Scans in dem Bereich von  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  betrug  $4\text{ cm}^{-1}$  und die OPD Geschwindigkeit  $0,3\text{ cm/s}$ . Die Scans erfolgten im Auto mode mit 32 Scans pro Spektrum. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm OPUS 4 der Bruker Optik GmbH. Die Wellenzahlen charakteristischer Banden sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Intensitäten werden durch die Abkürzungen **s** für stark, **m** für mittel und **w** für wenig intensiv beschrieben. Die Kinetik der Hydrosilylierungsreaktion von Elastomer **8** wurde durch Auftragen des Integrals der Si-H Bande im Bereich von  $2246\text{-}2063\text{ cm}^{-1}$  gegen die Reaktionszeit des Reaktionsgemisches bei  $60^\circ\text{C}$  ermittelt.

### **Massenspektrometrie (MS)**

Massenspektrometrische Untersuchungen (MS) wurden mit einem Massenspektrometer des Typs Waters micromass ZQ 4000 der Firma Waters aufgenommen.

## **Gelpermeationschromatographie (GPC)**

Die Gelpermeationschromatographien (GPC) wurden bei Raumtemperatur an einem Gerät des Typs Waters 1515 isocratic HPLC pump der Firma Waters durchgeführt. Für die Trennung der linearen Polysiloxane **3** und **4** wurde eine Säule vom Typ Nucleogel GPC 103-5 der Firma Macherey-Nagel eingesetzt. Zur Detektion wurde der Drehwertdetektor Waters 2410 Refractive index detector der Firma Waters verwendet. Die Aufnahme der Proben (1-3 mg/ml) erfolgte über ein Rheodyne-Einlassventil (Volumen 20 $\mu$ l). Elutionsmittel war THF in LiChrosolv HPLC-grade Qualität. Dieses wurde zuvor mit einem Entgaser vom Typ Degasys DG-1300 der Firma Optilab entgast. Die Flussrate betrug 1.0 ml/min. Die Aufnahme der Kalibriergeraden erfolgte mit 6 Polystyrol-Standards mit Molekulargewichten von 10400-246000 g/mol der Firma Polymer Standards Service GmbH in Mainz. Die mittleren Molmassen ( $M_n$ ,  $M_w$ ) der linearen Polysiloxane wurden aus den entsprechenden Elutionskurven mit dem Programm Waters Breeze berechnet.

## **Wärmeflusskalorimetrie (DSC)**

Die Glastemperaturen ( $T_g$ ) der Elastomere **5**, **6**, **7** und **8** wurden mit einem Wärmeflusskalorimeter des Typs DSC 7 der Firma Perkin Elmer, USA im Temperaturbereich von -170 bis 600°C ermittelt. Es wurden Aluminiumtiegel verwendet und die Heizrate betrug 5°C/min – 500°C/min. Die Glastemperaturen ( $T_g$ ) wurden mit der Software Pyris DSC Purity von der Firma Perkin Elmer, USA berechnet. Die Glastemperaturen ( $T_g$ ) betragen -100,2°C für Elastomer **5**, -70,3°C für Elastomer **6**, - 85,2°C für Elastomer **7** und -75,6°C für Elastomer **8**.

Probenvorbereitung: Elastomerfilme für die DSC Messungen wurden im Casting Verfahren hergestellt. Für die DSC Messungen wurden die Elastomerfilme mit einem Skalpell zurechtgeschnitten und vom Probenhalter abgezogen.

## **UV/Vis-Spektroskopie**

Die Messung der UV-Absorption der Polysiloxanelastomere **6**, **7** und **8** erfolgte mittels eines UV/Vis-Spektrometers des Typs Lambda 9 von Perkin Elmer im Bereich von 290-230 nm. Die Scangeschwindigkeit betrug 120 nm/min bei einer

Scanauflösung von 1 nm. Die Auswertung erfolgte mit der Software UVWinlab von Perkin Elmer.

Probenvorbereitung: Elastomerfilme für die UV/Vis-Messungen wurden im spin coating Verfahren hergestellt.

Elastomer	Reaktionszeit [min]	Spin [rpm]	Filmdicke [ $\mu\text{m}$ ] <sup>a</sup>	Absorption [ABS]	$\alpha_{\text{in}}$ bei 266 nm [ $10^6 \text{ m}^{-1}$ ]
<b>6</b>	28	558	6,05 +/- 0,05	0,325421	0,124
<b>7</b>	15	1243	6,44 +/- 0,07	0,531011	0,190
<b>8</b>	35	593	2,87 +/- 0,80	0,040522	0,033

<sup>a</sup> Dicken der Elastomerfilme wurden von Andrés Lasagni, AK Mücklich, UdS mittels Weißlichtinterferometrie bestimmt

### Weißlichtinterferometrie (WLI)

Die Dicke der unbehandelten Polysiloxanelastomerfilme **6**, **7** und **8** für die UV/Vis-Messungen und die Kratertiefe der laserbehandelten Proben zur Bestimmung der Laserablationsschwellenenergie wurde von Andrés Lasagni (AK Mücklich, UdS) mittels eines Weisslichtinterferometers des Typs New View 200 3D Imaging Surface Structure Analyzer der Firma Zygo Corp. USA bestimmt.

Probenvorbereitung: Elastomer Filme für die WLI Messungen zur Schichtdickenbestimmung wurden im spin coating Verfahren hergestellt. Elastomerfilme für die WLI Messungen zur Bestimmung der Kratertiefen wurden im Casting Verfahren hergestellt.

### Rasterkraftmikroskopie, Atomic Force Microscopy (AFM)

Lasermikrostrukturierte Oberflächen der Polysiloxanelastomere **6**, **7**, **8** und **8'** und oberflächenmodifizierte Polysiloxanelastomere **8** von wurden von Oliver Bäumchen und Hendrik Hähl (AK Jacobs, UdS) mittels eines Rasterkraftmikroskops des Typs Nanoscope IV Dimension 3100 von der Firma Veeco/Digital Instruments (Santa Barbara, USA) charakterisiert. Die Messungen wurden im Tapping Mode<sup>TM</sup> mit einer tetraedrischen Messspitze des Typs OMCL-AC160TS der Firma Olympus (Japan) auf einem Trägerbalken (cantilever) mit einer Resonanzfrequenz von 300 kHz und einer Federkonstante von 42 N/m durchgeführt. Die Scangeschwindigkeit war proportional zur Scangröße bei einer Frequenz von 0,3-0,5 Hz.

Probenvorbereitung: Elastomerfilme für die AFM Messungen wurden im Casting und im Sandwich Verfahren hergestellt.

### **Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der oberflächenmodifizierten Elastomerproben wurden von Lewe Meichsner (AK Clasen, UdS) an einem Rasterelektronenmikroskop des Typs JSM-6400 der Firma JEOL (Japan) im Sekundarelektronenkontrast Modus bei einer Beschleunigungsspannung von 10 keV und einer Auflösung von 3,5 nm durchgeführt. Der Objektabstand (working distance) betrug 18-20 mm.

Probenvorbereitung: Die Elastomerproben wurden in einer Sputteranlage des Typs JFC-1300 der Firma JEOL (Japan) mit einer 5 nm dicken Goldschicht besputtert.

### **Kontaktwinkelmessung (KW)**

Zur Messung des dynamischen und statischen Kontaktwinkels ( $\Theta_{adv}$ ,  $\Theta_{rec}$ ,  $\Theta_{stat}$ ) wurde die sessile drop methode angewendet. Die planaren Proben wurden auf einem justierbaren Probentisch horizontal ausgerichtet. Ein Wassertropfen (MilliQ) wurde auf den unbehandelten und modifizierten Oberflächen des Polysiloxan-elastomers **8** mittels einer dazu senkrecht positionierten Injektionsnadel mit ausziehbarer Hamilton Injektionsspritze, welche über eine Mikrometerschraube bedient wurde, aufgebracht. Es wurden Messungen mit und ohne Nadel im Wassertropfen durchgeführt. Der Wassertropfen wurde von einer Seite mit einer diffusen Lichtquelle beleuchtet und von der entgegen gesetzten Seite mit einer 1/2“ monochrom CCD-Videokamera des Typs EHD kamPro02 der Firma EHD Imaging (Damme), welche mit einem Zoom-Objektiv des Typs Optem Zoom 70XL der Firma Thales Optem (Fairport, USA) ausgestattet war. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Dataphysics SCA 2.0 mittels Tangenten Fit der 3-Phasen Kontaktlinie. Die Werte wurden über die Zeit gemittelt.

Probenvorbereitung: Elastomerfilme für die KW Messungen wurden im Casting Verfahren hergestellt.

## **Null-Ellipsometrie**

Die Schichtdicken und Brechungsindizes der unbehandelten und modifizierten Elastomerproben des Polysiloxanelastomers **8** wurden von Anthony Quinn, Hubert Mantz und Hendrik Hähl (AK Jacobs, UdS) mit einem *EP<sub>3</sub>*-Imaging-Ellipsometer ( $\lambda = 531.6 \text{ nm}$ ) der Firma Nanofilm Technologie GmbH (Göttingen) vermessen. Die Einfallswinkel betragen  $54-80^\circ$  bei Intervallen von  $2^\circ$  und  $54-57^\circ$  bei Intervallen von  $0,3^\circ$  mit einer Genauigkeit von  $0,001^\circ$ . Die Auswertung der Ellipsometrie-Daten ( $\Psi$  und  $\Delta$ ) erfolgte mit der Software *EP<sub>3</sub> View* Version 2.0. Zur Ermittlung von Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizienten  $k$  des Polysiloxan Elastomers **8** wurden Brewsters Winkel Messungen durchgeführt.

*Probenvorbereitung:* Keilförmige Elastomerfilme für die Ellipsometriemessungen wurden im Molding Verfahren hergestellt.

## **Fluoreszenzmessungen**

Fluorometrische Untersuchungen von FITC modifizierten Elastomer Filmen erfolgten mithilfe eines Fluoreszenzreaders des Typs Fluoroskan Ascent der Firma Labsystems (Finnland). Die Fluoreszenzintensitäten wurden mit einer Excitations/Emissions Filterkombination mit einem Absorptionsmaximum bei  $485 \text{ nm}$  und einem Emissionsmaximum  $520 \text{ nm}$  gemessen. Die Messungen erfolgten bei RT, mit normalem Lichtstrahl ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ) und einer Interkalationszeit von  $200 \text{ ms}$ . Es wurden Gewebekulturplatten des Typs Cellstar TC mit 24 Kavitäten der Firma Greiner Bio One (Frickenhausen) verwendet. Flüssigkeiten in den Kulturplatten wurden vor der Messung  $10 \text{ sec}$  geschüttelt.

*Probenvorbereitung:* Elastomerfilme für fluorometrische Untersuchungen wurden im Casting Verfahren hergestellt. Es wurde das Polysiloxanelastomer **8** verwendet. Die Plasmaaktivierung erfolgte ohne Maske mit den Prozessgasen Sauerstoff, Stickstoff und Argon unter den angegebenen Bedingungen. APS- und FITC-Funktionalisierung erfolgte wie angegeben. Die FITC-funktionalisierten Elastomer Proben wurden in Gewebekulturplatten des Typs Nunclon Surface mit 6 Kavitäten der Firma nunc (Dänemark) platziert und mit jeweils  $4 \text{ ml}$  einer basischen Lösung ( $0,1 \text{ molare NaOH}$  in  $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} = 1: 1 \text{ (v/v)}$ ) überschichtet. Dann wurden die Kulturplatten für  $20 \text{ min}$  bei RT geschüttelt und die Elastomer Proben entnommen. Jeweils  $250$  und  $500 \mu\text{l}$  der verbliebenen Lösung wurden aus jeder Kavität entnommen, mit  $750$  bzw.  $500 \mu\text{l}$

der basischen Lösung aufgefüllt und vermessen. Als Referenz dienten Plasma und FITC behandelte Proben, die nicht mit APS behandelt wurden. Die Messergebnisse ergeben sich aus den auf 500 µl genormten Mittelwerten.

### **Laserinterferenzlithographie (LIL)**

Laserinterferenzlithographie wurde an den Oberflächen der Polysiloxanelastomere **6**, **7**, **8** und **8'** von Andrés Lasagni und Fayou Yu (AK Mücklich, UdS) mit einem gepulsten Nd:YAG Laser des Typs Pro 290 mit Güteschaltung (Q-switch) der Firma Spectral Physics (USA) bei einer Wellenlänge von 266 nm, einer Frequenz von 10 Hz, einer Impulsdauer von 10 ns und bei Raumtemperatur in Raumluftatmosphäre durchgeführt. Die Laserablationsschwellenenergie (minimale Ablationsenergie) der Polysiloxanelastomerfilme **6**, **7**, **8** wurde durch Laserablation mit einem gebündelten (fokussierten) gepulsten Laserstrahl ermittelt. Es wurden Versuche mit einem und fünf Pulsen durchgeführt. Bei dem Versuch mit fünf Pulsen, wurden jeweils fünf Pulse mit der gleichen Energie (Fluenz) auf die gleiche Stelle geschossen, die Tiefe des entstandenen Kraters mittels WLI ermittelt und durch fünf geteilt, um den entsprechenden Laserablationsquotienten (Ätzrate [ $\mu\text{m}/\text{Puls}$ ]) zu errechnen. Die experimentell bestimmte Laserablationsschwellenenergie ist die minimale Energie, mit der eine Elastomerprobe nach Beschuss einen mittels WLI detektierbaren Krater aufweist.

Probenvorbereitung: Elastomerfilme zur Bestimmung der Laserablationsschwellenenergie und wurden im Casting Verfahren hergestellt.

Zur Erzeugung von mikrostrukturierten Oberflächen durch Laserinterferenzlithographie wurde der gepulste Laserstrahl in zwei gleiche Teile geteilt. Die Teilstrahlen wurden mithilfe von Spiegeln überlagert um ein Interferenzmuster zu erzeugen. Rillenmuster (Linienmuster) wurden durch Zweistrahlinterferenz erzeugt (LIL). Noppenmuster wurden in zwei Arbeitsschritten dargestellt: Zuerst wurde mittels Zweistrahlinterferenz ein Rillenmuster erzeugt, dann wurde die Probe senkrecht zum Laserstrahl um  $90^\circ$  gedreht und nochmals mit einem Zweistrahlinterferenzmuster strukturiert.

Probenvorbereitung: Elastomerfilme für die Laserablation und wurden im Sandwich Verfahren hergestellt. Es wurden die Polysiloxanelastomere **8** und **8'** verwendet.

## **Oberflächenaktivierung durch Plasmaätzen**

Zum Plasmaätzen wurde ein Niederdruck Plasmagenerator des Typs FEMTO von diener electronic (Nagold, DE) mit einem Kammervolumen von 2 l, einem Kammerdurchmesser von 100 mm und einer Kammerlänge von 270 mm verwendet. Der Plasmagenerator war mit einem 40 kHz Generator, welcher stufenlos von 0-100 W regelbar war, ausgestattet und einer Vakuumpumpe des Typs S 1,5 der Firma Leybold mit einer Pumpleistung von 1,5 m<sup>3</sup>/h. Es wurde ein Pirani Druckmessgerät mit einem Messbereich von 1000-10<sup>-3</sup> mbar des Typs VAP5 der Firma vacuubrand verwendet. Als Prozessgase wurden Sauerstoff (2.5; 99,5%), Stickstoff (2.8; 99,8%) und Argon (4.6; 99,996%) verwendet. Die Flussrate der Prozessgase betrug 0-40 sccm.

Probenvorbereitung: Elastomerfilme für die Oberflächenaktivierung wurden im Casting Verfahren hergestellt. Es wurde das Polysiloxanelastomer **8** verwendet. Die Elastomerfilme wurden mit Aceton und destilliertem Wasser gespült, im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet und in die Probenkammer des Plasmagenerators gelegt. Die Probenkammer wurde zweimal hintereinander evakuiert und mit dem Prozessgas geflutet. Der Gasdruck in der Kammer wurde über ein Nadelventil eingestellt bevor der Generator eingeschaltet wurde. Ein Nachjustieren des Gasdrucks über das Nadelventil war während des Ätzprozesses erforderlich. Die Prozessdauer wurde über die Zeitschaltuhr eingestellt (t= 10, 53 und 120 sec). Nach dem Abschalten des Generators (Zeitschaltuhr) wurde die Kammer mit Prozessgas geflutet. Die Proben wurden entnommen und fünf min bei RT in gerührtem Ethanol (99%) belassen, anschließend mit Ethanol gespült und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet. Für die Nachbehandlung mit Natronlauge wurden mit Sauerstoffplasma geätzte Proben fünf min bei RT in 0.1 molarer Natronlauge belassen, anschließend mit destilliertem Wasser gespült und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet.

## **Oberflächenaktivierung durch Plasmaätzen mit Maske**

Es wurden die oben beschriebene Plasmaanlage, sowie die gleichen Prozessgase und Prozessparameter verwendet. Als Maske dienten Dünnsteg-Netzchen (AFM Grid), 400 Mesh aus Kupfer (Plano GmbH, Wetzlar). Die Stegbreite betrug 10 µm, die quadratischen Aussparungen 60 X 60 µm und der Gesamtdurchmesser 3,05 mm.

Probenvorbereitung: Elastomerfilme für die Oberflächenaktivierung mit Maske wurden im Casting Verfahren hergestellt. Es wurde das Polysiloxanelastomer **8** verwendet. Die Elastomerfilme wurden mit Aceton und destilliertem Wasser gespült und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet. Dann wurde ein Dünnsteg-Netzchen mit der glänzenden Seite nach unten mittig auf die Oberfläche des Elastomer Films gelegt, mit einer Pinzette leicht angedrückt und in die Probenkammer des Plasmagenerators gelegt. Der Ätzprozess erfolgte wie oben beschrieben. Danach wurde die Maske mit Ethanol (99%) von der Elastomeroberfläche gespült. Anschließend wurden die Proben fünf min bei RT in gerührtem Ethanol (99%) belassen, entnommen und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet. Für die Nachbehandlung mit Natronlauge wurden mit Sauerstoffplasma geätzte Proben fünf min bei RT in 0,1 molarer Natronlauge belassen, anschließend mit destilliertem Wasser gespült und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet.

### **Oberflächenfunktionalisierung durch APS-Polymerisation an plasmaaktivierten Elastomeroberflächen**

Die Elastomerproben wurden nach der Plasmaaktivierung ohne Verzögerung mit (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (99%) (APS) funktionalisiert. Dazu wurde Ethanol (HPLC Grad, Fluka) unter rühren auf 60°C erhitzt, 1 Vol% APS hinzugefügt und eine min gerührt. Die plasmaaktivierten Proben wurden in die gerührte Lösung gestellt, darin fünf min bei 60°C belassen, entnommen, sofort mit viel Ethanol (99%) gespült und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet.

### **Oberflächenmodifizierung durch FITC-Anbindung an APS-funktionalisierte Elastomeroberflächen**

Die APS-funktionalisierten Elastomerproben wurden sofort mit Fluorescein 5(6)-isothiocyanat (≥ 90%) (FITC) behandelt. Dazu wurden ein paar Körnchen FITC in 50 ml gerührtem Ethanol (HPLC Grad, Fluka) bei RT gelöst und 5 min gerührt. Die APS-funktionalisierten Proben wurden in die gerührte Lösung gestellt, zwei h bei RT unter Rühren belassen, entnommen, sofort mit viel Ethanol (99%) gespült und bei RT in eine gerührte Lösung von Ethanol (99%) gestellt. Nach 12 h wurden die Proben entnommen, mit viel Ethanol (99%) gespült und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet. Als

Referenz dienten Proben, die im Plasma aktiviert wurden und ohne APS-Behandlung mit FITC behandelt wurden.

Probenvorbereitung: Elastomerfilme für die APS-Funktionalisierung wurden im Casting Verfahren hergestellt. Es wurde das Polysiloxanelastomer **8** verwendet. Die Plasmaaktivierung erfolgte ohne Maske unter oben angegebenen Bedingungen.

### **Pfropfpolymerisation von 10 an APS-funktionalisierten Elastomeroberflächen**

APS-funktionalisierte Elastomerproben wurden ohne Verzögerung in einem 50 ml Weithalskolben mit einem Magnetrührstab (5 mm) platziert, der Kolben mit einem Septum verschlossen und für fünf min evakuiert, um die Schicht von Ethanolresten zu trocknen. Dann wurde der Kolben mit N<sub>2</sub> geflutet, nochmals evakuiert und mit N<sub>2</sub> geflutet. Es wurden 680,7 mg (2,586 mmol) von **10** in 23 ml absolutem DMF (crown cap, Fluka) über das Septum zugegeben und die Lösung fünf d bei RT unter N<sub>2</sub> gerührt. Dann wurde das Septum entfernt, die Probe mit der Pinzette aus der Lösung entnommen und sofort mit absolutem DMF und Ethanol (99%) gespült. Die Probe wurde bei RT eine h in Ethanol (99%) belassen, mit Ethanol (99%) gespült und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet. Anschließend wurde die Probe 12 h im Trockenschrank bei 65°C in einer Petrischale mit Deckel getrocknet.

Probenvorbereitung: Elastomerfilme für die Pfropfpolymerisation wurden im Casting Verfahren hergestellt. Es wurde das Polysiloxanelastomer **8** verwendet. Die Plasmaaktivierung erfolgte ohne Maske mit dem Prozessgas Sauerstoff. Die Funktionalisierung mit APS erfolgte wie oben beschrieben.

IR:  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3298.46$  (w, CO-NH); 2961.37 (w, CH<sub>3</sub>); 1731.61 (w, CO-O); 1690.95 (w); 1652.81 (w, CO-NH, Amid I,  $\alpha$ -Helix); 1604.79 (w, C<sub>Aromat</sub>-H); 1550.53 (w, CO-NH, Amid II,  $\alpha$ -Helix); 1486.07 (w, CH<sub>2</sub>); 1449.87 (w); 1412.27 (w); 1257.31 (s, C-H); 1082.73 (s, Si-O); 1007.58 (s, Si-O); 909.47 (m); 847.44 (m); 788.81 (s); 699.00 (s)

### **Pfropfpolymerisation von 11 an APS-funktionalisierten Elastomeroberflächen**

Die Probenvorbereitung erfolgte wie oben beschrieben. Dann wurden 67,4 mg (0,220 mmol) von **12** in 20 ml absolutem DMF (crown cap, Fluka) über das Septum

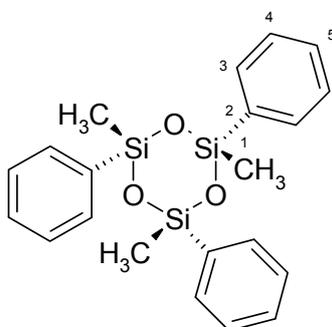
zugegeben und die Lösung 137 h bei RT unter N<sub>2</sub> gerührt. Dann wurde das Septum entfernt, die Probe mit der Pinzette aus der Lösung entnommen und sofort mit absolutem DMF und Ethanol (99%) gespült. Die Probe wurde bei RT 1 h in Ethanol (99%) belassen, mit Ethanol (99%) gespült und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet. Anschließend wurde die Probe 12 h im Trockenschrank bei 65°C in einer Petrischale mit Deckel getrocknet.

**Probenvorbereitung:** Elastomerfilme für die Pfropfpolymerisation wurden im Casting Verfahren hergestellt. Es wurde das Polysiloxanelastomer **8** verwendet. Die Plasmaaktivierung erfolgte mit Maske mit den Prozessgasen Sauerstoff, Stickstoff und Argon. Die Funktionalisierung mit APS erfolgte wie oben beschrieben.

### 7.3 Präparativer Teil

#### 7.3.1 Cyclotrisiloxane

##### Cis-Isomer von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxan, **1**



**1**

Zu einer gerührten Suspension von 30,525 g (0,375 mol) trockenem Zinkoxid in 100 ml trockenem Essigsäureethylester in einem 500 ml Einhalskolben mit Septum und Eiskühlung wird unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 47,775 g (40,625 ml; 0,25 mol) Dichlormethylphenylsilan in 100 ml trockenem Essigsäureethylester langsam zugetropft. Anschließend wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird vom Reaktionsgemisch der Überschuss an Zinkoxid und das entstandene Zinkchlorid abfiltriert und das milchige Filtrat (enthält noch Zinkchlorid) wird mit

mindestens 2 x 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt, bis keine Kohlenstoffdioxid-Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend wird die organische Phase mit 3 x 100 ml Wasser gewaschen, um Spuren von Zinkchlorid zu entfernen (ansonsten polymerisiert das Trimer beim Erhitzen). Anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Man erhält eine klare ölige Flüssigkeit, bestehend aus Tri- und Oligomeren. Das Rohprodukt wird im Hochvakuum über eine ummantelte, durch Heißluft erwärmte Vigreux-Kolonnen destilliert ( $6,8 \cdot 10^{-5}$  mbar/122°C). Man erhält teil-kristallines farbloses cis/trans-Isomerengemisch. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol, abfiltrieren der Kristalle und anschließendes Trocknen des Filterkuchens im dynamischen Hochvakuum ergibt farblose Kristalle von **1**.

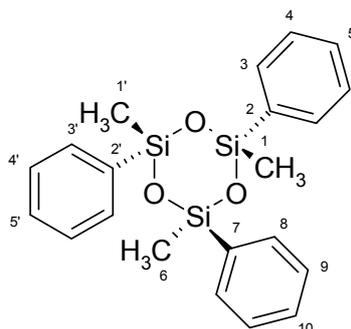
Ausbeute: 4,25 g (10,41 mmol)  
13% (bezogen auf ein Drittel eingesetztes Dichlormethylphenylsilan)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  (Aceton- $\text{d}_6$ ) = 7.52 (d, 6H, 3,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$  Hz); 7.37 (t, 3H, 5,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz); 7.27 (t, 6H, 4,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz); 0.56 (s, 9H, 1)

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  (Aceton- $\text{d}_6$ ) = 136.70 (2); 134.03 (3); 131.04 (5); 128.57 (4); -0.05 (1)

MS (ESI $^+$ ):  $m/z_{\text{theo}} = 408,1$  [ $\text{M}$ ] $^+$   
 $m/z_{\text{exp}} = 409,1$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$   
 $m/z_{\text{exp}} = 567,2$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$

## Trans-Isomer von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxan, 2



### 2

Ansatz und Vorschrift siehe Cis-Isomer von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxan **1**. Anschließendes umkristallisieren aus Methanol, filtrieren von Kristallen von Isomer **1** und einengen des Filtrats ergibt ein farbloses öliges Isomerengemisch von **1** und **2**.

Ausbeute: 4,53 g (11,09 mmol)  
13% (bezogen auf ein Drittel eingesetztes Dichlormethylphenylsilan)

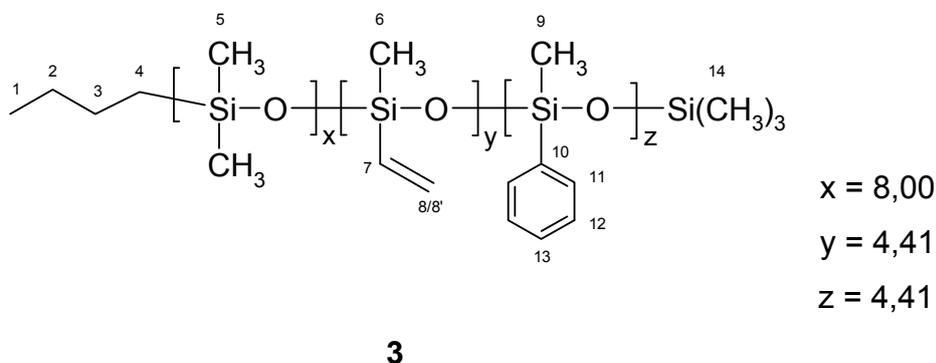
$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  (Aceton- $\text{d}_6$ ) = 7.78 (d, 2H, 8,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz); 7.65 (d, 4H, 4,4',  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz); 7.48-7.34 (m, 3H, 5,5',10); 0.47 (s, 6H, 1,1'); 0.42 (s, 3H, 6)

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  (Aceton- $\text{d}_6$ ) = 137.25 (7); 136.93 (2,2'); 134.10 (8); 134.00 (3,3'); 131.20 (10); 131.11 (5,5'); 128.86 (9); 128.70 (4,4'); -0.45 (1,1'); -0.26 (6)

MS (ESI $^+$ ):  $m/z_{\text{theo}} = 408,1$  [M] $^+$   
 $m/z_{\text{exp}} = 409,1$  [M+H] $^+$   
 $m/z_{\text{exp}} = 567,2$  [M+Na] $^+$

### 7.3.2 Tricopolymere von Methylphenyl-, Methylvinyl- und Dimethylsiloxan

#### Poly(methylphenylsiloxan-co-methylvinylsiloxan-co-dimethylsiloxan), Trimethylsilyl und *n*-Butyl terminiert, **3**



Zu einer gerührten Lösung von 2,4 ml (6,0 mmol) 2,5 M *n*-Butyllithium in Hexan in 12 ml absolutem Toluol in einem 50 ml Dreihalskolben mit Eiskühlung wird unter Stickstoff Atmosphäre ca. 5 ml der Lösung von 4,44 g (20 mmol) Hexamethylcyclotrisiloxan in 10 ml absolutem Toluol über ein Septum langsam zugetropft. Nach 10 min wird eine Lösung von 4,08 g (10 mmol) 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxan (Isomerengemisch aus **1** und **2**) und 2,58 g (10 mmol) 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxan) in 5 ml absolutem Toluol, sowie der Rest der Hexamethylsiloxanlösung über das Septum zugegeben und das Eisbad entfernt. Nach 1 h rühren bei Raumtemperatur wird 0,581 g (0,524 ml; 3,3 mmol) des Promoters [12]krone-4 zugegeben und man lässt bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre rühren. Nach 20 h wird das Reaktionsgemisch mit 0,652 g (0,761 ml; 6,0 mmol) Chlortrimethylsilan gequencht und nach 15 min rühren mit einer konzentrierten Natriumphosphat-Puffer-Lösung gewaschen. Danach werden die Phasen getrennt, das organische Lösemittel abrotiert und der Rückstand in Dichlormethan und wenig Essigsäureethylester aufgenommen. Nach Waschen mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mehrmals aus wenig Dichlormethan/Methanol umgefällt und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält **3** als farbloses Öl.

Ausbeute: 9,472 g (78%) (bezogen auf eingesetzte Monomere)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 7.65-7.18 (bm, 5H, 11,12,13); 6.10-5.67 (bm, 3H, 7,8,8'); 1.32 (bm, 4H, 2,3); 0.89 (bt, 3H, 1); 0.56 (bt, 2H, 4); 0.40-0.22 (bs, 3H, 9); 0.21- (-0.10) (bm, 18H, 5,6,14)

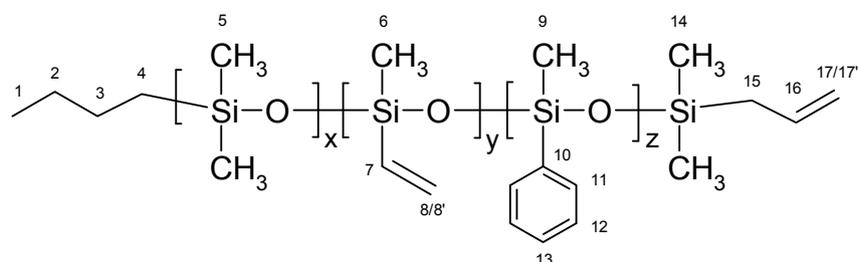
$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 137.44 (7); 136.73 (8); 133.35 (11); 129.53 (13); 127.53 (12); 26.35 (2); 25.40 (3); 17.94 (4); 13.80 (1); 1.06 (5,6,9,14); 0.22; -0.12; -0.60

IR:  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3071.73 (w,  $\text{C}_{\text{Aromat-H}}$ ); 3053.20 (w); 3015.20 (w); 2961.16 (w, C-H); 1596.04 (w,  $\text{C}_{\text{Aromat-H}}$ ); 1429.22 (w); 1407.38 (w); 1258.10 (s, C-H); 1123.40 (s, Si-O); 1008.14 (s); 959.68 (m, Si-CH=CH<sub>2</sub>); 847.23 (m,  $\text{C}_{\text{Aromat-H}}$ ); 789.80 (s); 728.23 (s); 696.76 (s); 573.33 (m); 562.26 (m)

Endgruppenanalyse im  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $M_n/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1701,4$

GPC:  $M_w/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3828$   
 $M_n/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2678$   
 $M_p/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3358$   
 PDI = 1,429

**Poly(methylphenylsiloxan-co-methylvinylsiloxan-co-dimethylsiloxan),  
 Allyldimethylsilyl und n-Butyl terminiert, 4**



x = 28,18  
 y = 2,58  
 z = 15,79

4

Zu einer gerührten Lösung von 0,4 ml (1,0 mmol) 2,5 M n-Butyl Lithium in Hexan in 12 ml absolutem Toluol in einem 50 ml Dreihalskolben mit Eiskühlung wird unter Stickstoff-Atmosphäre ca. 2 ml der Lösung von 4,69 g (21 mmol) Hexamethylcyclotrisiloxan in 10 ml absolutem Toluol über ein Septum langsam zugetropft. Dann wird eine Lösung von 2,58 g (6,32 mmol) 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxan (Isomerenmisch aus **1** und **2**) und 0,27 g (1,04 mmol) 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxan in 5 ml absolutem Toluol, sowie der Rest der Hexamethylsiloxanlösung über das Septum zugegeben und das Eisbad entfernt. Nach 1 h rühren bei RT wird 0,194 g (0,175 ml; 1,1 mmol) des Promoters [12] krone-4 zugegeben und man lässt bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre rühren. Nach 20 h wird das Reaktionsgemisch mit 134,68 mg (0,146 ml; 1,0 mmol) Allylchlorodimethylsilan gequench und nach 1 h rühren mit einer konzentrierten Natriumphosphat-Puffer-Lösung neutralisiert. Man trennt die Phasen und rotiert die organische Phase ab. Der ölige Rückstand wird in Dichlormethan und wenig Essigsäureethylester aufgenommen. Nach Waschen mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mehrmals aus wenig Dichlormethan/Methanol umgefällt und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält **4** als farbloses Öl.

Ausbeute: 4,184 g (54%) (bezogen auf eingesetzte Monomere)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 7.65-7.19 (bm, 5H, 11,12,13); 6.06-5.69 (bm, 4H, 7,8,8',16); 4.93-4.81 (m, 2H, 17,17'); 1.61-1.55 (m, 2H, 15); 1.31 (bm, 4H, 2,3); 0.89 (bt, 3H, 1); 0.55 (bt, 2H, 4); 0.38-0.20 (bs, 3H, 9); 0.19-(-0.10) (bm, 15H, 5,6,14)

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 137.47 (7); 136.79 (8); 134.14 (16); 133.34 (11); 129.50 (13); 127.54 (12); 113.34 (17); 26.35 (2); 25.40 (3); 17.95 (4); 13.80 (1); 1.05 (5,6,9,14); 0.18; -0.14; -0.64

IR:  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3071.94 (w,  $\text{C}_{\text{Aromat-H}}$ ); 3051.64 (w); 3005.09 (w); 2961.40 (w, C-H); 1593.15 (w,  $\text{C}_{\text{Aromat-H}}$ ); 1429.21 (w); 1408.53 (w); 1258.06 (s, C-H); 1123.52 (s, Si-O); 1008.52 (s); 849.48 (m,  $\text{C}_{\text{Aromat-H}}$ ); 789.35 (s); 727.77 (s, ); 696.40 (s); 617.91 (m); 551.24 (m); 521.21 (w)

Endgruppenanalyse im  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $M_n/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4594,8$

GPC:  $M_w/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 9307$   
 $M_n/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6650$   
 $M_p/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7911$   
PDI = 1,400

### 7.3.3 Polysiloxanelastomere

#### Präparation der Elastomerproben:

##### Sandwich Verfahren:

Elastomerfilme für die Laserablation wurden im Sandwich Verfahren hergestellt. Der untere Glasobjektträger (76 x 26 mm, Roth), der als Probenenträger dient, wurde mit einem Ethylacetat getränktem Tuch abgewischt, mit Ethylacetat, Aceton und destilliertem Wasser gespült und im  $\text{N}_2$ -Strom getrocknet. Zur Aktivierung der Oberfläche wurde der gereinigte Objektträger 12 h in verd.  $\text{HCl}$  belassen, mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und im  $\text{N}_2$ -Strom getrocknet. Dann werden beide Längsseiten der Länge nach mit Tesafilm ( $d = 60\mu\text{m}$ ) abgeklebt, sodass der Tesafilm als Platzhalter dient. Der obere Glasobjektträger (Deckel) wird 2 h in verd.  $\text{NaOH}$  belassen, mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und im  $\text{N}_2$ -Strom getrocknet. Die Vinyl/Allyl-Komponente, die Hydrosilan Komponente des Elastomers und Toluol werden in ein 5 ml Schraubdeckelgläschen gegeben. Nach 12 h schütteln wird der Katalysator zugefügt und es wird weitere 2 min geschüttelt. Dann werden 80  $\mu\text{l}$  Mischung entnommen und auf den unteren Glasobjektträger mittig als Streifen aufgetragen. Um den Einschluss von Luftblasen zu vermeiden wird der obere Glasobjektträger (Deckel) mit der kurzen Seite in einem  $45^\circ$  Winkel an die kurze Seite des unteren Glasobjektträgers angelegt und langsam auf den unteren Glasobjektträger gelegt. Man lässt das Reaktionsgemisch im Sandwich bei RT fest werden (ca. 15-120 min) und belässt es dann 48 h bei  $65^\circ\text{C}$  im Trockenschrank. Dann wird der obere Glasobjektträger entfernt, man lässt die Elastomerschicht abkühlen, spült kurz mit Aceton und trocknet im  $\text{N}_2$ -Strom. Um den dünnen Elastomerfilm besser sichtbar zu machen, kann der Elastomervormischung  $\beta$ -Carotin beigemischt werden.

### Casting Verfahren:

Elastomerfilme für die Oberflächenmodifizierung, Bestimmung der Laserablations-schwellenenergie und DSC-Messungen wurden im Casting Verfahren hergestellt. Der Glasobjektträger (21 x 21 mm, Roth), der als Probenträger dient, wurde mit einem Ethylacetat getränktem Tuch abgewischt, mit Ethylacetat, Aceton und destilliertem Wasser gespült, im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet und in eine gläserne Petrischale gelegt. Die Vinyl/Allyl-Komponente, die Hydrosilan Komponente des Elastomers und Toluol werden in ein 5 ml Schraubdeckelgläschen gegeben und 12 h geschüttelt. Dann wird der Katalysator zugefügt und es wird weitere 2 min geschüttelt. Danach werden 80 µl Mischung entnommen und auf den Glasobjektträger mittig aufgetragen. Die Petrischale wird mit einem Glasdeckel verschlossen und 48 h bei 65°C im Trockenschrank belassen. Man lässt die Elastomerproben abkühlen, spült kurz mit Aceton und trocknet im N<sub>2</sub>-Strom.

### Spin coating Verfahren:

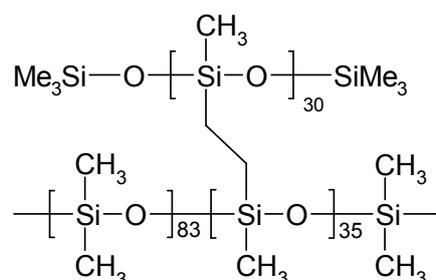
Elastomer Filme für die UV/Vis-Messungen wurden im Spin coating Verfahren (spin-coater: Modell WS-200-4NPP/RV, Laurell Technologies Cooperation, USA) hergestellt. Der UV-durchlässige Quarzglasobjektträger (21 x 21 mm, Roth), der als Probenträger diente, wurde mit einem Ethylacetat getränktem Tuch abgewischt, mit Ethylacetat, Aceton und destilliertem Wasser gespült, im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet und auf dem Drehteller des Spin coaters platziert. Dort wurde der Objektträger mittels Unterdruck festgehalten. Die Vinyl/Allyl-Komponente, die Hydrosilan Komponente des Elastomers und Toluol wurden in ein 5 ml Schraubdeckelgläschen gegeben und 12 h geschüttelt. Dann wurde der Katalysator zugefügt und es wurden weitere 2 min geschüttelt. Danach wurden 100 µl der Mischung auf die Mitte des im Spin coater befindlichen Objektträgers aufpipettiert. Direkt nach dem Aufbringen wurde der Drehteller in Rotation versetzt und für eine Zeitspanne von 15-35 min bei 550-1240 Umdrehungen pro Minute betrieben. Die beschichteten Quarzglasobjektträger wurden in einer Petrischale mit Glasdeckel 5 d bei 65°C im Trockenschrank belassen. Die Filmdicken der Elastomerfilme wurden von Andrés Lasagni (AK Mücklich, UdS) mittels Weißlichtinterferometrie bestimmt.

Elastomer	Reaktionszeit [min]	Spin [rpm]	Filmdicke [μm]
<b>6</b>	28	558	6,05 +/- 0,05
<b>7</b>	15	1243	6,44 +/- 0,07
<b>8</b>	35	593	2,87 +/- 0,80

### Molding Verfahren:

Keilförmige Elastomerproben für die Ellipsometriemessungen wurden im Molding Verfahren hergestellt. Als Form diente ein Block aus Polypropylen, in den mittels computerisierte numerische Steuerung (CNC) keilförmige Vertiefungen geätzt wurden. Siliziumwafer wurden passend zurechtgeschnitten und in die Vertiefungen gelegt. Die Vinyl/Allyl-Komponente, die Hydrosilan Komponente des Elastomers und Toluol wurden in ein 5 ml Schraubdeckelgläschen gegeben und 12 h geschüttelt. Dann wurde der Katalysator zugefügt und es wurde weitere 2 min geschüttelt. Danach wurden 3 ml der Mischung in die Vertiefungen der Polypropylenform pipettiert. Die befüllte Form wurde in einer Petrischale mit einem Glasdeckel platziert und 4 d bei 65°C im Trockenschrank belassen. Man ließ die Elastomerproben abkühlen und nahm sie aus der Form. Die keilförmigen Elastomerproben wurden 60 min in 60°C warmem Ethanol (99%) belassen, um das Elastomer von niedermolekularen Bestandteilen zu reinigen. Anschließend wurden die Proben aus dem Bad entnommen, mit Ethanol gespült, im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet und 2 d bei 65°C im Trockenschrank ausgeheizt. Für weitere Versuche wurde die glatte ebene Seite der keilförmigen Elastomerprobe verwendet, die Kontakt zum Siliziumwafer hatte.

### **Elastomer aus Polymethylvinylsiloxan und Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan, 5**



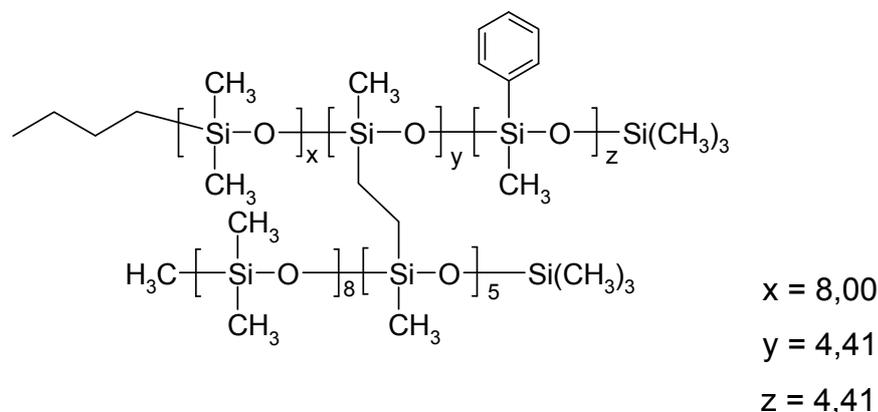
200,0 mg (2,182 mmol Vinylgruppen) Poly(methylvinyl)siloxan, Trimethylsilyl terminiert (**Fn**) und 490,0 mg (2,182 mmol (Si-H)-Gruppen) Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan, Dimethylhydrosilanyl terminiert (**An**) werden in 100 µl Toluol in einem 5 ml Schraubdeckelgläschen gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gut durchmischt. Dann wird eine Mischung von 20 µl Toluol und 10 µl ( $10^{-6}$  mol) Karstedt Katalysator-Lösung in Xylol zugegeben und das Reaktionsgemisch nochmals genau 1 min durchmischt. Mit der reaktiven Mischung wurden Proben mittels Spin coating, Casting und Sandwich Verfahren hergestellt, wie oben beschrieben. Man erhält **5** als einen farblosen klaren gummiartigen homogenen Feststoff hoher Elastizität.

Ausbeute: 0,690 g  
100% (bezogen auf theoretischen Umsatz von 100%)

IR:  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 2961.39 (m, C-H); 2906.42 (w, C-H); 2154.96 (w, Si-H);  
1407.67 (w, C=C-H); 1256.81 (s, C-H); 1137.33 (m, Si-O); 1008.75  
(s, Si-O); 909.90 (m, Si-CH=CH<sub>2</sub>); 785.04 (s); 699.90 (m, C=C)

T<sub>g</sub>: -100.2°C

**Elastomer aus Poly(methylphenylsiloxan-co-methylvinylsiloxan-co-dimethylsiloxan) und Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan, 6**



**6**

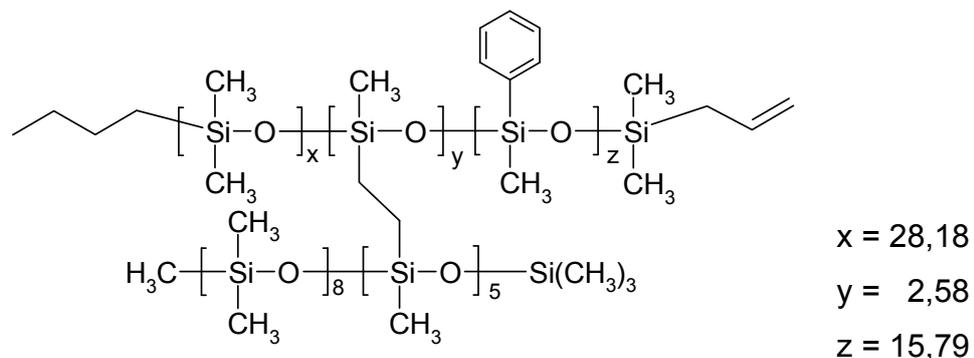
500,0 mg (1,296 mmol Vinylgruppen) Poly(methylphenylsiloxan-co-methylvinylsiloxan-co-dimethylsiloxan), Trimethylsilyl und n-Butyl terminiert **3** und 254,0 mg (1,296 mmol (Si-H)-Gruppen) Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan, Trimethylsilyl terminiert (**Bn**) werden in 100 µl Toluol in einem 5 ml Schraubdeckel-gläschen gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gut durchmischt. Dann wird eine Mischung von 12 µl Toluol und 3 µl ( $3 \cdot 10^{-7}$  mol) Karstedt Katalysator-Lösung in Xylol zugegeben und das Reaktionsgemisch nochmals genau 1 min durchmischt. Mit der reaktiven Mischung wurden Proben mittels Spin coating, Casting und Sandwich Verfahren hergestellt. Man erhält **6** als einen schwach gelblichen klaren gummiartigen homogenen Feststoff geringer Elastizität.

Ausbeute: 0,754 g  
100% (bezogen auf theoretischen Umsatz von 100%)

IR:  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3071.97$  (w,  $\text{C}_{\text{Aromat-H}}$ ); 3052.60 (w); 2960.28 (w, C-H); 2916.23 (w); 2363.06 (w, Si-H); 1593.45 (w,  $\text{C}_{\text{Aromat-H}}$ ); 1429.23 (w,  $\text{C}_{\text{Aromat-H}}$ ); 1407.51 (w,  $\text{C}_{\text{Aromat-H}}$ ); 1256.97 (s, C-H); 1122.87 (s, Si-O); 1009.38 (s, Si-O); 909.13 (w, Si-CH=CH<sub>2</sub>); 842.18 (m); 774.49 (s); 729.02 (s); 696.79 (s)

T<sub>g</sub>: -70.3°C

**Elastomer aus Poly(methylphenylsiloxan-co-methylvinylsiloxan-co-dimethylsiloxan) und Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan, 7**



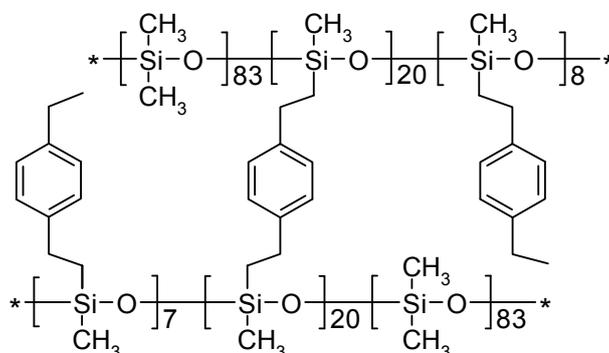
500,0 mg (0,390 mmol Vinyl/Allylgruppen) Poly(methylphenylsiloxan-co-methylvinylsiloxan-co-dimethylsiloxan), Allyldimethylsilyl und n-Butyl terminiert **4** und 76,4 mg (0,390 mmol (Si-H)-Gruppen) Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan, Trimethylsilyl terminiert (**Bn**) werden in 100 µl Toluol in einem 5 ml Schraubdeckelgläschen gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gut durchmischt. Dann wird eine Mischung von 12 µl Toluol und 3 µl ( $3 \cdot 10^{-7}$  mol) Karstedt Katalysator-Lösung in Xylol zugegeben und das Reaktionsgemisch nochmals genau 1 min durchmischt. Mit der reaktiven Mischung wurden Proben mittels Spin coating, Casting und Sandwich Verfahren hergestellt. Man erhält **7** als einen schwach gelblichen klaren gummiartigen homogenen Feststoff geringer Elastizität.

Ausbeute: 0,562 g  
100% (bezogen auf theoretischen Umsatz von 100%)

IR:  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3072.12$  (w,  $C_{\text{Aromat-H}}$ ); 3052.52 (w); 2961.29 (w, C-H); 2904.35 (w); 1592.79 (w,  $C_{\text{Aromat-H}}$ ); 1429.20 (w,  $C_{\text{Aromat-H}}$ ); 1409.84 (w,  $C_{\text{Aromat-H}}$ ); 1257.76 (s, C-H); 1123.40 (s, Si-O); 1008.18 (s, Si-O); 847.94 (m); 788.48 (s); 727.99 (s); 696.54 (s)

$T_g$ : -85.2°C

### Elastomer aus Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan und Divinylbenzol, **8**



500,0 mg (6,085 mmol Vinylgruppen) käufliche Divinylbenzol Mischung und 1366,0 mg (6,083 mmol (Si-H)-Gruppen) Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan, Dimethylhydrosilanyl terminiert (**An**) werden in ein 5 ml Schraubdeckelgläschen gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gut durchmischt. Dann wird eine Lösung von 0,50  $\mu\text{l}$  ( $5 \cdot 10^{-8}$  mol) Karstedt Katalysator-Lösung in Xylol in 100  $\mu\text{l}$  Toluol zugegeben und das Reaktionsgemisch nochmals genau 1 min durchmischt. Mit der reaktiven Mischung wurden Proben mittels spin coating, casting, molding und Sandwich Verfahren hergestellt, wie oben beschrieben. Man erhält **8** als einen farblosen klaren gummiartigen homogenen Feststoff mittlerer Elastizität.

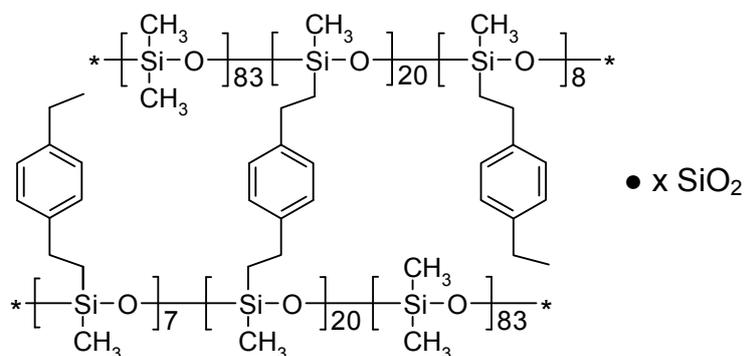
Ausbeute: 1,866 g  
100% (bezogen auf theoretischen Umsatz von 100%)

IR:  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3027.68$  (w,  $C_{\text{Aromat-H}}$ ); 2961.08 (w, C-H); 1599.75 (w,  $C_{\text{Aromat-H}}$ ); 1509.92 (w,  $C_{\text{Aromat-H}}$ ); 1407.43 (w,  $C_{\text{Aromat-H}}$ ); 1257.73 (s, C-H); 1081.59 (s, Si-O); 1009.78 (s, Si-O); 904.75 (m); 792.25 (s); 729.47 (m); 706.45 (m)

$T_g$ :  $-75.6^\circ\text{C}$

RI: n: 1,4630; k: 0,0019

### Elastomer aus Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan und Divinylbenzol mit Siliziumdioxidpartikeln, **8'**



**8'**

500,0 mg (6,085 mmol Vinylgruppen) käufliche Divinylbenzol Mischung und 1366,0 mg (6,085 mmol (Si-H)-Gruppen) Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan, Dimethylhydrosilanyl terminiert (**An**) werden in ein 5 ml Schraubdeckelgläschen gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gut durchmischt. Dann werden 38,8 mg Hexamethyldisilazan-modifizierte Siliziumdioxidpartikel (Gelest, max. Korngröße: 20 nm; effektive Oberfläche: 300 m<sup>2</sup>/g) beigemischt und die Suspension 3 h im Ultraschallbad bei RT belassen. Danach wird eine Lösung von 0,50 µl (5·10<sup>-8</sup> mol) Karstedt Katalysator-Lösung in Xylol in 100 µl Toluol zugegeben und das Reaktionsgemisch nochmals genau 1 min durchmischt. Mit der reaktiven Mischung wurden Proben mittels casting, molding und Sandwich Verfahren hergestellt, wie oben beschrieben. Nach ca. 15 min ist die Hydrosilylierungsreaktion weitestgehend abgeschlossen und man erhält **8** als einen farblosen, klaren, gummiartigen, homogenen Feststoff hoher Elastizität.

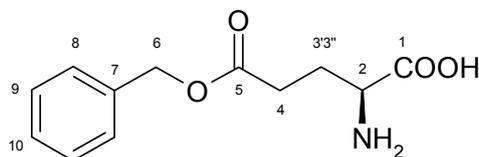
Ausbeute: 1,905 g  
100% (bezogen auf theoretischen Umsatz von 100%)

IR:  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3027.68$  (w, C<sub>Aromat</sub>-H); 2961.08 (w, C-H); 1599.75 (w, C<sub>Aromat</sub>-H); 1509.92 (w, C<sub>Aromat</sub>-H); 1407.43 (w, C<sub>Aromat</sub>-H); 1257.73 (s, C-H); 1081.59 (s, Si-O); 1009.78 (s, Si-O); 904.75 (m); 792.25 (s); 729.47 (m); 706.45 (m)

RI: n: 1,4621; k: 0,0042

### 7.3.4 N-Carboxyanhydride

#### L-Glutaminsäure-5-benzylester, **9**



**9**

2,041 ml konzentrierte Schwefelsäure wird unter Rühren und Eiskühlung in 20 ml Diethylether getropft. Anschließend wird 20 ml frisch destillierter Benzylalkohol (fraktioniert destillieren über Vigreux-Kolonnen bei 105°C und 0,5 mbar) zugegeben und der Ether bei 40°C fast vollständig abrotiert. Man lässt das Reaktionsgemisch unter Stickstoff fast vollständig abkühlen und gibt bei RT spatelweise 3,00 g (20,4 mmol) getrocknete L-Glutaminsäure (12 h bei  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar/50°C getrocknet) hinzu. Man wartet nach jeder Zugabe, bis sich das Gemisch aufklart. Es wird 20 h unter Stickstoff bei RT gerührt und dann 40 ml Ethanol und anschließend 17,55 ml (12,74 g; 126,2 mmol) Triethylamin unter heftigem Rühren zugegeben. Man belässt das Gemisch über Nacht im Kühlschrank, saugt dann den weiß glänzenden feinkristallinen Niederschlag unter schwach vermindertem Druck ab und wäscht den Filterkuchen mit 20 ml Diethylether. Das Rohprodukt wird bei  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar/RT getrocknet und aus einem Methanol/Wasser Gemisch im Verhältnis 1:1 umkristallisiert (ca. 50 ml; 97°C) und mit wenig Methanol gewaschen. Man erhält **9** als weiß glänzende Plättchen.

Anmerkung: Man erhält ein Gemisch aus Säure und Ester, wenn die Schwefelsäure schon etwas Feuchtigkeit gezogen hat.

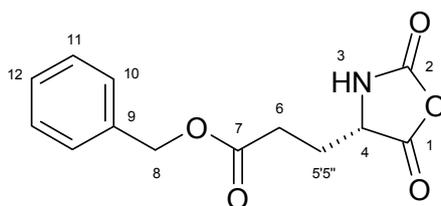
Ausbeute: 2,90 g (12.2 mmol)  
60 %

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  (DMSO- $d_6$ ) = 7.38-7.30 (m, 5H, 7,8,9,10); 5.08 (s, 2H, 6); 3.27 (t, 1H, 2,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz); 2.60-2.44 (m, 2H, 4); 2.01-1.94 (m, 1H, 3''); 1.90-1.82 (m, 1H, 3')

$^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta/\text{ppm}$  (DMSO- $d_6$ ) = 172.40 (1); 169.53 (5); 136.29 (7); 128.59 (9); 128.15 (10); 128.04 (8); 65.61 (6); 53.00 (2); 30.09 (4); 26.14 (3)

IR:  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 2969.24 (s, COOH); 2935.71 (s); 2866.14 (s); 1719.38 (s, CO-O); 1591.81 (s); 1524.96 (m); 1462.09 (s, CH<sub>2</sub>); 1419.30 (m, CO-O); 1388.29 (m, OH); 1359.55 (m); 1324.13 (m); 1282.74 (m); 1233.18 (m); 1178.31 (m, CO-O); 1091.96 (w); 1017.17 (m); 954.41 (w, H-C<sub>arom.</sub>); 929.75 (w); 910.29 (w); 869.83 (m); 781.01 (w); 750.87 (m); 741.62 (m); 706.58 (m); 683.59 (m)

### L-Glutaminsäure-5-benzylester-N-carboxyanhydrid, **10**



### **10**

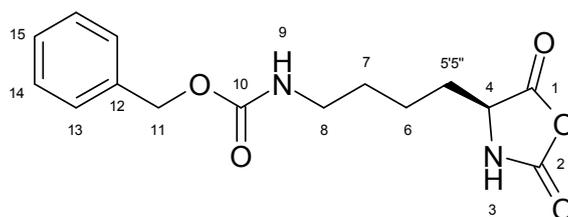
5,00 g (21,07 mmol) L-Glutaminsäure-5-benzylester **9** und 300 mg Aktivkohle werden in 50 ml absolutem Essigsäureethylester unter Stickstoff suspendiert. Man erwärmt auf 75°C und tropft innerhalb von 30 min eine Lösung von 2,09 g (7,03 mmol) Bis-(trichlormethyl)-carbonat/Triphosgen in 10 ml absolutem Essigsäureethylester hinzu. Man lässt weitere 4 h bei 75°C und vermindertem Druck (850 mbar) rühren, filtriert über 3 TL Celite® in einer Glasfritte und neutralisiert zügig mit eiskalter (!) wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung. Das Filtrat wird über wasserfreiem MgSO<sub>4</sub> getrocknet und bei 40°C bis auf ca. 15 ml eingengt. Die Lösung wird mit 80 ml Hexan versetzt, geschüttelt und bei -20°C im Kühlschrank belassen. Falls bis zum nächsten Tag kein Niederschlag entstanden ist, wird das Gemisch erneut kurz geschüttelt und einen weiteren Tag bei -20°C belassen. Dann werden die Kristalle abgesaugt, bei 1\*10<sup>-2</sup> mbar / RT getrocknet und nicht länger als 2 d unter Stickstoff aufbewahrt. Man erhält **2** als feine weiße Kristalle.

Ausbeute: 4,70 g (17,88 mmol)  
85 % (bezogen auf 100% des eingesetzten L-Glutaminsäure-5-benzylesters)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 7.38-7.33 (m, 5H, 10,11,12); 6.54 (bs, 1H, 3); 5.13 (s, 2H, 8); 4.37 (t, 1H, 4,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$  Hz); 2.59 (t, 2H, 6,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz); 2.30-2.23 (m, 1H, 5''); 2.14-2.07 (m, 1H, 5')

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 172.38 (1); 169.31 (7); 151.71 (2); 135.17 (9); 128.70 (11); 128.59 (12); 128.36 (10); 67.11 (8); 56.94 (4); 29.88 (6); 26.91 (5)

### **$N_\epsilon$ -Carbobenzyloxy-L-Lysin-N-carboxyanhydrid, 11**



### **11**

5,000 g (17,836 mmol) trockenes  $N_\epsilon$ -Carbobenzyloxy-L-Lysin/H-Lys(Z)-OH und 0,300 g Aktivkohle werden in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran unter kontinuierlichem Stickstoffstrom in einem 100 ml 2-Hals Kolben mit großer Rührmaus suspendiert. Man erwärmt die Lösung auf 65°C und tropft innerhalb von 30 min langsam unter heftigem Rühren eine Lösung von 1,764 g (5,945 mmol) Bis-(trichlormethyl)-carbonat/Triphosgen in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran hinzu. Man lässt weitere 4 h unter Rückfluss rühren. Falls das Reaktionsgemisch nicht klar wird, wird noch etwas Triphosgen-Lösung in Tetrahydrofuran zugefügt. Nach vollständigem Aufklaren des Gemisches filtriert man über 3 TL Celite® in einer Glasfritte, rotiert das LM fast vollständig ab, nimmt den Rückstand in Essigsäureethylester auf und schüttelt das Filtrat zügig mit frisch angesetzter eiskalter (!) gesättigter wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung zweimal aus. Zur besseren

Phasentrennung kann ein Glasstab in den Schütteltrichter gestellt werden. Die organische Phase wird über wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und bei  $40^\circ\text{C}$  zügig bis auf ca. 15 ml eingeeengt. Die Lösung wird mit 80 ml Pentan versetzt, geschüttelt und bei  $-20^\circ\text{C}$  im Kühlschrank belassen. Falls nach 12 h kein Niederschlag entstanden ist, wird das Gemisch erneut kurz geschüttelt und weitere 24 h bei  $-20^\circ\text{C}$  belassen. Dann werden die Kristalle abgesaugt, bei  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar / RT getrocknet und nicht länger als 2 d bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Stickstoff aufbewahrt. Man erhält **11** als feine weiße Kristalle.

Ausbeute: 3,280 g (10,709 mmol)  
60 % (bezogen auf eingesetztes  $N_\epsilon$ -Carbobenzyloxy-L-Lysin)

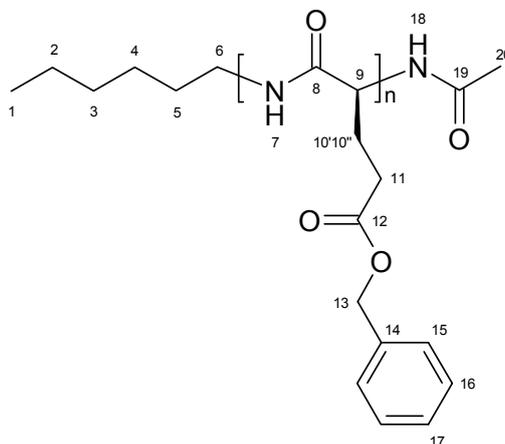
$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 7.36-7.32 (m, 5H, 13,14,15); 7.08 (bs, 1H, 3); 5.08 (s, 2H, 11); 4.98 (bs, 1H, 9); 4.24 (t, 1H, 4,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$  Hz); 3.22-3.14 (m, 2H, 8); 1.96-1.89 (m, 1H, 5''); 1.79-1.75 (m, 1H, 5'); 1.54-1.36 (m, 4H, 6,7)

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 169.87 (1); 156.87 (10); 152.47 (2); 136.33 (12); 128.54 (13); 128.19 (14); 127.99 (15); 66.88 (11); 57.42 (4); 40.07 (8); 30.79 (7); 29.10 (5); 21.27 (6)

IR:  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3336.09 (m, CO-NH); 3062.99 (w); 3031.49 (w); 2935.52 (w,  $\text{CH}_2$ ); 2865.01 (w); 1847.84 (m, CO-O-CO); 1803.80 (s); 1771.53 (s); 1745.57 (m); 1685.13 (s, CO-NH); 1526.93 (s, CO-NH); 1454.37 (m,  $\text{CH}_2$ ); 1369.55 (m); 1340.46 (m); 1316.26 (m); 1285.28 (m); 1245.91 (s, CO-O); 1136.42 (s, CO-O-CO); 1087.74 (m); 1056.53 (m); 1009.52 (m); 938.03 (s,  $\text{H-C}_{\text{arom.}}$ ); 920.58 (s); 841.59 (m); 798.30 (w); 779.38 (m); 746.82 (s,  $\text{H-C}_{\text{arom.}}$ ); 727.62 (m); 693.76 (s); 673.70 (m); 601.24 (s); 546.32 (m); 529.92 (m)

### 7.3.5 Homooligopeptide

#### L-Glutaminsäure-5-benzylester-oligopeptid, n-Hexyl und Methamid terminiert, 12



#### 12

3,000 g (11,407 mmol) frisch hergestelltes trockenes L-Glutaminsäure-5-benzylester-*N*-carboxyanhydrid **10** wird in 15 ml absolutem Dimethylformamid (crown cap) unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wird 0,115 g (0,151 ml; 1,141 mmol) frisch destilliertes n-Hexylamin über das Septum zugetropft und 3 d bei 35°C unter Stickstoff gerührt. Danach wird 0,175 g (0,162 ml; 1,711 mmol) Essigsäureanhydrid zugetropft und die Lösung unter Stickstoffatmosphäre für 10 min auf 50°C erwärmt. Die abgekühlte Lösung wird auf Diethylether gegeben, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und bei  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar/50°C getrocknet. Man erhält **12** als feine weiße Kristalle.

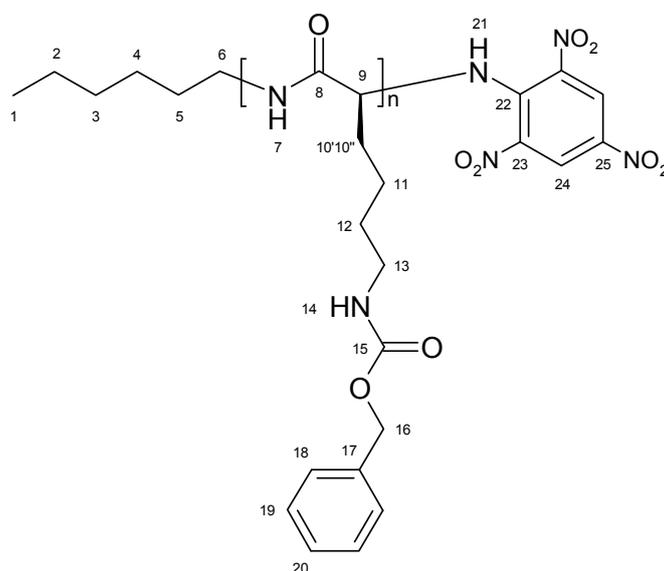
Ausbeute: 2,972 g  
92% (bezogen auf eingesetztes L-Glutaminsäure-5-benzylester-*N*-carboxyanhydrid)

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$ /ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) = 8.34 (bs, 1H, 7); 7.39-7.22 (m, 5H, 15,16,17); 6.15 (bs, 2H, 7,18); 5.03 (bs, 2H, 13); 4.35 (bt, 1H, 9,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz); 3.92 (bs, 2H, 6); 2.60 (bt, 2H, 11,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$  Hz); 2.29-2.10 (m, 7H, 5,10', 10'',20); 1.77 (bs, 4H, 3,4); 1.24 (bs, 2H, 2); 0.88 (bs, 3H, 1)

$^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta/\text{ppm}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 128.73; 128.47; 128.14

IR:  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3284.44 (m, N-H); 3033.12 (w); 2936.41 (w,  $\text{CH}_2$ ); 1728.9 (s, CO-O); 1692.75 (m); 1649.98 (s, CO-NH, Amid I,  $\alpha$ -Helix); 1621.08 (s, CO-NH, Amid I,  $\beta$ -Sheet); 1544.83 (m, CO-NH, Amid II,  $\alpha$ -Helix); 1516.28 (s, CO-NH, Amid II,  $\beta$ -Sheet); 1453.39 (m,  $\text{CH}_2$ ); 1386.55 (m); 1327.22 (m); 1158.44 (s, CO-O); 967.41 (m,  $\text{H-C}_{\text{arom.}}$ ); 737.21 (m); 694.59 (s); 605.88 (s)

### ***N*<sub>ε</sub>-Carbobenzyloxy-L-Lysin-oligopeptid, n-Hexyl und Picryl terminiert, 13**



### **13**

1,555 g (5,082 mmol) frisch hergestelltes trockenes *N*<sub>ε</sub>-Carbobenzyloxy-L-Lysin-*N*-carboxyanhydrid **11** wird in 25 ml absolutem Dimethylformamid (crown cap, Fluka) unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wird 0,051 g (0,067 ml; 0,508 mmol) frisch destilliertes n-Hexylamin über das Septum zugetropft und 4 d bei RT unter Stickstoff gerührt. Danach werden 0,298 ml (0,508 mmol) einer 5%-igen (w/v) wässrigen Lösung von Picrylsulfonsäure (TNBS) zugetropft und die Lösung unter Stickstoffatmosphäre für 10 min bei RT stark gerührt. Auf die orange-rote Lösung gibt man Diethylether und Wasser, rührt für 10 min und saugt den entstandenen

Niederschlag ab. Der Filterkuchen wird in gesättigter wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung suspendiert und 1 h gerührt. Danach wird die Suspension abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und bei 1\*10<sup>-2</sup> mbar/50°C getrocknet. Man erhält **13** als feine orange-rote Kristalle.

Ausbeute: 1,337 g  
76 % (bezogen auf eingesetztes N<sub>ε</sub>-Carbobenzyloxy-L-Lysin-N-Carboxyanhydrid)

<sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm (DMSO-d<sub>6</sub>) = 8.08-7.84 (bs, 2H, 24); 7.53-7.16 (m, 5H, 18,19,20); 6.83 (bs, 3H, 7,14,21); 4.97 (bs, 2H, 16); 4.19 (bs, 1H, 9); 3.99-3.61 (bm, 2H, 6); 3.33 (bs, 2H, 13); 2.94 (bs, 2H, 6); 1.84 (bs, 4H, 10',10'',12); 1.62 (bs, 2H, 11); 1.48 (bs, 2H, 5); 1.35 (bs, 4H, 3,4); 1.23 (bs, 2H, 2); 0.89 (bs, 3H, 1)

<sup>13</sup>C-NMR: δ/ppm (CDCl<sub>3</sub>) = 170.32 (8); 156.03 (15); 137.26 (17,22); 128.27 (18,19); 127.66 (20); 65.06 (9,16); 53.90 (9); 48.98 (6,13); 29.13 (3,4,5,10,12); 22.74 (2)

IR:  $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup> = 3283.00 (m, N-H); 3066.05 (w); 2929.39 (w, CH<sub>2</sub>); 2859.22 (w); 1687.36 (s, CO, Amid); 1627.93 (s, CO-NH, Amid I, β-Sheet); 1535.52 (s, CO-NH, Amid II, β-Sheet); 1454.33 (m, CH<sub>2</sub>); 1257.39 (s, CO-O); 1140.88 (m, CO-O); 1025.20 (m, C-O-C); 911.88 (w); 825.06 (w, H-C<sub>arom.</sub>); 776.65 (w); 735.59 (m); 694.72 (s); 580.42; 515.69; 506.59

## 8. Verzeichnis der Abkürzungen

Å	Ångström ( $10^{-10}$ m)
A	Amplitude
ABS	Absorptionseinheiten (UV/Vis-Spektroskopie)
Ac	Acetyl ( $C(O)CH_3$ )
AFM	Rasterkraftmikroskopie
<b>An</b>	Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan, Dimethylhydrosilanyl terminiert
APS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan
$\alpha_{eff}$	Laserablationskoeffizient /effektiver Absorptionskoeffizient
$\alpha_{lin}$	linearer Absorptionskoeffizient
bar	Druck
<b>Bn</b>	Poly[dimethyl-co-hydromethyl]siloxan, Trimethylsilyl terminiert
b	breites Signal (NMR-Spektroskopie)
c	Konzentration (in $mol \cdot l^{-1}$ oder $g \cdot l^{-1}$ )
cal	Kalorien
cp	Cyclopentadien
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
d	Tage
<i>d</i>	Schichtdicke/Durchstrahllänge (in cm) (UV/Vis-Spektroskopie)
D	Dalton ( $g \cdot mol^{-1}$ )
dd	Doppeldublett (NMR-Spektroskopie)
DMF	N,N'-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Wärmeflusskalorimetrie
<b>DVB</b>	Mischung von Divinylbenzolen und Ethylstyrolen
$\delta$	chemische Verschiebung (in ppm) (NMR-Spektroskopie)
Ø	Durchmesser
ESI	Electronspray-Ionization (Massenspektrometrie)
Et	Ethyl ( $C_2H_5$ )
eV	Elektronenvolt
<i>F</i>	Laserfluenz
$F_0$	Laserablationsschwelle

FITC	Fluorescein 5(6)-isothiocyanat
<b>Fn</b>	Poly[methylvinyl]siloxan, Trimethylsilyl terminiert
<i>g</i>	Gramm
Gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
<i>h</i>	Stunde
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatografie (high performance LC)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence (2D-NMR-Spektroskopie)
Hz	Hertz ( $s^{-1}$ )
<i>I</i>	Intensität des transmittierten Lichts
<i>I<sub>0</sub></i>	Intensität des einfallenden Lichts
IR	Infrarot-Spektroskopie
IR	Infrarotspektroskopie
J	Joule
k	Präfix "Kilo" ( $10^3$ )
K	Kelvin
<i>k</i>	Extinktionskoeffizient (Ellipsometrie)
$\kappa$	Spezifische Leitfähigkeit (in $\mu S \cdot cm^{-1}$ )
<i>l</i>	Liter ( $dm^3$ )
LIL	Laserinterferenzlithografie
LM	Lösemittel
Lys	L-Lysin
$\lambda$	Wellenlänge
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
m	mittelintensives Signal (IR-Spektroskopie)
m	Präfix "Milli" ( $10^{-3}$ )
M	Molar ( $mol \cdot l^{-1}$ )
<i>M</i>	Molekulargewicht, Formelgewicht (in $g \cdot mol^{-1}$ )
<i>M<sub>n</sub></i>	Zahlenmittel der Molmasse (in $g \cdot mol^{-1}$ )
<i>M<sub>w</sub></i>	Massenmittel der Molmasse (in $g \cdot mol^{-1}$ )
Me	Methyl ( $CH_3$ )
min	Minuten
mol	Mol

MS	Massenspektrometrie
$\mu$	Präfix "Mikro" ( $10^{-6}$ )
$n$	Oligomerisierungsgrad
$n$	Stoffmenge
$n$	Präfix "Nano" ( $10^{-9}$ )
N	Newton
$n$	Brechungsindex
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ )
NCA	<i>N</i> -Carboxyanhydrid
Nd:YAG Laser	Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet ( $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) Laser
NMR	Kernmagnetische Resonanz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (in $\text{cm}^{-1}$ ) (IR-Spektroskopie)
$P$	Periode des Zweistrahlinterferenzmusters
PDI	Polydispersität ( $M_w/M_n$ )
PDMS	Polydimethylsiloxan
PET	Polyethylenterephthalat
Ph	Phenyl ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )
$pH$	negativer dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration
PI	Polyimid
PP	Polypropylen
ppm	parts per million (NMR-Spektroskopie)
PS	Polystyrol
$R_a$	Rauhigkeit (arithmetisches Mittel)
RI	Brechungsindex-Detektor
RMS ( $R_q$ )	Rauhigkeit (quadratisches Mittel)
rpm	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur ( $25^\circ\text{C}$ )
$s$	Singulett (NMR-Spektroskopie)
$s$	Starkes Signal (IR-Spektroskopie)
$s$	Sekunde
S	Siemens
SAM	selbstorganisierte Monoschicht (self-assembled monolayer)
$t$	Zeit
$T_g$	Glastemperatur

THF	Tetrahydrofuran
TL	Mengenangabe in Teelöffel
TMS	Tetramethylsilan
TNBS	2,4,6-Trinitrobenzolsulfonsäure
$\theta$	Kontaktwinkel eines Wassertropfens
$\theta$	Winkel zwischen zwei Teilstrahlen
UV/Vis	Ultraviolett- und Visible-Spektroskopie
V	Volumen
v/v	Verhältnis Volumen zu Volumen
w	schwaches Signal (IR-Spektroskopie)
W	Watt
w/v	Verhältnis Gewicht zu Volumen
WLI	Weisslichtinterferometrie
x	Koordinate der x-Achse
${}^xJ_{A-B}$	Kopplungskonstante über x Bindungen zwischen den Kernen A und B (in Hertz)
y	Koordinate der y-Achse
z	Koordinate der z-Achse
z	Ladungszahl (Massenspektrometrie)
(Z)	Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] D. M. Balme, Aristotle, *Historia Animalium Vol. I, Books I-X*. Cambridge classical texts and commentaries, 38, 628, Cambridge Univ. Press, **2002**
- [2] K. Autumn, *Am. Sci.* 2006, 94, 124
- [3] K. Autumn, Y. A. Liang, S. T. Hsieh, W. Zesch, W. P. Chan, T. W. Kenny, R. Fearing, R. J. Full, *Nature* **2000**, 405, 681
- [4] E. Arzt, S. Gorb, R. Spolenak, *Proc. nat. Acad. Sci.* **2003**, 100, 19, 10603-6
- [5] W. R. Hansen, K. Autumn, *Proc. nat. Acad. Sci.* **2005**, 102, 385
- [6] P. F. A. Maderson, *Nature* **1964**, 203, 780-1
- [7] A. P. A. Russell, *J. Zool. Lond.* **1975**, 176, 437-76
- [8] A. Cartmill, *Functional Vertebrate Morphology*. Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts, USA **1985**
- [9] M. Scherge, S. N. Gorb, *Biological Micro- And Nanotribology: Nature's Solutions*. Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, Germany **2001**
- [10] K. Autumn, M. Sitti, R. Full, *Proc. nat. Acad. Sci.* 2002, 192252799
- [11] R. Spolenak, S. N. Gorb, E. Arzt, *Act. Biomat. I* **2005**, 5-13
- [12] R. Spolenak, S. N. Gorb, H. J. Gao, E. Arzt, *Proc. R. Soc. Series A: Math. Phys. & Eng. Sci.* **2005**, 461, 305
- [13] G. Huber, *Nanoscale adhesion of individual gecko spatulae explored by atomic force microscopy*. Bericht Nr. 183, Universität Stuttgart **2006**
- [14] S. N. Gorb, M. Varenberg, A. Peressadko, J. Tuma, *J. R. Soc. Interface* **2007**, 4, 271-5
- [15] G. Huber, H. Mantz, R. Spolenak, K. Mecke, K. Jacobs, S. N. Gorb, E. Arzt, *Proc. nat. Acad. Sci.* **2005**, 102, 45, 16293-6
- [16] A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov, S. Y. Shapoval, *Nat. Mat.* **2003**, 917, 461-3
- [17] L. Ge, S. Sethi, L. Ci, P. M. Ajayan, A. Dhinojwala, *Proc. nat. Acad. Sci.* **2007**, 104, 26, 10792-5
- [18] P. Plichta, DE-Pat. **2002**, DE10059625A1
- [19] L. Herczynska, J. Chojnowski, S. Boileau, *J. Polym. Sci. Part A* **1998**, 36, 137-45
- [20] B. Gerharz, T. Wagner, M. Ballauff, *Polymer* **1992**, 33, 16, 3531-5

- [21] A. Tomanek, *Silicones and Industry: A Compendium for practical use, instruction and reference*. Hanser Fachbuchverlag, München, Germany **1996**
- [22] M. Green, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1519-25
- [23] I. Ojima, M. Kumagai, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 359-72
- [24] J. R. Sargent, W. P. Weber, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2826-9
- [25] G. Jonas, R. Stadler, *Acta Polymer.* **1994**, *45*, 14-20
- [26] K. Itami, K. Mitsudo, A. Nishino, J. I. Yoshida, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2645
- [27] S. E. Denmark, Z. Wang, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1073
- [28] S. E. Denmark, Z. Wang, *Org. Synth.* **2005**, *81*, 54
- [29] B. Momper, T. Wagner, U. Maschke, M. Ballauff, E. W. Fischer, *Polym. Com.* **1990**, *31*, 186-9
- [30] J. Bauer, N. Hüsing, G. Kickelbick, *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 1539-51
- [31] T. Zundel, L. Lestel, S. Boileau, *Polym. Prepr.: Am. Chem. Soc., Polym Chem.* **1993**, *34*, *1*, 225-6
- [32] J. Bauer, N. Hüsing, G. Kickelbick, *Chem. Commun.* **2001**, 137-8
- [33] P. Cancouet, E. Daudet, G. Sauvet, *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, *38*, 826-36
- [34] M. Cazacu, A. Vlad, C. Racles, *Rev. Roum. Chim.* **2000**, *45*, *6*, 561-6
- [35] Q. J. Miao, Z. P. Fang, G. P. Cai, *Catal. Comm.* **2003**, *4*, 637-9
- [36] J. Albers, *Grundlagen integrierter Schaltungen: Bauelemente und Mikrostrukturierung*. Hanser Fachbuchverlag, München, Germany **2006**
- [37] Y. Lu, S. C. Chen, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2004**, *56*, 1621-33
- [38] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4974-84
- [39] X. Yu, D. Zhang, T. Li, L. Hao, X. Li, *Sensors and Actuators A* **2003**, *108*, 103-7
- [40] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 153
- [41] P. Lenz, C. M. Ajo-Franklin, S. G. Boxer, *Langmuir* **2004**, *20*, 11092-9
- [42] F. Burmeister, W. Badowsky, T. Braun, S. Wieprich, J. Boneberg, P. Leiderer, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *144-145*, 461-6
- [43] M. Lejeune, A. Valsesia, M. Kormunda, P. Colpo, F. Rossi, *Surf. Sci.* **2005**, *583*, *1*, 142-6
- [44] F. Katzenberg, *Surface & Coatings Technology* **2005**, *200*, 1097-100
- [45] C. Satriano, C. E. Conte, G. Marletta, *Langmuir* **2001**, *17*, 2243-50

- [46] J. A. Alaerts, V. M. de Cupere, S. Moser, P. V. B. de Aguiar, P. G. Rouxhet, *Biomaterials* **2001**, *22*, 1635-42
- [47] D. B. Wolfe, J. B. Ashcom, J. C. Hwang, C. B. Schaffer, E. Mazur, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 62-5
- [48] W. Kesting, T. Bahnert, D. Knittel, E. Schollmeyer, *Angew. Makromol. Chem.* **1993**, *212*, 129-46
- [49] V. M. Graubner, R. Jordan, O. Nuyken, T. Lippert, M. Hauer, B. Schnyder, A. Wokaun, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *197-198*, 786-90
- [50] Z. Liu, X. K. Meng, T. Recktenwald, F. Mücklich, *Mater. Sci. Eng. A* **2003**, *342*, 101-3
- [51] C. Daniel, F. Mücklich, Z. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *208-9*, 317-21
- [52] F. Yu, F. Mücklich, P. Li, H. Shen, S. Mathur, C. M. Lehr, U. Bakowsky, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1160-7
- [53] T. Lippert, J. T. Dickinson, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 453-85
- [54] W. Kesting, D. Knittel, T. Bahnert, E. Schollmeyer, *Appl. Surf. Sci.* **1992**, *54*, 330
- [55] T. Lippert, J. T. Dickinson, S. C. Langford, H. Furutani, H. Fukumura, H. Masuhara, T. Kunz, A. Wokaun, *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *127-129*, 117-21
- [56] H. Fujiwara, T. Hayashi, H. Fukumura, H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2451
- [57] J. Wei, N. Hoogen, T. Lippert, O. Nuyken, A. Wokaun, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1267
- [58] J. D. Coyle, *Introduction to Organic Photochemistry*. Wiley, Hoboken, New Jersey, USA **1991**
- [59] F. Yu, P. Li, H. Shen, S. Mathur, C. M. Lehr, U. Bakowsky, F. Mücklich, *Biomaterials* **2005**, *26*, 2307-12
- [60] W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.* **1947**, *1*, 513
- [61] L. Netzer, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 674
- [62] B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, S. Onclin, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6438-62
- [63] A. Ulman, *Organised Molecular Assemblies in the solid state, Chapter 1: Self-assembly of surfactant molecules on solid surfaces*. 1-38, Wiley, Hoboken, New Jersey, USA **1999**
- [64] H. O. Finkela, L. R. Robinson, A. Blackburn, B. Richter, D. Allara, T. Brigh, *Langmuir* **1986**, *2*, 239

- [65] K. Kato, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 209-59
- [66] J. K. Whitesell, H. K. Chang, *Science* **1993**, *261*, 73-6
- [67] E. P. Enriquez, K.H. Gray, V. F. Guarisco, R. W. Linton, K. D. Mar, E. T. Samulski, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, *10*, 2775
- [68] E. P. Enriquez, E.T. Samulski, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *255*, 423
- [69] H. Block, *Poly( $\gamma$ -Benzyl-L-Glutamate) and other Glutamic Acid Containing Polymers*, Gordon and Breach Publishers, New York, USA, **1983**
- [70] C. G. Worly, E. P. Enriquez, E. T. Samulski, *Surf. Interface. Anal.* **1996**, *24*, 59
- [71] J. K. Kittredge, M. A. Minton, M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Helvetica Chimica Acta* **2002**, *85*, 788-98
- [72] R. H. Wieringa, E. A. Siesling, P. F. M. Geurts, P. J. Werkman, E. J. Vorenkamp V. Erb, M. Stamm, A. J. Schouten, *Langmuir* **2001**, *17*, 6477-84
- [73] D. Eon, L. de Poucques, M. C. Peignon, C. Cardinaud, G. Turban, A. Tserepi, G. Cordoyiannis, E. S. Valamontes, I. Raptis, E. Gogolides, *Microel. Eng.* **2002**, *61-62*, 901-6
- [74] C. A. Malpass, K. W. Millsap, H. Sidhu, L. B. Gower, *Appl. Biomater.* **2002**, *63*, 822-9
- [75] E. P. Plueddemann, *Silane Coupling agents*. Plenum Press, New York, USA **1982**
- [76] H.R. Kricheldorf,  *$\alpha$ -Amino Acid N-Carboxyanhydrides and Related Heterocycles*. Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, Germany **1987**
- [77] D. Xiao, H. Zhang, M. Wirth, *Langmuir* **2002**, *18*, 9971-6
- [78] F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, *Polymer Surfaces*. Wiley, Hoboken, New Jersey, USA **1994**
- [79] C. M. Chan, T. M. Ko, H. Hiraoka, *Surf. Sci. Reports* **1996**, *24*, 1-54
- [80] R. L. Williams, D. J. Wilson, N. P. Rhodes, *Biomaterials* **2004**, *25*, 4659-73
- [81] J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. K. Wu, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, *Electrophoresis* **2000**, *21*, 27-40
- [82] M. Kunaver, M. Mozetic, M. Klanjsek-Gunde, *Thin Solid Films* **2004**, *459*, 1-2, 115-7
- [83] G. H. Meeten, *Meas. Sci. Technol.* **1997**, *8*, 728-3
- [84] H. B. Yuen, M. A. Wistey, S. R. Bank, H. Bae, J. S. Harris, *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectronics and Nanometer Structures* **2005**, *23*, 3, 1328-32

- [85] S. V. Bereznoj, C. B. Shin, U. Buddemeier, I. Kaganovitch, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 6, 800-2
- [86] N. Balachander, C. N. Sukenik, *Langmuir* **1990**, *6*, 1621
- [87] H. Ishida, S. Naviroj, S. T. Tripathy, J. J. Fitzgerald, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1982**, *20*, 701
- [88] F. J. Boerio, L. Armogan, S. Y. Cheng, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *73*, 416
- [89] K. Bierbaum, M. Kinzler, C. Wöll, M. Grunze, G. Hähner, S. Heid, F. Effenberger, *Langmuir* **1995**, *11*, 512
- [90] K. G. Mann, W. W. Fish, *Meth. Enzymol.* **1972**, *26*, 28
- [91] J. H. Moon, J. W. Shin, S. Y. Kim, J. W. Park, *Langmuir* **1994**, *10*, 153
- [92] C. Deka, B. E. Lehnert, N. M. Lehnert, G. M. Jones, L. A. Sklar, J. A. Steinkamp, *Cytometry* **1996**, *25*, 3, 271-9
- [93] T. J. Deming, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, *54*, 1145-55
- [94] R. Fuchs, *Chem. Ber.* **1922**, *55*, 2943
- [95] A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3213
- [96] W. H. Daly, D. Poché, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 46, 5859-62
- [97] I. Dimitrov, H. Schlaad, *Chem. Commun.* **2003**, 2944-5
- [98] D. Poché, M. Moore, J. Bowles, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 843-54
- [99] F. Cornille, M. Lebon, EP-Pat. **2002**, EP1262480
- [100] D. Leibfritz, R. M. Brunne, T. Weihrauch, J. Stelten, E. T. K. Haupt, W. D. Stohrer, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 1017-27
- [101] T. J. Deming, *J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 3011-18
- [102] S. A. Curtin, T. J. Deming, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7427-8
- [103] F. Wessely, *Z. Physiol. Chem.* **1925**, *146*, 72
- [104] S. G. Waley, J. Watson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1949**, *199*, 499
- [105] R. B. Freedman, G. K. Radda, *Biochem. J.* **1968**, *108*, 383-91
- [106] M. Yu, A. P. Nowak, T. J. Deming, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12210-1
- [107] S. J. Prestrelski, N. Tedeschi, T. Arakawa, J. F. Carpenter, *Biophysical Journal* **1993**, *65*, 661-71
- [108] W. Vayaboury, O. Giani, H. Cottet, A. Deratani, F. Schue, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1221-4
- [109] T. Miyazawa, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 712

## **Danksagung**

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Gerhard Wenz, danke ich für die interessante Themenstellung, für die fachlichen Anregungen, für sein stetiges Interesse, seine Diskussionsbereitschaft und die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Frau Prof. Dr. Karin Jacobs (Experimentalphysik, UdS, Saarbrücken) möchte ich für die sehr nette Zusammenarbeit und für die Bereitstellung des Rasterkraftmikroskops, des Ellipsometers, der Kontaktwinkel-Messapparatur, des Spin-Coaters und des anfänglich zur Verfügung gestellten Plasma cleaners bedanken.

Herrn Prof. Dr. Frank Mücklich (Funktionswerkstoffe, UdS, Saarbrücken) möchte ich für die nette Zusammenarbeit, die Bereitstellung des Lasers und des Weisslichtinterferometers bedanken.

Mein Dank gilt hier auch Prof. Dr. Elmar Heinzle (technische Biochemie, UdS, Saarbrücken) für die Möglichkeit der Durchführung von Fluoreszenzmessungen in seinem Arbeitskreis.

Bei Fayou Yu und Andrés Lasagni (ehemals AK Mücklich) möchte ich mich für die Durchführung der Laserexperimente, die Messungen am Weisslichtinterferometer, für das Interesse und die Diskussionsbereitschaft während unserer Kooperation bedanken.

Hendrik Hähl, Anthony Quinn, Daniel Podzimek, Oliver Bäumchen und Hubert Mantz (aktuell und ehemals AK Jacobs) danke ich besonders für die unzähligen AFM- und Ellipsometrie-Messungen und die stete Diskussionsbereitschaft.

Ein besonderer Dank gilt auch Rahul Desphande (ehemals AK Heinzle) für die Hilfe bei der Durchführung der Fluoreszenzmessungen.

Bei Lewe Meichsner (ehemals AK Clasen) möchte ich mich für die Aufnahme der REM-Bilder bedanken.

Bei Nico Bordeanu möchte ich mich für die DSC-Messungen, das Interesse an meiner Arbeit, die stete Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Tipps bedanken.

Hans-Werner Adolph und Thomas Jung gilt mein Dank für die Unterstützung bei der Durchführung der UV/Vis-Messungen.

Stefan Große und Jutta Ganz danke ich für die Durchführung der GPC-Messungen.

Stefan Große und Joseph Zapp möchte ich für die schnelle und unkomplizierte Messung der NMR-Spektren danken.

Mathias Großer danke ich für die ESI-Massenspektren.

Manuel Keil und Thomas Albusat danke ich für die präparative Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt auch Joachim Kriesamer und Thomas Scherer für die professionelle technische Unterstützung, sowie die Konstruktion und Reparatur diverser Geräte.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Wenz: Annegret Engelke, Axel Müller, Carolin Thiele, Christian Straßnig, Christoph Michel, Gerti Radünz, Irina Grasmück, Jutta Ganz, Katrin Ohliger, Mathias Großer, Nadine Koch, Nico Bordeanu, Patrick Jost, Philipp Wimmer, Ronny Heisel, Sabine Caspar-Klär, Sandra Jost, Sang Doo Kim, Stefan Große, Sylvia Riedel, Thomas Albusat, Thomas Jung, Thomas Stöhr, Tobias Bernard, danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Besonders danke ich Axel Müller für seine hilfreiche Unterstützung während meiner gesamten Doktorandenzeit und darüber hinaus, für die sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit und die Korrekturen.

Ein ganz spezieller Dank gilt meiner gesamten Familie, insbesondere meinen Eltern und meinem Bruder, für die liebevolle Unterstützung und ihrem Interesse an meiner Arbeit.